

QUANTITATIVE DYNAMISCHE KRAFT- UND DISSIPATIONSMIKROSKOPIE AUF MOLEKULARER SKALA

INAUGURALDISSERTATION

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

VON
OLIVER PFEIFFER
AUS BASEL(BS)



BASEL, 2004

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

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

Basel, den 8. Juni 2004

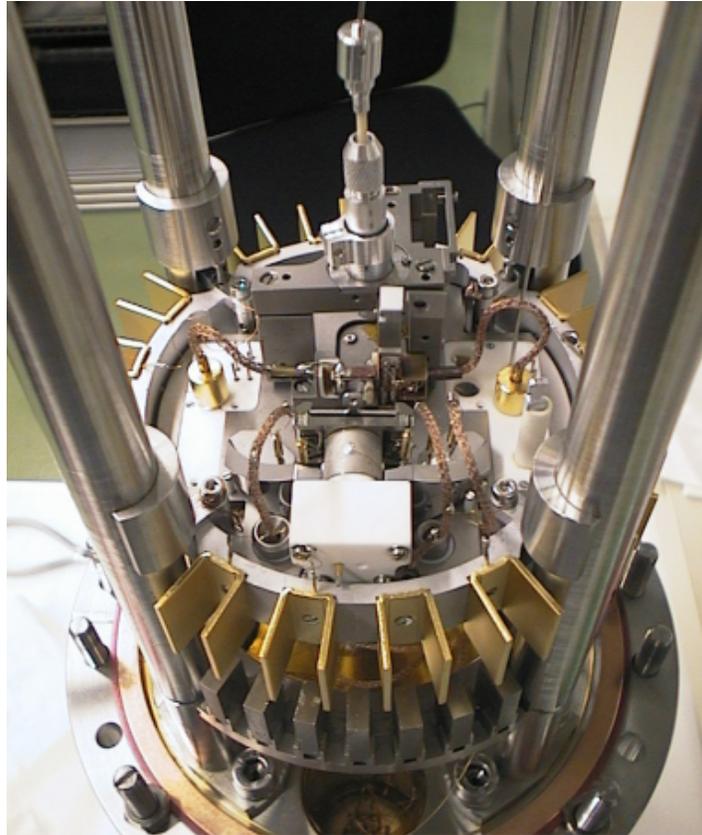
Prof. Dr. M. Tanner, Dekan

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung in die Rasterkraftmikroskopie	7
1.1	Einleitung	8
1.1.1	Die Entwicklung des Rasterkraftmikroskops	8
1.2	Einführung in das Kraftmikroskop	8
1.2.1	Rastersondenmikroskopie im Allgemeinen	8
1.2.2	Auflösung der Rastersondenmikroskope	9
1.2.3	Das Rastertunnelmikroskop	9
1.2.4	Die Betriebsmodi des Tunnelmikroskops	10
1.2.5	Das Rasterkraftmikroskop	10
1.2.6	Anforderungen an den Kraftsensor	10
1.2.7	Betriebsmodi des Kraftmikroskops: Statischer und dynamischer Modus	11
1.2.8	Kraftmikroskopie an Luft	13
1.2.9	Probleme des Kraftmikroskops gegenüber dem Tunnelmikroskop	13
1.2.10	Stabilitätskriterien der Kraftmikroskopie	14
1.2.11	Das benutzte System: Vakuumkammer, Detektion der Leververbiegung und Elektronik	14
1.2.12	Die Betriebsmodi des Nichtkontakt-AFM	16
2	Theorie	19
2.1	Wechselwirkungskräfte	20
2.1.1	Elektrostatische, kapazitive Kräfte	20
2.1.2	Elektrostatische Bild-Ladungen	21
2.1.3	Van der Waals-Kraft	21
2.1.4	Kurzreichweitige Kräfte	22
2.2	Energie-Dissipation im Nichtkontakt-AFM	23
2.2.1	Dämpfung des freien Cantilevers	23
2.2.2	Dämpfung in Probennähe	24
2.2.3	Scheinbare Dissipation	24
2.2.4	Dissipation von Hysterese-Prozessen	24
2.2.5	Geschwindigkeitsabhängige Dissipation	24
2.3	Frequenzverschiebung	25
2.3.1	Frequenzverschiebung aufgrund einer konservativen Kraft mit konstanten Kraft-Gradienten	25
2.3.2	Frequenzverschiebung aufgrund einer beliebigen konservativen Kraft	26
2.3.3	Näherung für grosse Amplituden	27
2.4	Dämpfung und dissipative Prozesse	28
2.4.1	Lösung der gesamten, phasenabhängigen Bewegungsgleichung	28
2.4.2	Verhalten bei Resonanz	28

2.4.3	Einführen verkürzter Schreibweisen	29
2.4.4	Phasenabhängigkeit	29
2.5	Frequenzverschiebung für verschiedene Spitzen-Proben Kräfte	29
2.5.1	Frequenzverschiebung für die van der Waals Kraft	30
2.5.2	Frequenzverschiebung für elektrostatische Kräfte	30
2.5.3	Frequenzverschiebung für das Morse-Potential	30
2.6	Dissipative Kräfte	31
2.6.1	Mechanische Deformation der Probe aufgrund der vdW-Wechselwirkung	31
2.6.2	Joulesche Dissipation	32
2.7	Inversionsverfahren für Frequenz-Distanz-Kurven	33
2.7.1	Separationsverfahren	33
2.7.2	Iterative, numerische Inversion	34
2.7.3	Direkte numerische Inversionsmethode	34
3	Experimente	39
3.1	Vergleich der Inversionsmethoden	40
3.1.1	Probleme der Inversionsmethoden	40
3.1.2	Vergleich der Inversionsmethoden an gemessenen Frequenz-Distanz-Kurven	46
3.2	Phasenvariationsexperimente	48
3.2.1	Einführung in das Phasenvariationsexperiment	48
3.2.2	Phasenvariationsexperimente auf Cu(100)	49
3.2.3	Distanzabhängigkeit der Frequenzverschiebung und des effektiven Q -Werts	51
3.2.4	Amplitudenabhängigkeit der effektiven Güte Q_{eff}	53
3.2.5	Abhängigkeit der Dissipation von der Spitzengeometrie	53
3.2.6	Phasenvariationsexperimente: Zusammenfassung	55
3.3	Dämpfungsregelung als Alternative?	55
3.4	Messungen auf einem Alkali-Halogenid Mischkristall	59
3.4.1	Probenpräparation	59
3.4.2	Ergebnisse	59
3.5	Dynamische nc-AFM Messungen organischer Moleküle	63
3.5.1	Einleitung	63
3.5.2	Die verwendeten organischen Moleküle	63
3.5.3	Organische Moleküle auf Metallen	65
3.5.4	Organische Moleküle auf Isolatoren	67
3.5.5	Diskussion der bisherigen Resultate	69
3.5.6	SubPc auf strukturiertem KBr(100)	71
3.6	Torsionsexperimente	76
3.6.1	Einführung	76

3.6.2	Versuchsaufbau: Detektion und Anregung der torsionalen Schwingung	76
3.6.3	Laterale Kräfte an einer Stufe	77
3.6.4	Kontakt-Bildung	79
3.6.5	Torsionale Messungen an Molekülen	81
3.6.6	Zusammenfassung	83
4	Zusammenfassung und Ausblick	85
4.1	Zusammenfassung und Ausblick	86
	Literaturverzeichnis	89
	Publikationsverzeichnis	95
	Publikationen	95
	Vorträge	95
	Poster	95
	Abbildungsverzeichnis	97
	Danksagung	101
	Curriculum Vitae	103



Einführung in die Rasterkraftmikroskopie

Die Maschine wird alles tun können, sie wird alle Probleme, die man ihr stellt, lösen können, aber sie wird niemals ein Problem zu stellen vermögen.

A. Einstein

Dieses Kapitel gibt eine kurze Einführung in die Rastersondenmikroskopie. Besonderes Gewicht wird dabei auf die dynamische Nichtkontakt-Rasterkraftmikroskopie gelegt. Diesen Betriebsmodus des Kraftmikroskops habe ich für fast alle in dieser Arbeit gezeigten Messungen verwendet.

In diesem Kapitel wird auch auf die Schwierigkeiten der Kraftmikroskopie im Gegensatz zur Tunnelmikroskopie eingegangen, da sie bei den Messungen auf molekularen Filmen von Bedeutung sind. Das Kapitel endet mit einer kurzen Übersicht über die benutzten Geräte und die Elektronik.

1.1. Einleitung

1.1.1. Die Entwicklung des Rasterkraftmikroskops

Die Geschichte der Rastersondenmikroskopie begann im Jahre 1981, in welchem Binnig und Rohrer [1] das Rastertunnelmikroskop (STM)¹ erfanden. Mit diesem Instrument war es zum ersten Mal möglich, einzelne Atome von elektrisch leitenden, glatten Oberflächen im direkten, realen Raum zu messen. Binnig *et al.* [2] gelang es im darauffolgenden Jahr, die atomare Struktur der faszinierenden Si(111)-(7x7) Rekonstruktion abzubilden, welche bis dahin eines der grössten Rätsel der Oberflächen-Forschung darstellte. Mit diesem Erfolg fand das Tunnelmikroskop rasch Anerkennung, worauf die Erfinder G. Binnig und H. Rohrer 1986 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet wurden [3]. In den darauf folgenden Jahren wurden viele faszinierende STM-Bilder aus der Welt der Atome mittels Messungen auf Metall- und Halbleiter-Oberflächen vorgestellt.

Es gab aber einige Probleme mit dem Tunnelmikroskop. Zum Ersten ist das Tunnelmikroskop, welches den Tunnelstrom zwischen einer metallischen Spitze und der Probe misst, auf elektrisch leitende Proben angewiesen. Zudem können die meisten Leiter, mit Ausnahme von einigen speziellen Materialien wie hoch-orientierter pyrolytischer Graphit (HOPG), nicht unter Raumbedingung gemessen werden. Da sich die Oberfläche unter Raumbedingung durch Adsorption und Desorption ständig ändert, müssen die Experimente im UHV² durchgeführt werden, wo die Proben sauber und definiert gehalten werden können.

In Tunnelndistanz zeigte sich bald ein weiteres Problem; es wirkten erhebliche atomare Kräfte zwischen Spitze und Probe [4, 5]. Es wurde bald darüber spekuliert, ob diese Kräfte für ein allfälliges Rasterkraftmikroskop (AFM)³ genutzt werden könnten und ob damit sogar atomare Auflösung möglich sein sollte. Dies war der Grundgedanke, mit welchem Binnig 1986 das Rasterkraftmikroskop erfand [6] und mit Hilfe von Quate und Gerber [7] einen funktionierenden Prototypen präsentierte. Während das STM auf leitende Proben beschränkt ist, kann das AFM nahezu jede ebene Oberfläche abbilden.

Herz des Rasterkraftmikroskops bildet eine feine Spitze, welche an einem mikroskopisch kleinen Federbalken⁴ angebracht ist. Die Verbiegung des Balkens im Nanometerbereich aufgrund von Kräften zwischen der Spitze und der zu untersuchenden Probe wurde zu Beginn mit Hilfe einer STM-Spitze detektiert. Auf diese Weise gelang es, im sogenannten *Kontakt-Modus* zum ersten Mal atomare Periodizitäten auf Graphit zu messen [8]. Die relativ grossen Auflagekräfte im Kontakt-Modus aufgrund von Kapillarkräften

verunmöglichten jedoch lange das Abbilden von Defekten auf atomarer Skala. Es dauerte 5 Jahre, bis zum ersten mal „wahr“⁵ atomare Auflösung auf inerten Oberflächen demonstriert werden konnte [9, 10] und die Vorhersage, dass atomare Auflösung auch mit dem AFM möglich ist, bewiesen werden konnte.

Die erste atomare Auflösung auf einer reaktiven Oberfläche gelang erst rund ein Jahrzehnt nach der Erfindung des AFMs: Der neu entwickelte dynamische Betriebsmodus [11], auch *Nichtkontakt-Modus* genannt, machte es möglich, die eindruckliche Si(111)-(7x7) Oberflächen-Rekonstruktion abzubilden [12]. Dieser Nichtkontakt-Modus wird in meiner Arbeit einerseits als Standard-Betriebsmodus für Messungen dienen, andererseits werden einige interessante Aspekte dieses Nichtkontakt-Modus untersucht. Diese Untersuchung beinhaltet die Umrechnung der in diesem dynamischen Modus gemessenen Werte (z.B. die Frequenzverschiebung) in physikalisch interessante Grössen (Kräfte, Dissipation) sowie die Untersuchung von Resonanzkurven des schwingenden Cantilevers. Schliesslich wird ein weiterer Betriebsmodus des dynamischen AFMs eingeführt, welcher als *lateraler Nichtkontakt-Modus* umschrieben werden kann.

1.2. Einführung in das Kraftmikroskop

Wie soeben im historischen Überblick beschrieben, hat sich das Rasterkraftmikroskop aus dem Tunnelmikroskop entwickelt. Deshalb wird hier zuerst kurz das Prinzip des STM erklärt und all seine Gemeinsamkeiten mit dem Rasterkraftmikroskop (AFM) erläutert. Danach werden die zusätzlichen Möglichkeiten und Probleme des Kraftmikroskops geschildert.

1.2.1. Rastersondenmikroskopie im Allgemeinen

Die Entwicklung der Familie der Rastersondenmikroskope ist den grossen Fortschritten in der Mikro-/Halbleitertechnologie zu verdanken. Die bisherige Physik der kondensierten Materie beschäftigte sich vor allem mit den periodischen Strukturen der Oberflächen und Festkörper. Durch die ständige Miniaturisierung in der Halbleitertechnologie wurden Inhomogenitäten der Oberflächen (Fehlstellen, Verschmutzungen,...) jedoch immer wichtiger [13]. Eine viel versprechende Lösung, solche Inhomogenitäten genauer zu untersuchen, bot der Tunneleffekt; dieser bot Hand zur Entwicklung des ersten Typs der Rastersondenmikroskope, dem Rastertunnelmikroskop.

⁵ Unter „wahr“ atomarer Auflösung verstehen wir Bilder, welche nicht durch Effekte von Mehrfach-Spitzen gemittelt sind.

¹ engl. Abk. für Scanning Tunneling Microscope

² Abk. für Ultrahoch-Vakuum

³ engl. Abk. für Atomic Force Microscope

⁴ engl. „Cantilever“

1.2.2. Auflösung der Rastersondenmikroskope

Die Auflösung f von Sondenmikroskopen ist hauptsächlich durch die effektive Sondengröße R , die Distanz zur Probe z und die Zerfallskonstante der Wechselwirkung gegeben [13]. Im relevanten Distanzbereich kann der Zerfall oft exponentiell approximiert werden $WW(z) \propto \exp(-z/l)$, wobei l die effektive Zerfallslänge bezeichnet. Die Auflösung kann approximiert werden durch $f = E\sqrt{(r+z)l}$, wobei E in der Größenordnung von 1 liegt (z.B. $E \cong 3$ für eine sphärische STM-Spitze mit dem Radius R) [13]. Atomare Auflösung benötigt deshalb Zerfallslängen, Sondengrößen und Abstände von atomarer Dimension.

Ein Definitions-Problem der Rastersondenmikroskopie ist das Konzept des elektrischen oder mechanischen Kontakts. Der mechanische Kontakt, also das Berühren der Probe mit der Mess-Spitze, ist schwer zu definieren. Dieses Problem schließt auch das Problem zur Bestimmung des Nullpunktes der Spitzen-Proben-Distanz ein, welches vielfältige Probleme in der Analyse der Messdaten mit sich bringt. Durch diese Probleme ist auch der Begriff der „Topographie“ auf der Nanometerskala nicht genau definiert. Trotzdem wird der Begriff der Topographie in der Sondenmikroskopie immer verwendet; er ist jedoch mit Vorsicht zu interpretieren.

1.2.3. Das Rastertunnelmikroskop

Wie oben erwähnt, ist das Tunnelmikroskop der erste Typ einer ganzen Familie von Rastersondenmikroskopen.

Das STM basiert auf dem Überlappen von leeren und gefüllten Elektronenzuständen einer leitenden Spitze und einer leitenden Probe. Dies führt zu einem Tunnelstrom, wenn eine elektrische Spannung⁶ angelegt wird. Damit der Tunnelstrom fließen kann, muss der Abstand zwischen Spitze und Probe genügend klein sein; typischerweise einige Ångström.

Die Wechselwirkung, und so auch der Tunnelstrom, hängt exponentiell vom Abstand z zwischen Spitze und Probe ab. Ist die an die Probe angelegte Vorspannung U_{Bias} klein gegenüber der Austrittsarbeit Φ , dann wird die Tunnelbarriere nahezu rechteckig mit der Breite z und der Höhe Φ . Der Tunnelstrom ist in diesem Falle gegeben durch

$$I_t = I_0 e^{-2\kappa z}, \quad (1.1)$$

wobei I_0 eine Funktion der angelegten Spannung und der Zustandsdichte in Spitze und Probe ist. κ ist gegeben durch die Elektronenmasse m_e , die Planckschen Konstante \hbar und die effektive Austrittsarbeit Φ_{eff} :

$$\kappa = 1/\hbar \cdot \sqrt{2m_e \Phi_{\text{eff}}}.$$

⁶ Diese an die Probe angelegte Spannung wird auch Bias- oder Vor-Spannung genannt.

Φ_{eff} ist der Mittelwert der Austrittsarbeit von Spitze und Probe. Für Metalle liegt die Austrittsarbeit Φ im Bereich von 4 bis 6 eV. Dadurch ergibt sich für $\kappa \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$ und für die Zerfallslänge $l = \frac{1}{2\kappa} \approx 0.5 \text{ \AA}$. Diese kleine Zerfallslänge garantiert beim STM, dass der Tunnelstrom hauptsächlich durch das vorderste Atom der STM-Spitze fließt. Dieses vorderste Atom bildet also die im Auflösungskriterium verlangte lokale Sonde von atomaren Dimensionen (siehe Abschnitt 1.2.2). Der Abstand zur Probe ist für Ströme von $10^{-9} - 10^{-12} \text{ A}$ kleiner als 1 nm. Wenn Spitze und Probe stabil sind, dann ergibt sich automatisch atomare Auflösung; auch für relativ stumpfe Spitzen kann so bei sehr flachen Oberflächen atomare Auflösung erreicht werden. In Abbildung 1.1 ist das Prinzip des Rastertunnelmikroskops schematisch dargestellt.

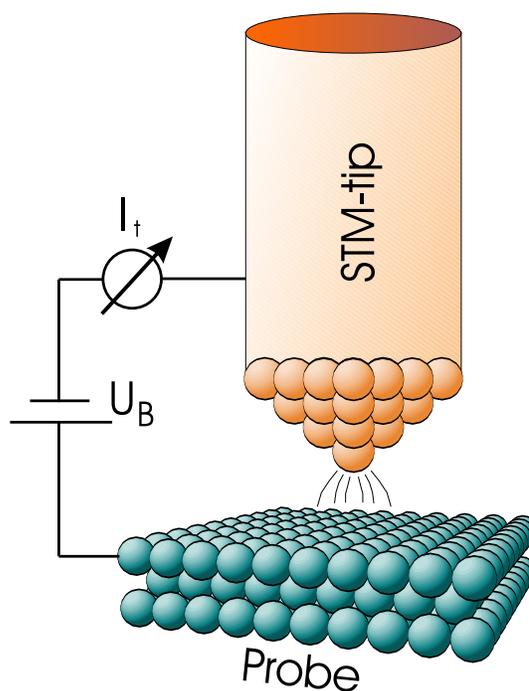


Abbildung 1.1. Schematischer Aufbau eines STMs. Zwischen der metallischen Spitze und der leitenden Probe wird eine Spannung U_{Bias} angelegt. Ist die Distanz zwischen Spitze und Probe genügend klein, so kann ein Tunnelstrom I_t fließen. Ein einzelnes Atom der Spitze trägt aufgrund der grossen Distanzabhängigkeit den Löwenanteil des gemessenen Tunnelstroms.

Als STM-Spitze wird meist das geschärfte Ende eines metallischen Drahtes verwendet. Typischerweise verwendete Materialien hierfür sind Platin, Wolfram oder Platin-Iridium. Die Schärfung kann mechanisch oder durch chemisches Ätzen erreicht werden. Die scharfe Spitze wird auf einen (x, y, z) -Scanner montiert, welcher eine subatomare exakte dreidimensionale Positionierung der Spitze ermöglichen muss. Zu dieser Nanopositionierung dienen Aktuatoren, welche aufgrund von piezoelektrischen, magnetischen oder elektrostatischen Kräften mechanisch de-

formierbar sind und reproduzierbare Verschiebungen im Picometer-Bereich aufweisen. Eine gute Vibrationsdämpfung ist eine weitere Voraussetzung für ein funktionierendes Rastersondenmikroskop.

1.2.4. Die Betriebsmodi des Tunnelmikroskops

Beim STM existieren verschiedene Betriebsmodi: der **topographische** Modus, bei welchem mit konstanter Wechselwirkung (konstantem Tunnelstrom) gemessen wird, ist der wohl am häufigsten benutzte Messmodus. Hierbei regelt ein Feedback-Loop⁷ den Abstand zwischen Spitze und Probe auf einen konstanten Tunnelstrom, währenddem die Spitze in (x, y) -Richtung über die Probe gerastert⁸ wird. Das zeilenweise Abtasten der Probenoberfläche in (x, y) -Richtung wird von einem Computer gesteuert (siehe dazu Abb. 1.2). Man unterscheidet eine schnelle Scan-Richtung (meist in x -Richtung) und eine langsame Scan-Richtung (y -Richtung); wobei diese Bewegungen bei unserem System sägezahnartig variiert werden. Die gesteuerten Signale (x, y) und das

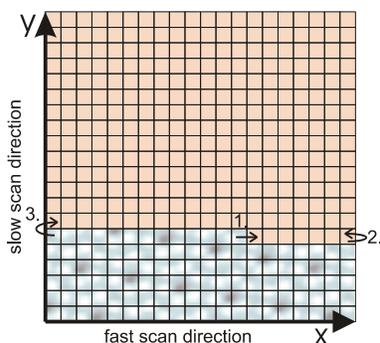


Abbildung 1.2. Der Rastervorgang der Oberfläche. Durch zeilenweises Abtasten wird das gesamte Bild aufgebaut. Es wird zwischen schneller und langsamer Scan-Richtung unterschieden. Eine Zeile (hier in x -Richtung) wird bei unserem System vorwärts und rückwärts gescannt (1. und 2.). Erst danach wird zur nächsten Zeile gesprungen (3.).

geregelte z -Signal ergeben ein Bild, welches die Konturen von konstantem Tunnelstrom repräsentiert. Ein konstanter Tunnelstrom entspricht meist auch einer konstanten, lokalen Zustandsdichte. Wenn die elektronischen Zustände an der Oberfläche homogen sind, dann entspricht die aufgezeichnete Kontur der Oberflächentopographie.

Ein weiterer Betriebsmodus ist der sogenannte **Constant-height mode**, bei welchem der Distanzregler ausgeschaltet wird und auf einer vordefinierten (x, y, z) -Ebene gerastert wird. In diesem Modus wird der Tunnelstrom als

Messgröße aufgezeichnet. Wenn die zu messende Oberfläche flach ist, kann mit diesem Betriebsmodus schneller gemessen werden, da kein Regler der atomaren Korrigation folgen muss. Die Messgeschwindigkeit ist dann durch die Bandbreite der Strommessung begrenzt. Das Bild zeigt dann Änderungen des Tunnelstroms I_t als Funktion der Position (x, y) .

1.2.5. Das Rasterkraftmikroskop

Die Erfindung des Rasterkraftmikroskops (AFM)⁹ brachte die grösste Erweiterung der Rastersondenmikroskopie. Die Anforderungen an das Instrument, an die Mess-Spitze, an die Elektronik und an die Bedienung sind dabei höher als beim STM.

Das AFM benutzt wie das STM eine scharfe Spitze als lokale Sonde. Im Gegensatz zum STM dient aber nicht der distanzabhängige Tunnelstrom als Mass für die Wechselwirkung, sondern es wird mit Hilfe der Deformation eines mikroskopisch kleinen Federbalkens¹⁰, welcher am einen Ende die Mikroskopie-Spitze trägt, die Kraft zwischen der Spitze und der Probe gemessen. Ein solcher mikrofabrizierter Cantilever mit integrierter Spitze ist in Abbildung 1.3 zu sehen. Das Kraftmikroskop erlaubt Auflösungen im Nanometer-Bereich und erreicht in einigen speziellen Fällen sogar atomare Auflösung. In Übereinstimmung mit dem Auflösungskriterium im Abschnitt 1.2.2 sollte dabei das vorderste Atom der AFM-Spitze idealerweise auch das einzige Atom sein, welches stark mit der Probe wechselwirkt, um atomare Auflösung mit dem AFM zu erhalten. Das AFM erlaubt das Messen von leitenden wie auch von nicht-leitenden Materialien und kann Kräfte bis in den piconewton Bereich detektieren.

1.2.6. Anforderungen an den Kraftsensor

Der eben erwähnte, einseitig eingespannte Federbalken hat die nette Eigenschaft, in den zwei Dimensionen parallel zur Oberfläche steif und senkrecht dazu relativ weich zu sein. Eine schematische Darstellung eines solchen Cantilevers ist in Abbildung 1.4 zu sehen.

Um eine möglichst grosse Sensitivität zu erreichen, muss der Federbalken senkrecht zur Probenoberfläche ausreichend weich sein. Um andererseits eine vernünftige Messgeschwindigkeit zu erreichen und um gegen Vibrationen resistenter zu sein, muss die Eigenfrequenz des Federbalkens gross sein. Mit Miniaturisierung kann beiden Ansprüchen Rechnung getragen werden. Heute existieren mikrofabrizierte Cantilever mit Resonanzfrequenzen von einigen hundert Kilohertz oder mit Federkonstanten unter einem N/m.

⁷ engl. für Rückführ-Kreis

⁸ in dieser Arbeit wird für „Rastern“ auch oft das engl. Wort „Scannen“ verwendet

⁹ engl. Abkürzung für atomic force microscope

¹⁰ im engl. „Cantilever“ genannt

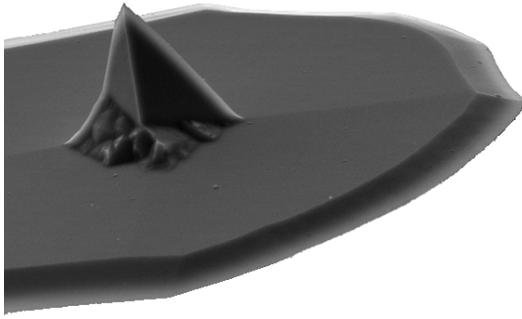


Abbildung 1.3. Rasterelektronenmikroskopie Aufnahme des vorderen Teil eines Silizium-Cantilevers mit integrierter Spitze. Die Dimensionen der typischerweise verwendeten Cantilever betragen $L=225\mu\text{m}$, $b=38\mu\text{m}$, $d=7\mu\text{m}$. Die Höhe der pyramidalen Spitze beträgt etwa $13\mu\text{m}$.

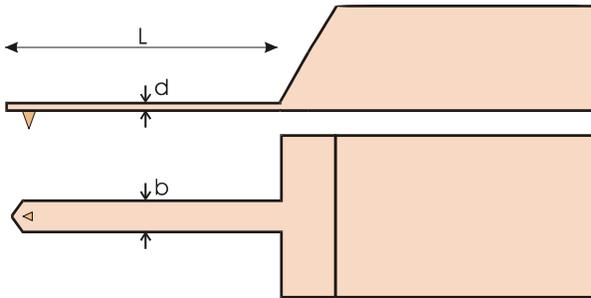


Abbildung 1.4. Seiten- und Grundriss eines Cantilevers. Die gezeichneten Dimensionen sind nicht massstabsgetreu. Aus der Länge L , der Breite b und der Dicke d lassen sich die Federkonstanten und die Eigenfrequenzen des Cantilevers berechnen.

Die heute üblichen Cantilever werden am Stück aus n-dotiertem Silizium hergestellt, wobei die integrierte Spitze in die [001]-Kristallrichtung zeigt.

Obwohl die Federkonstante und die Dicke des Cantilevers durch den Hersteller tabelliert sind, empfiehlt es sich, diese zwei Größen nachzumessen. Durch Lösen der Balkengleichung erhält man die analytischen Ausdrücke für die Federkonstante k und die Eigenfrequenzen f_n für den einseitig eingespannten, rechteckigen Cantilever (siehe dazu auch [14]). Die fundamentale Federkonstante k für einen rechteckigen Cantilever ist dann

$$k = \frac{Ed^3b}{4L^3}, \quad (1.2)$$

wobei E das Elastizitätsmodul¹¹ des Cantilevermaterials ist. Die Frequenz der Grundschiwingung des einseitig eingespannten, rechteckigen Federbalkens ergibt sich ebenfalls

¹¹ Für monokristallines Silizium ist $E_{Si} = 1,69 \cdot 10^{11} \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$ und $\rho_{Si} = 2,33 \cdot 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$.

aus der Lösung der Balkengleichung [14, 15]:

$$f_0 = \frac{(1.875)^2}{2\pi L^2} \sqrt{\frac{Ed^2}{12\rho}} \cong 0.161 \frac{d}{L^2} \sqrt{\frac{E}{\rho}}, \quad (1.3)$$

wobei ρ die Dichte des Cantilevermaterials ist. Durch Messen der Eigenfrequenz des Cantilevers lässt sich mit Hilfe der Gleichung 1.3 die Dicke des Cantilevers bestimmen. Bei Kenntnis der Dicke lässt sich mit Glg. 1.2 die Federkonstante bestimmen. Die Federkonstante ist von der Temperatur abhängig; einerseits beeinflusst die Temperatur die Geometrie des Levers durch thermische Expansion, andererseits besitzt auch das Elastizitätsmodul E eine Temperaturabhängigkeit. Da die L , b , d und E temperaturabhängig sind, bewirkt eine Temperaturänderung auch eine Änderung der Eigenfrequenz.

Je nach verwendetem Betriebsmodus werden verschiedene Cantilever benutzt. An dieser Stelle wird deshalb auf die verschiedenen Betriebsmodi des Kraftmikroskops eingegangen.

1.2.7. Betriebsmodi des Kraftmikroskops: Statischer und dynamischer Modus

Wie beim STM existieren auch beim AFM verschiedene Betriebsmodi. Im **statischen Modus** wird die AFM-Spitze in Kontakt mit der zu messenden Oberfläche gebracht. Die Kraft F_{ts} zwischen Spitze und Probe, welche sich aus langreichweitigen- und kurzreichweitigen Kräften zusammensetzt, führt zu einer Verbiegung des Federbalkens: $q = F_{ts}/k$.

Da die Verbiegung des Cantilevers deutlich grösser als die Deformation der Spitze und der Probe sein soll, muss die Federkonstante des Cantilevers kleiner als die interatomaren Federkonstanten der Atome im Festkörper sein. Diese sind in der Größenordnung von $k_{\text{Festk.}} \leq 10\text{N/m}$, können für biologische Proben aber noch viel kleiner sein. Cantilever, welche im statischen Modus verwendet werden sollen, haben deshalb Federkonstanten von typischerweise $0.01\text{-}5\text{ N/m}$ [5]. Um Resonanzanregungen des Cantilevers zu verhindern, sollte die Eigenfrequenz f_0 viel grösser als die benutzte Bandbreite des zu messenden Signals sein.

Mit dem statischen Kraftmikroskop gelangen sowohl in Luft als auch im UHV einige Messungen mit quasiautomarer Auflösung [16, 17]; ein Bild mit *quasiautomarer* Auflösung weist wohl die atomare Periodizität auf, zeigt aber keine atomaren Defekte. Solche Bilder können entstehen, wenn eine Spitze mehrere Kontaktstellen mit der Probe besitzt, welche durch einen oder mehrere Gittervektoren (der Probenoberfläche) voneinander versetzt sind. Durch fortlaufendes Rastern im Kontakt können Spitzen durch Abrieb geradezu zu solchen Spitzen mit der Periodizität des Proben-gitters geformt werden, welche danach die quasiautomare

Auflösung zeigen. Dieses Problem des Mehrfachkontakts kann durch die Benutzung des dynamischen Nichtkontakt-Modus behoben werden.

Wahre atomare Auflösung ist im Prinzip auch im statischen Betriebsmodus des AFMs möglich, was zum Beispiel auf KBr(001) bei 4K [18] gezeigt wurde. Dabei wurde das bestehende Problem der langreichweitigen attraktiven Kräfte, welche ein „Jump-into-contact“¹² verursachen, durch Hochziehen des Cantilevers, nachdem er in den Kontakt gesprungen ist, minimiert. Langreichweitige Kräfte können auch vermieden werden, indem Spitze und Probe in eine Flüssigkeit getaucht werden [9, 19]. Atomare Auflösung der Silizium(111)-7x7 Oberfläche ist, vermutlich aufgrund der hohen Reaktivität von Silizium und dem Bilden von starken Bindungen zwischen der Silizium-Spitze und Probe, nicht gelungen. Nur durch einen mit PTFE¹³ beschichteten Cantilever gelang es, die Periodizität der Einheitszelle der Si(111)-7x7-Rekonstruktion im Kontakt-Modus abzubilden [20, 21]; die *Corner-Holes* [22] sind dabei vor allem im Reibungskraftsignal sichtbar. Dafür wird die Verdrillung des Cantilevers aufgezeichnet, welche aufgrund der Reibung im Berührungspunkt mit der Probe entsteht.

Der **dynamische Modus** kann das Problem des „Jump-into-contact“, sowie das Problem der quasiatomaren Auflösung aufgrund von mehrfachen Kontaktstellen beheben. In diesem Modus wird der Federbalken zu einer Schwingung senkrecht zur Probenoberfläche angeregt. Die Amplitude- und Frequenz-Antwort des schwingenden Cantilevers gibt Auskunft über die Kraft zwischen Spitze und Probe; z.B. wird die Verschiebung der Resonanzfrequenz und die Dämpfung der Cantileverschwingung gemessen und als Regelgröße für den Distanzregler benutzt. Für den dynamischen Modus werden Cantilever mit Federkonstanten von einigen 10 N/m bis einige 100 N/m verwendet; die Benutzung dieser Cantilever hilft, das Rauschen und die Gefahr eines „Jump-into-contact“ zu vermindern [23]. Leider ist die Eigenfrequenz f_0 , wie in Kapitel 1.2.6 beschrieben, temperaturabhängig. Da die Distanz z im dynamischen Messmodus auf die Frequenz geregelt wird, trägt die Temperaturabhängigkeit von f_0 auch zum vertikalen z -Rauschen bei. Für übliche Si-Cantilever ist die relative Frequenzverschiebung bei Raumtemperatur etwa $\Delta f/f_0 \approx -6 \times 10^{-5} K^{-1}$ [5]. Für die verwendeten 160 kHz-Lever bedeutet dies eine Änderung der Eigenfrequenz von 9 Hz pro Grad Celsius.

Die Güte Q ¹⁴ des Cantilever hängt von den vorhandenen Dämpfungsmechanismen ab. Möglichst grosse Q -Werte sind beim dynamischen AFM aufgrund des minimal detek-

	Typ 160	Typ 300
Resonanzfrequenz f_0	160 kHz	300 kHz
Federkonstante k	30 N/m	21-110 N/m
Länge L	225 μm	120 μm
Breite b	35 μm	25-30 μm
Dicke d	7 μm	4 μm
Spitzenhöhe h	10-15 μm	
Leitfähigkeit	0.01-0.02 Ωcm	

Tabelle 1.1. Eigenschaften und Abmessungen der in den Nichtkontakt-Experimenten benutzten Cantilever.

tierbaren Kraftgradienten erwünscht [11]:

$$\frac{\partial}{\partial z} F_{min} = \frac{1}{A} \sqrt{\frac{2kk_bTB}{2\pi f_0 Q}}, \quad (1.4)$$

wobei B für die Bandbreite des Detektors steht. Erhöhte Sensitivität kann demnach durch hohe Resonanzfrequenzen und grosse Güten erreicht werden. Werden mikrofabrizierte Cantilever an Luft benutzt, so ist der Q -Wert vor allem durch den Reibungswiderstand der Luft begrenzt und erreicht höchstens einige 100. Im Vakuum, wo die Reibung der Luft wegfällt, sind interne und Oberflächen-Effekte der Ursprung der auftretenden Dämpfung; der Q -Wert kann 100'000 oder mehr sein.

Für die dynamischen Messungen in dieser Arbeit wurden zwei leicht verschiedene Typen von Cantilevern benutzt, deren Eigenschaften und Abmessungen sin in Tabelle 1.1 aufgelistet.

Im **dynamischen Modus** werden wiederum verschiedene Verfahren unterschieden:

- Im sogenannten amplitudenmodulierten AFM (**AM-AFM**) wird der Cantilever bei einer konstanten Frequenz f_{exc} mit einer konstanten Amplitude A_{exc} angeregt [24]. Meist wird die Anregungsfrequenz f_{exc} leicht oberhalb der Resonanzfrequenz f_0 des Cantilevers gewählt. Wird die Spitze der Probe angenähert, so ändert sich die Phase sowie die Amplitude des Levers aufgrund der elastischen und inelastischen Wechselwirkungen. Diese Änderungen werden als Eingangssignal zur Distanzregelung verwendet. Zum Beispiel verschiebt sich die Resonanzfrequenz aufgrund einer attraktiven Kraft zu tieferen Frequenzen, wodurch sich die Amplitude verkleinert, weil sich Resonanzfrequenz von der Anregungsfrequenz entfernt. Die Amplitude A reagiert nicht instantan auf Änderungen der Spitzen-Proben-Wechselwirkung, sondern mit der Zeitkonstanten $\tau \approx 2Q/f_0$. Da die verwendeten nc¹⁵-Cantilever im Vakuum Güten Q im Bereich von 30'000 aufweisen, kann der AM-Modus nur sehr langsam arbeiten, da für jeden Messpunkt die Zeit τ abgewartet werden

¹² Beim „Jump-into-contact“ springt die Spitze aufgrund der attraktiven Kräfte in die Probenoberfläche.

¹³ PTFE: PolyTetraFluoroEthylen

¹⁴ Die Güte Q ist definiert als $Q = 2\pi \frac{\text{Schwingungsenergie}}{\text{Energieverlust pro Periode}}$.

¹⁵ nc steht für non-contact; engl. für nicht-Kontakt.

muss, bis die Amplitude eingeschwungen ist. Zudem ist für grosse Q -Werte der Resonanzpeak sehr schmal, so dass schon bei kleinen Verschiebungen der Resonanzfrequenz kaum messbar kleine Amplituden auftreten.

- Für Messungen an Luft oder in Flüssigkeiten hat sich eine weitere Messmethode durchgesetzt: der sogenannte **Tapping-Mode** [25]. Er ist eine Abwandlung des AM-Modus, bei welchem der Abstand zwischen Spitze und Probe deutlich kleiner ist, wodurch repulsive Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe auftreten. Dieser Modus kann Informationen über die Elastizität der Probe liefern.
- Schnelleres Arbeiten in UHV wird erst durch den von Albrecht *et al.* [11] entwickelten frequenzmodulierten **FM-AFM** Modus ermöglicht. Dieser Modus wird auch als **Nichtkontakt-Modus**¹⁶ bezeichnet, weil der Cantilever weit von der Oberfläche entfernt ist, und die totale Kraft zwischen der Probe und der Spitze attraktiv ist. Im FM-Modus wird der Cantilever immer in Resonanz angeregt; die Phase φ zwischen Anregung und schwingendem Cantilever wird auf der optimalen Bedingung, $\varphi = 90^\circ$, konstant gehalten. Das anregende Signal A_{exc} wird so geregelt, dass die Schwingungsamplitude A des Cantilevers konstant bleibt. Da sich die Resonanzfrequenz durch die Wechselwirkungskräfte verschiebt, dient die Differenz zwischen der Eigenfrequenz f des Cantilevers in Probennähe und der Eigenfrequenz des freien Cantilevers f_0 , die sogenannte *Frequenzverschiebung* $\Delta f = f_0 - f$, als Eingangssignal für den Distanzregler. Die Reaktionszeit ist hier viel schneller als beim AM-AFM: Die Eigenfrequenz kann auf Änderungen in der Wechselwirkung auf der Zeitskala einer einzelnen Schwingung $\tau \approx 1/f_0$ reagieren. Die Benutzung des FM-Modus unter Vakuumbedingungen steigerte die Auflösung enorm und führte zur ersten atomaren Auflösung [12].

1.2.8. Kraftmikroskopie an Luft

Das Kraftmikroskop wird, vor allem in der angewandten Technologie, hauptsächlich an Luft benutzt. Unter diesen Bedingungen ändern sich die Oberflächen von Festkörpern jedoch aufgrund von Adsorption und Desorption. Im Gegensatz zum STM, wo wahre atomare Auflösung an Luft auf einigen Oberflächen möglich ist, ist das beim AFM nahezu unmöglich. Durch die Luftfeuchtigkeit sind Spitze und Probe mit einem Wasserfilm bedeckt. Die dadurch entstehenden Kapillarkräfte dominieren die anderen vorhandenen Kräfte und ziehen die Spitze in die Probe. Der einzige vernünftige Ausweg ist die Benutzung eines adäquaten Vakuums; ein Ultra-Hoch Vakuum bietet die Voraussetzung um saubere und wohl-definierte Oberflächen untersuchen

zu können. Messungen in Wasser oder in anderen Flüssigkeiten können zumindest das Problem der an Luft auftretenden Kapillarkräfte lösen.

1.2.9. Probleme des Kraftmikroskops gegenüber dem Tunnelmikroskop

Das Tunnelmikroskop weist einige Eigenschaften auf, die das Abbilden mit atomarer Auflösung ermöglichen:

1. Auch bei relativ stumpfen Spitzen ist es dank der starken Distanzabhängigkeit des Tunnelstroms möglich, dass der Tunnelstrom hauptsächlich durch ein einzelnes Atom fließt.
2. Ströme im Nanoampère-Bereich können mit einem guten Signal/Rausch-Verhältnis gemessen werden.
3. Der Tunnelstrom hängt monoton von der Distanz ab. Deshalb ist die Realisierung eines Distanzreglers für das Tunnelmikroskop einfach.

Durch diese Eigenschaften lässt sich mit dem STM stabil und vor allem auch rauscharm ein Tunnelstrom messen. Das thermische Rauschen ist beim STM unkritisch; es ist viel kleiner als die verlangte Auflösung. Selbst bei Zimmertemperatur ist das vertikale z -Rauschen bei einem typischen STM ein Bruchteil eines Pico-Meters [5].

Die Realisation eines Kraftmikroskops mit atomarer Auflösung ist jedoch aufgrund einiger zusätzlicher Probleme komplizierter:

- Der Tunnelstrom nimmt, wie bereits beschrieben, mit abnehmendem Spitzen-Proben-Abstand monoton zu. Diese Eigenschaft ermöglicht eine einfache Realisation eines Feedback-Loops. Ein logarithmierter Tunnelstrom verhält sich linear zum Spitzen-Proben-Abstand. Beim Kraftmikroskop ist das Rückkoppelungssignal, die Summe der auftretenden Kräfte, jedoch **nicht-monoton**. Die Kraft setzt sich, wie in Abbildung 1.5 dargestellt, aus kurz- und langreichweitigen Kräften zusammen. Für grosse Distanzen ist die Kraft attraktiv; sie wird jedoch für kleine Distanzen repulsiv. Ein funktionierender Regler kann nur für einen Ast implementiert werden: der Regelsinn muss entweder für attraktive oder repulsive Kräfte festgelegt werden.
- Die Kraft zwischen Spitze und Probe setzt sich wie gezeigt aus lang- und kurzreichweitigen Beiträgen zusammen; zu den langreichweitigen Kräften zählen van der Waals-, elektrostatische und magnetische Kräfte. Chemische Bindungskräfte sind für den kurzreichweitigen Kraftbeitrag verantwortlich. Bei Messungen an Luft kommen zudem noch Kapillarkräfte hinzu. Langreichweitige elektrostatische Kräfte können durch Anlegen eines elektrischen Gegenfeldes kompensiert werden. Langreichweitige Kapillarkräfte können durch Arbeiten im Vakuum vermieden werden. Die langreichweitigen van der Waals-Kräfte können jedoch nicht

¹⁶ im Englischen: non-contact, auch *nc* abgekürzt

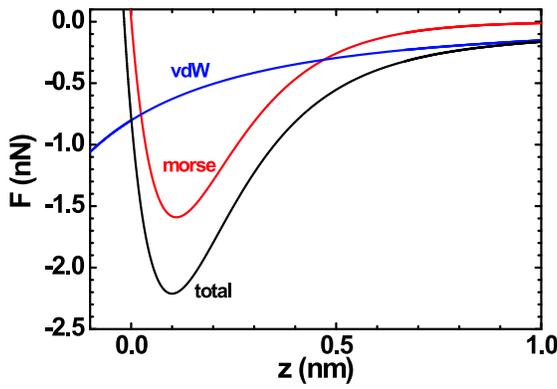


Abbildung 1.5. Die Gesamtkraft setzt sich in diesem Beispiel aus der langreichweitigen van der Waals- und einer kurzreichweitigen Morse-Kraft zusammen. Die Kraft ist für kleine Distanzen repulsiv und wird bei grösserem Abstand attraktiv. Diese Nichtmonotonität verunmöglicht einen einheitlichen Regelsinn.

verhindert oder unterdrückt werden. Im Einklang mit dem *Auflösungskriterium* aus Abschnitt 1.2.2 sollten die langreichweitigen Kräfte minimiert werden, damit die kurzreichweitigen chemischen Kräfte, welche lateral auf atomarer Skala variieren und Zerfallslängen in der atomaren Skala aufweisen, dominieren. Dann entsteht eine ähnliche Situation wie bei STM, wo Beiträge von Spitzen-Atomen, welche nicht an vorderster Stelle sind, durch den raschen Zerfall des Tunnelstroms unterdrückt werden.

- Die Messung der Verbiegung des Cantilevers unterliegt verschiedenen Quellen des Rauschens. Der statische Betriebsmodus, wo ein DC-Signal die Verbiegung des Cantilevers misst, unterliegt dem starken „ $1/f$ “-Rauschen. Im dynamischen Mode kann dieses tieffrequente Rauschen vermieden werden, wenn die Eigenfrequenz f_0 des Cantilevers höher als die „ $1/f$ “-Kante liegt. Zudem wird bei den Messungen ein Bandpassfilter verwendet, so dass nur weisses Rauschen¹⁷ mit der Bandbreite B um die Eigenfrequenz f_0 zum Rauschen beiträgt.
- Es besteht das Problem des sogenannten „**jump-into-contact**“, d.h. wenn die Spitze aufgrund der diversen attraktiven Kräfte in die Probe springt. Diese Instabilität kann vermieden werden, wenn die folgenden Stabilitätskriterien erfüllt sind.

1.2.10. Stabilitätskriterien der Kraftmikroskopie

Ist die Federkonstante des Cantilevers grösser als ein bestimmter Wert [26]:

$$k > k_{ts}^{max} = \max \left(-\frac{\partial F_{ts}}{\partial z} \right), \quad (1.5)$$

¹⁷ Beim weissen Rauschen ist die spektrale Energiedichte unabhängig von der Frequenz.

so kann der *jump-into-contact* vermieden werden. Dabei bezeichnet F_{ts} die distanzabhängige Kraft zwischen Spitze und Probe. Für einen schwingenden Cantilever kann die Federkonstante k jedoch auch kleiner als eben gefordert sein um einen stabilen Betrieb zu garantieren. Dazu wird im dynamischen Modus eine genügend grosse Amplitude A gewählt, so dass die Rückstellkraft der Feder grösser als die maximale Kraft F_{ts} zwischen Spitze und Probe ist:

$$k \cdot A > \max(-F_{ts}). \quad (1.6)$$

Grosse Amplituden sind also nötig um Instabilitäten der Cantileverschwingung zu verhindern; so gelangen auch viele Messungen mit atomarer Auflösung bei grossen Amplituden ($A > 10$ nm).

Wird die Energie E_{ts} betrachtet, die dem Cantilever aufgrund von dissipativen Effekten zwischen Spitze und Probe pro Schwingungszyklus zugeführt werden muss, so wird verschiedentlich ein weiteres Stabilitätskriterium gefordert: Ist der Energieverlust ΔE_{ts} pro Schwingungszyklus gross im Vergleich zum intrinsischen Energieverlust des Cantilevers, so kann die Amplitudenregelung problematisch werden. Für eine stabile Amplitudenregelung wird also gefordert:

$$\frac{kA^2}{2} \geq \frac{\Delta E_{ts} Q}{2\pi}. \quad (1.7)$$

Die Gültigkeit dieses Stabilitätskriterium in Gleichung 1.7 wird im Verlauf dieser Arbeit in Kapitel 3.2 zumindest für einen Spezialfall in Frage gestellt. Eventuell ist dieses Kriterium für das Abbilden mit atomarer Auflösung jedoch zwingend (vgl. auch Tabelle 1 in [5]).

1.2.11. Das benutzte System: Vakuumkammer, Detektion der Leververbiegung und Elektronik

Der genaue Aufbau des in dieser Arbeit benutzten Systems wurde bereits in verschiedenen Arbeiten beschrieben [27, 28], weshalb hier nur die wichtigsten Eigenschaften aufgezählt werden:

- **Dämpfung des Mikroskops:** Das Rastersondenmikroskop befindet sich auf einer Plattform, welche durch eine kombinierte Feder- und Wirbelstromdämpfung gut von äusseren Vibrationen entkoppelt ist. Die Lamellen der Wirbelstromdämpfung und die Permanentmagneten sind auf der Photographie auf der ersten Seite dieses Kapitels zu sehen.
- **Detektion der Cantileververbiegung:** Es existieren mehrere Möglichkeiten, die Auslenkung des Federbalkens zu detektieren: Lichtzeiger-Methode, piezoelektrische Messung, piezoresistive Messung oder die interferometrische Abstandsmessung. Das verwendete Mikroskop benutzt die Lichtzeiger-Methode [28]. Dabei

wird ein Lichtstrahl mit Hilfe eines Kugelmotors [29] auf die Rückseite des Federbalkens justiert, von welchem er mit Hilfe eines zweiten Kugelmotors in Richtung einer viergeteilten Photodiode (sog. 4-Quadranten-Diode) reflektiert wird (siehe Illustration 1.6). Die Lichtzeiger-

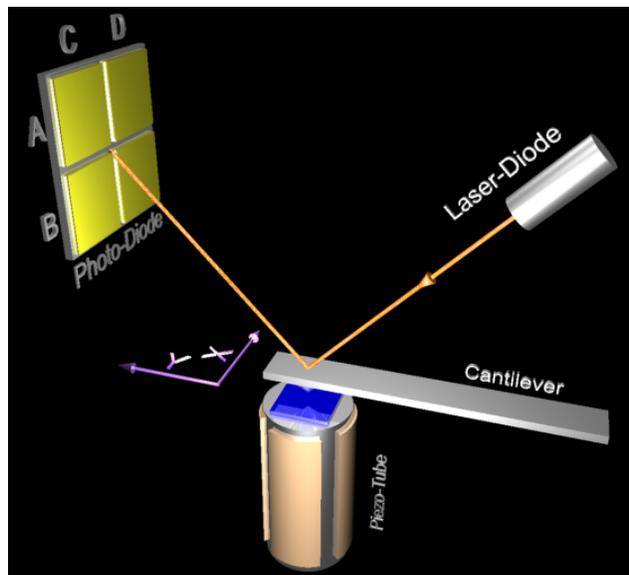


Abbildung 1.6. Schema der Lichtzeigermethode. Ein Lichtstrahl wird auf die Rückseite des Federbalkens geworfen, von wo er in Richtung einer vierfach unterteilten Photodiode reflektiert wird. Diese Photodiode misst einerseits die vertikale Auslenkung des Federbalkens durch die Differenz der oberen und der unteren Quadranten, das $(A - B)$ -Signal, sowie die Verdrillung des Balkens mit dem $(C - D)$ -Signal.

Methode hat den Vorteil, dass sowohl vertikale Auslenkungen ($A - B$ -Signal) wie auch Verdrillungen des Cantilevers ($C - D$ -Signal) gemessen werden können. Die Fähigkeit solche Verdrehungen zu messen, macht auch die in Kapitel 3.6 benutzte Torsionsschwingung des Cantilevers möglich. Durch die Verwendung einer kleinen Photodiode und durch einen ersten Vorverstärker, welcher sich innerhalb des Vakuums befindet, ist es möglich, Frequenzen bis zu 3 MHz zu detektieren.

- Zusätzlich zur Cantileververbiegung kann mit unserem Instrument bei einer an die Probe angelegten Spannung auch ein **Tunnelstrom** gemessen werden. Dieser kleine Tunnelstrom wird bereits im Vakuum vorverstärkt, wobei die Verstärkung mit einem variablen Widerstand im Vakuum ($10^8 - 10^{10} \Omega$) eingestellt werden kann. Für reine STM-Experimente wurden chemisch geätzte Wolfram-Tunnelspitzen beziehungsweise mechanisch geschnittene Pt/Ir-Spitzen verwendet. Um die elektrischen Eigenschaften der Oberflächen von n-dotierten Silizium-AFM-Spitzen zu verbessern, wurden

die AFM-Spitzen meist im UHV gesputtert¹⁸ (Ar^+ -Ionen, 1 keV, 15 Minuten) und/oder mit elektrischen Pulsen in eine metallische Probe geschlagen, bis ein stabiler Tunnelstrom gemessen werden konnte.

- Der Cantilever ist auf einem Dickenschwinger montiert, mit welchem im dynamischen AFM-Modus Oszillationen des Federbalkens angeregt werden können. Die Probe wird auf einem piezoelektrischen Röhre Scanner befestigt, mit welchem sowohl die (x, y) -Positionierung (mit einem Maximalbereich von $1.2 \mu\text{m} \times 1.2 \mu\text{m}$) wie auch die Einstellung des Spitzen-Proben-Abstandes (maximaler Hub von 627 nm) erfolgt.
- Das benutzte UHV-System besteht aus 3 durch Ventile voneinander getrennte **Vakuumkammern**. Die Analyse kammer (siehe Abb. 1.7) enthält das kombinierte Rasterkraft-/Rastertunnelmikroskop, LEED¹⁹ und XPS²⁰. Die Analyse kammer wird durch eine Ionengetter²¹- und eine Titansublimationspumpe²² evakuiert. Die Tatsache, dass diese Pumpen keine bewegten mechanischen Teile enthalten und keine Vibrationen erzeugen, ist für die Messung mit dem AFM auf kleinster Skala von grosser Wichtigkeit. In der Praxis werden während einer Messung nur die Ionengetterpumpen in Betrieb sein. Die Titansublimationspumpe wird nur nach dem Ausheizen der Analyse kammer eingesetzt, um eine Kontamination von Proben durch verdampftes Titan auszuschliessen. Die Präparations kammer bietet diverse Instrumente zur Oberflächenbehandlung der Proben wie eine Ionenkanone zum Sputtern, eine Spaltstation zum Cleaven von Kristallen, zwei Knudsen-Verdampferquellen²³, eine mobile Verdampfungsquelle, welche sich Ein- und Ausschleusen lässt und eine Heizstation zum Annealen²⁴.

Die Präparations kammer kann mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe, einer Ionengetterpumpe und einer Titansublimationspumpe evakuiert werden. Eine Turbopumpe erreicht nach einiger Zeit einen Enddruck von ca. 10^{-9} mbar. Als Restgas bleibt hauptsächlich Was-

¹⁸ Beschuss der Probe mit Edelgasionen mit kinetischen Energien von etwa 1000 eV. Dabei werden Ionenströme von einigen Mikroampère erreicht.

¹⁹ Low-Energy electron diffraction; engl. niederenergetische Elektronenbeugung. Dient zur Charakterisierung der Fernordnung auf Oberflächen.

²⁰ Röntgenspektroskopie. Photo- und Augerelektronen der Probe können durch eine Röntgenröhre angeregt werden. Es lässt sich zum Beispiel das Kontaktpotential bestimmen.

²¹ Das Restgas wird durch Elektronenbeschuss ionisiert und dann mittels eines elektrischen Feldes auf die aufgedampften Getreflächen hin beschleunigt.

²² Aktive Gase, wie z.B. O_2 , CO , CO_2 , H_2 , N_2 und H_2C_2 werden von Titan gut sorbiert.

²³ z.B. zum Aufdampfen von organischen Molekülen

²⁴ Heizen der Probe zwecks schnellem Ausheilen von Sputterdefekten

ser im Rezipienten, welches wegen der Dipolstruktur an den Stahlwänden haftet. Nach zwölfstündigem Ausheizen der Kammer bei etwa 400 K, wodurch die Wassermoleküle von den Wänden desorbieren, wird mit den Turbomolekularpumpen, mit Ionengetter- und Titansublimationspumpen ein Enddruck im Bereich von 10^{-11} mbar erlangt. Auch bei einem tiefen Druck von $5 \cdot 10^{-11}$ mbar dauert es nur ~ 8 Stunden, bis die Probenoberfläche durch die im UHV verbleibenden Gasmoleküle mit einer Monolage bedeckt ist. Innerhalb der Kammern werden die Proben durch ein System aus vier Transferstangen transportiert und mit einem Zangenmanipulator („Wobblestick“) ins AFM eingesetzt. Die dritte Kammer, die Vakuumschleuse, ermöglicht das Austauschen der Proben und AFM/STM-Spitzen mit der Umgebung.

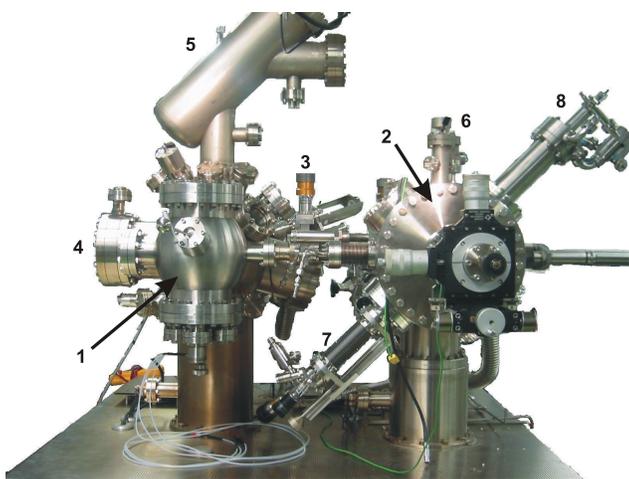


Abbildung 1.7. Seitenansicht der UHV-Kammer. 1. Analysekammer mit AFM/STM, 2. Präparationskammer, 3. Ventil, welches Präparations- und Analysekammer trennt, 4. LEED-Schirm, 5. XPS-Elektronen-Detektor, 6. Sputter-Kanone, 7. Knudsen-Verdampfer-Quellen, 8. Atomstrahlquelle. Die Vakuumschleuse ist nicht zu sehen, da sie durch die Präparationskammer (2.) verdeckt ist.

- **Elektronik:** Bei den in Kapitel 3 präsentierten Experimenten handelt es sich um Messungen im frequenzmodulierten Nichtkontakt-Modus [11, 30]. Deshalb wird hier kurz auf die dabei verwendete Elektronik eingegangen. Ausführlich wurde die Elektronik in der Diplomarbeit und in der Dissertation von Christian Loppacher [31, 32] beschrieben.

Der Cantilever mit der Eigenfrequenz f_0 befindet sich im FM-AFM in einem Regelkreis. Wie bereits erwähnt wird der Cantilever in diesem Modus immer bei seiner momentanen Resonanzfrequenz angeregt und die Amplitude A wird auf einen konstanten Wert geregelt. Das von der 4-Quadranten-Photodiode gemessene Signal wird zuerst verstärkt und durchläuft danach einen Bandpass-Filter. Danach wird das Signal aufgeteilt:

Der erste Zweig führt durch ein RMS-to-DC Element, in welchem der Effektivwert des „sinusförmigen“ Signals ermittelt wird. Dieser Wert ist ein Mass für die momentane Amplitude A . Das Signal wird in den Amplitudenregler gespiesen, welcher die Stärke des Anregungssignals A_{exc} so reguliert, dass die Amplitude A konstant bleibt.

Der zweite Zweig führt das Signal zu einem PLL²⁵ [31, 32], welcher die Abweichung der Frequenz des gemessenen Signals zur festgelegten Sollfrequenz, der sogenannten „Center-Frequency“ ausgibt. Dieses Fehlersignal kann bei Bedarf durch den Distanzregler auf einem konstanten Wert gehalten werden, indem dieser den Abstand zwischen Spitze und Probe entsprechend korrigiert. Die auf dem PLL nachgeführte Schwingung des sogenannten Referenzoszillators wird danach durch einen Phasenschieber um eine zu Beginn der Messung einstellbare Phase φ verschoben und mit dem Ausgangssignal des Amplitudenreglers A_{exc} multipliziert. Dieses Signal speist den Dickenschwinger, welcher den Cantilever mit seiner Resonanzfrequenz, bei optimaler Phase und der angepassten Anregungsamplitude A_{exc} anregt. Das Antreiben des Levers mit dem sinusoidalen Signal des Referenzoszillators des PLL's bietet eine höhere spektrale Reinheit als es die Verwendung eines phasengeschobenen Leversignal bieten würde.

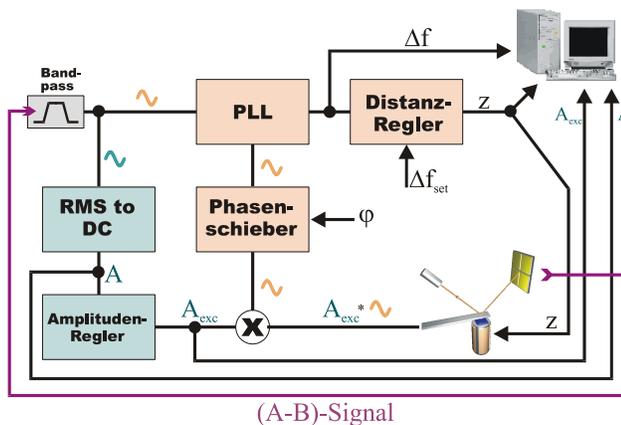


Abbildung 1.8. Hier wird schematisch der Rückkopplungskreis eines dynamischen frequenzmodulierten Kraftmikroskop gezeigt. Der Regelkreis wird im Text beschrieben. Detaillierte Beschreibungen finden sich in [31, 32].

1.2.12. Die Betriebsmodi des Nichtkontakt-AFMs

Die eben beschriebene Elektronik des nc-AFMs bietet verschiedene Betriebsmodi:

²⁵ phase locked loop

- Die übliche Anwendung ist das Abbilden der Oberfläche im „**constant frequency-shift-mode**“. Der Computer steuert dabei die Raster-Bewegung der Spitze in (x, y) -Richtung. Das vom PLL ausgegebene Fehlersignal Δf wird währenddessen durch den Distanzregler auf einem konstanten Wert Δf_{set} gehalten, indem der Regler den Abstand zwischen Spitze und Probe korrigiert. Wird der Ausgang des Reglers z aufgezeichnet, so entsteht dadurch eine Karte von konstanter Frequenzverschiebung; was oftmals vereinfacht als „Topographie“ bezeichnet wird. Eine exakte Definition der Topographie auf dieser Grössenskala fällt aber sowieso sehr schwer.
- Natürlich ist es mit dem nc-AFM wie beim STM möglich im „**constant-height-mode**“ abzubilden. Dabei wird die Spitze durch den Computer in einer vorgegebenen (x, y, z) -Ebene über die Probe gerastert und das Fehlersignal Δf aufgezeichnet. Die Messung kann als Bild $\Delta f(x, y)$ dargestellt werden.
- Im Gegensatz zum Abbilden, bei welchem der Computer die (x, y) -Bewegung vorgibt, werden bei **Spektroskopie**-Messungen andere Parameter verändert. Werden zum Beispiel **Frequenz-Distanz-Kurven** aufgenommen, so wird der Distanzregler abgestellt und die Spitze wird an die Probe angenähert und danach wieder zurückgefahren, während die diversen Signale, die Frequenzverschiebung Δf , die Amplitude A , die Anregungsamplitude A_{exc} und der über die Schwingung gemittelte Tunnelstrom \bar{I}_t aufgezeichnet werden. Es ist wichtig, eine Serie von solchen Distanzkurven in kurzer Zeit aufzunehmen, da das wiederholte Annähern und Zurückziehen des Piezos zu Verzerrungen der Piezobewegung führen kann und zudem das ganze Experiment dem thermischen Drift unterliegt.

Eine andere Variante der Spektroskopie ist das **Kelvin-Experiment**. Dabei wird die Spitze in die Nähe der Probe gefahren. Dann wird die Bias-Spannung variiert, währenddem wieder die diversen Signale aufgezeichnet werden. Das Frequenzsignal z.B. wird normalerweise die Form einer Parabel aufweisen, in deren Scheitelpunkt das Kontaktpotential des Spitzen-Proben-Systems liegt (vgl. dazu Kapitel 2.1.1). Solche Messungen können aber auch zusätzliche charakteristische Informationen liefern; P. Grütter [33] präsentierte zum Beispiel Kelvin-Messungen auf Quantum-Dots, welche Sprünge in der Parabel aufweisen und im Zusammenhang mit der *Coulomb-Blockade* stehen.

(arbitrary) ①

Inversion algorithm for determining $F_z(z)$ from $\Delta f(z)$ measured at const A (top) in dynamic AFM

Assumptions: 1) $k_A |\Delta f| / f_0 \ll \max |F_z|$

2) Additional excitation $\frac{\sqrt{V}}{V(z_0)} - 1 \ll 1$ or $\frac{1}{Q_0} - \frac{1}{Q} \ll \frac{1}{Q_0}$ (not necessary, but more complicated otherwise*) in any case the A feedback error must be small

3) Phase difference as resonance (to de couple Δf from damping)

4) $F_z, \Delta f, \sqrt{V}$ negligible for $z > z_m$

Then if Hölcher and PRB 64, 075402 (2001) or V. Dürrig, New J. Phys. 2, 5.1 (2000)

$$k_A \frac{\Delta f}{f_0} = - \int_0^{\pi} \frac{d\phi}{2\pi} (F_{in} + F_{out}) \cos \phi = - \frac{1}{\pi} \int_{-1}^1 F_+ (\bar{z} + Au) \frac{u du}{\sqrt{1-u^2}}$$

(u = cos φ, du = -sin φ dφ)

$$\frac{k_A}{z} \left(\frac{1}{Q_0} - \frac{1}{Q} \right) = - \int_0^{\pi} \frac{d\phi}{2\pi} (F_{in} - F_{out}) \sin \phi = - \frac{1}{\pi} \int_{-1}^1 F_- (\bar{z} + Au) \frac{\sqrt{1-u^2} du}{1-u^2}$$

$\frac{1}{Q_0} \left(\frac{V(z_0)}{V(z)} - 1 \right)$ | To obtain $F_{\pm} = \frac{1}{2} (F_{in} \pm F_{out})$ and then F_{in}, F_{out} from the measured Δf and $V(z)$ vs. z use the following generalization and simplification of the algorithm proposed by Grissill, APL 78, 123 (2001)

1) Discretize the integrals (actual measurement points or, better, after smoothing, and consider the results at the midpoints)

$z_1, z_2, z_m, z_i = z_j + \Delta z < z_m < z_{j+1}$ (Grissill's z is opposite to our convention)

$$\frac{k_A}{f_0} \begin{pmatrix} \Delta f_1 \\ \Delta f_2 \\ \Delta f_{2M} \\ \Delta f_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} w_1^{(1)} & w_1^{(2)} & \dots & w_1^{(m)} \\ 0 & w_2^{(2)} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & w_m^{(m)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_+(z_1) \\ F_+(z_2) \\ \vdots \\ F_+(z_m) \end{pmatrix}$$

Because $\sqrt{1-u^2}$ diverges at the integral boundaries the weights $w_i^{(j)}$ must be defined carefully! see Grissill and next page(s)

Theorie

Es ist unmöglich, die Schönheiten der Naturgesetze angemessen zu vermitteln, wenn jemand die Mathematik nicht versteht. Ich bedaure das, aber es ist wohl so.
Richard Feynman

In diesem Kapitel werden die verschiedenen Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe thematisiert. Die Abhängigkeit der Wechselwirkungen von der Spitzen-Proben Geometrie werden dabei genau betrachtet und allfällige Approximationen untersucht.

Des weiteren werden in diesem Kapitel die Auswirkungen dieser Wechselwirkungen auf den oszillierenden Cantilever mathematisch beschrieben. Da die bestehende Literatur jeweils nur einzelne Themen mit verschiedenen Notationen und verschiedenen mathematischen Methoden beschreibt, wird hier versucht, eine einheitliche Gesamtübersicht zu liefern. Die gesamte Theorie, welche in der weiteren Arbeit in den Experimenten benutzt wird, wird dabei nur aus Newtonschen Bewegungsgleichungen unter Zuhilfenahme von einigen Integralumformungen hergeleitet.

2.1. Wechselwirkungskräfte

Die wechselwirkenden Kräfte zwischen Spitze und Probe bilden das physikalische Fundament des Kraftmikroskops. Die Summe der verschiedenen Kräfte, welche zwischen Spitze und Probe wirken, verbiegen den Federbalken des AFMs. Diese Verbiegung des Cantilevers wird im statischen AFM-Modus als Eingangssignal für den Distanzregler verwendet, welcher die Verbiegung durch Anpassen der Distanz auf einem festen Wert hält. Die potentielle Energie V_{ts} zwischen Spitze und Probe²⁶ bewirkt eine Kraftkomponente, welche durch $F_{ts} = -\partial V_{ts}/\partial z$ gegeben ist und senkrecht zur Probe steht. Es kann wie folgt eine Federkonstante k_{ts} der Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe definiert werden: $k_{ts} = -\partial F_{ts}/\partial z$. Je nach Betriebsmodus des Kraftmikroskops wird F_{ts} oder eine davon abgeleitete Grösse (wie z.B. die Frequenzverschiebung) als Feedback-Signal verwendet.

Die zwischen Spitze und Probe wirkenden Kräfte können in langreichweitige und kurzreichweitige Kräfte eingeteilt werden. Unter den langreichweitigen werden elektrostatische, van der Waals, magnetische oder Adhäsionskräfte verstanden. Bei unseren Experimenten spielen jedoch nur die zwei Erstgenannten eine Rolle, da weder magnetische Kraftsensoren noch magnetisierte Proben verwendet werden. Die langreichweitigen Adhäsionskräfte, welche bei Messungen an Luft immer auftreten, werden durch die Verwendung eines Ultrahoch-Vakuums unterbunden. Die kurzreichweitigen Kräfte, welche eine Reichweite von unter einem Nanometer haben, werden auch chemische Kräfte genannt, da sie für das Bilden der chemischen Bindungen verantwortlich sind.

Die gesamte zwischen Spitze und Probe wirkende Kraft kann als Superposition der verschiedenen Kraftbeiträge geschrieben werden:

$$F_{ts,\text{tot}}(z) = F_{\text{el}}(z) + F_{\text{vdW}}(z) + F_{\text{kurz.}}(z) \quad (2.1)$$

Dabei hängen die verschiedenen Kräfte von der Spitzengeometrie ab; in dieser Arbeit wird als Standard ein konisches Spitzenmodell mit einem sphärischen Ende mit Radius R benutzt. Die kurzreichweitigen Kräfte gehen von einer Nanospitze aus, welche aus der Halbkugel hervorsticht.

Die in den verschiedenen Modellen benutzte Nomenklatur für die verschiedenen Distanzvariablen D , d , A , z und q ist in Abb. 2.1 zusammengefasst.

2.1.1. Elektrostatische, kapazitive Kräfte

Elektrostatische Kräfte treten auf, wenn Spitze sowie Probe elektrisch leitfähig sind und dazwischen eine elektrische

²⁶ ts steht für tip-sample, engl. für Spitze-Probe.

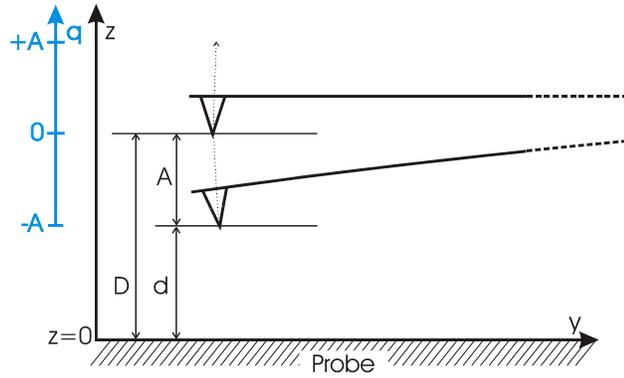


Abbildung 2.1. Die Grafik zeigt die Nomenklatur für die Variablen A , D , d , q und z , wobei A die Amplitude der oszillierenden Spitze ist, D den Abstand zwischen Spitze und Probe im Schwingungsnullpunkt bezeichnet und d der minimale Spitzen-Proben-Abstand ist, welcher bei maximaler Auslenkung des Federbalkens auftritt. z bezeichnet den momentanen Abstand zwischen Spitze und Probe. q gibt bei einem schwingenden Cantilever die aktuelle Auslenkung aus der Ruhelage an. Da die Länge des Federbalkens ($L \approx 250\mu\text{m}$) viel grösser als die Amplitude ist ($A \approx 2 - 20\text{ nm}$), wird die horizontale Bewegung der Spitze normalerweise vernachlässigt. Bei einer relativ grossen Amplitude von 20 nm ist diese laterale Bewegung der Spitze in y -Richtung immer noch kleiner als 1 pm .

Spannung angelegt ist. Die dann vorhandene elektrostatische Kraft wurde für verschiedene Geometrien von Spitze und Probe berechnet. Hudlet *et al.* [34] berechnet die elektrostatischen Kräfte für ein Spitzenmodell, welches den verwendeten AFM-Spitzen sehr nahe kommt: die Spitze wird durch eine Halbkugel und einen anschliessenden Konus beschrieben. Law und Rieutord [35] haben dieses Modell experimentell überprüft und eine gute Übereinstimmung auf der ganzen Distanzskala gemessen, wenn sie zusätzlich zu Halbkugel und Konus den Beitrag des Federbalkens berücksichtigen. Für kleine Distanzen z zwischen Spitze und Probe ist die Wechselwirkung jedoch vom Scheitelpunkt der Spitze dominiert, welche als Kugel mit dem Radius R beschrieben werden kann. Die elektrostatische Kraft für diese Anordnung ist dann gegeben durch

$$F_{\text{el}}(z) = \frac{-\pi\varepsilon_0 R^2 (U_{\text{Bias}} - U_{\text{CPD}})^2}{z(z + R)}, \quad (2.2)$$

wobei ε_0 die elektrische Feldkonstante und z der momentane Abstand zwischen Spitze und Probe ist. U_{Bias} ist die angelegte elektrische Spannung zwischen Spitze und Probe und U_{CPD} das Kontaktpotential, welches als Differenz zwischen den Austrittsarbeiten von Spitzen- und Probenmaterial definiert ist. Für Distanzen $z \ll R_0$ geht Gleichung 2.2 approximativ in

$$F_{\text{el}}(z) = \frac{-\pi\varepsilon_0 R_0 (U_{\text{Bias}} - U_{\text{CPD}})^2}{z}, \quad (2.3)$$

über. Der Vergleich der beiden Graphen der Gleichungen (2.2 und 2.3) in Abb. 2.2 zeigt nur sehr geringfügige Abweichungen für einen Spitzenradius von 50 nm .

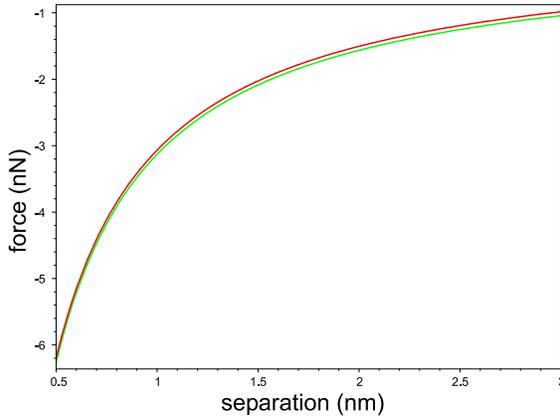


Abbildung 2.2. Vergleich der exakten und der approximierten Gleichung für die elektrostatische Kraft zwischen einer Kugel mit Radius $R_0 = 50$ nm und einer Ebene bei einer Spannung von 1.5V. Die approximierten Kraft ist in grün, die exakte Kraft in rot eingezeichnet. Für kleine Distanzen genügt die Approximation. Für grössere Distanzen ist eine kleine Abweichung zu erkennen. Für noch grössere Distanzen muss der Konus berücksichtigt werden.

Bei grösseren Abständen $R_0 \ll z \ll H$ gelten die Glgn. (2.2-2.3) nicht, da die elektrostatische Kraft dann vor allem von der makroskopischen Spitzengeometrie (Konus mit der Höhe H) dominiert ist und die Halbkugel an deren Spitze eine untergeordnete Rolle spielt [35].

Die Elektrostatik kann einen beträchtlichen Anteil an die Gesamtkraft liefern, wenn der Spitzenradius gross ist. Es empfiehlt sich für die meisten Arten von Messungen, die Kontaktspannung mit Hilfe der angelegten Bias-Spannung zu kompensieren und so den Einfluss von elektrostatischen Kräften zu minimieren. Diese Spannung kann mit einem sog. *Kelvin-Experiment* ermittelt werden, indem die Bias-Spannung variiert und die Frequenzverschiebung aufgezeichnet wird. Die gemessene Frequenzverschiebung hat die Form einer Parabel (vgl. Glg. 2.3), in deren Scheitelpunkt sich die negative Kontaktspannung befindet [36, 37]. Es gibt jedoch auch Fälle, in denen langreichweitige Kräfte zur Stabilisierung des Distanzreglers beitragen können und deshalb erwünscht sind.

Es sei noch erwähnt, dass die elektrostatische Kraft nicht nur eine langreichweitige Kraftkomponente besitzt. In ionischen Kristallen, wo benachbarte Atome das umgekehrte Ladungsvorzeichen besitzen, hat das elektrische Feld eine kurzreichweitige exponentielle Distanzabhängigkeit [38].

2.1.2. Elektrostatische Bild-Ladungen

Lokalisierte, statische Ladungen auf isolierenden Oberflächen können Bild-Ladungen²⁷ in der leitenden AFM-

²⁷ engl.: Image-Charges

Spitze induzieren [36]. Die Oberflächenladungen können bei Bedarf mit Hilfe einer Polarisierung der Probe neutralisiert werden, was durch Anlegen einer Bias-Spannung an die Probenrückseite erreicht werden kann.

Ein Problem bleiben jedoch lokale, ortsfeste Ladungen, welche zum Beispiel bei einem „tipcrash“²⁸ auf einem Isolator entstehen. Diese Ladungen können nicht abfliessen und erzeugen grosse lokale elektrostatische Kräfte und verunmöglichen dadurch das Abbilden dieses Bereichs auf der Probe.

2.1.3. Van der Waals-Kraft

Die Fluktuation von elektrischen Dipolmomenten und deren gegenseitige Polarisation ist der Ursprung der van der Waals-Kraft²⁹, welche auch London Kraft genannt wird. Für zwei Atome im Abstand z variiert die Energie mit $1/z^6$. Nach einem Ansatz von Hamaker[19], ist die ganze Wechselwirkungsenergie zwischen Spitze und Probe durch die Summe der individuellen Wechselwirkungen jedes einzelnen Atoms mit jedem Atom der Probe gegeben; Wechselwirkungen innerhalb der Spitze und innerhalb der Probe werden dabei vernachlässigt. Die van der Waals Dipol-Wechselwirkung U_{vdW} zwischen zwei Atomen ist

$$V_{vdW} = -\frac{A_H}{r^6}, \quad (2.4)$$

wobei A_H die Hamaker-Konstante und r der Abstand zwischen den zwei betrachteten Atomen ist.

Das Aufintegrieren über das gesamte Spitzenvolumen (Kugel mit Radius R_0) und das Volumen der Probe (unendlich ausgedehnte Ebene mit unendlicher Tiefe) ergibt schlussendlich folgendes Van der Waals-Potential [19]:

$$V_{vdW} = -\frac{A_H R_0}{6z}. \quad (2.5)$$

Hierbei ist z der Abstand zwischen der Oberfläche und dem vordersten Spitzenatom. Die van der Waals-Kraft für ein sphärisches Spitzenmodell ist dann

$$F_{vdW} = -\frac{A_H R_0}{6z^2}. \quad (2.6)$$

Wird das Spitzenmodell um einen an die Halbkugel anschliessenden Konus erweitert, dann ist die van der Waals-Kraft durch

$$F_{vdW} = -\frac{A_H}{6} \left(\frac{R_0}{z^2} + \frac{\tan^2 \alpha}{z + R_\alpha} - \frac{R_\alpha}{z(z + R_\alpha)} \right) \quad (2.7)$$

²⁸ Unter einem „tipcrash“ versteht man die unsanfte Berührung der AFM-Spitze mit der Probe im Nichtkontakt-Modus.

²⁹ In dieser Arbeit wird oft vdW als Abkürzung für *van der Waal* benutzt.

gegeben. Dabei ist α der Öffnungswinkel des Konus und $R_\alpha = R_0(1 - \sin(\alpha))$.

Für ein pyramidales oder ein konisches Spitzenmodell ergibt sich statt einer $1/z^2$ -Abhängigkeit für die Halbkugel ein Kraftgesetz, welches proportional zu $1/z$ ist [39]. Die Hamaker-Konstante A_H ist von den beteiligten Materialien abhängig; üblicherweise ist die Hamaker-Konstante in der Grössenordnung 10^{-18} bis 10^{-20} Joule. Für grosse Spitzenradien R_0 kann auch diese langreichweitige Kraft gross werden (in der Grössenordnung von ~ 10 nN).

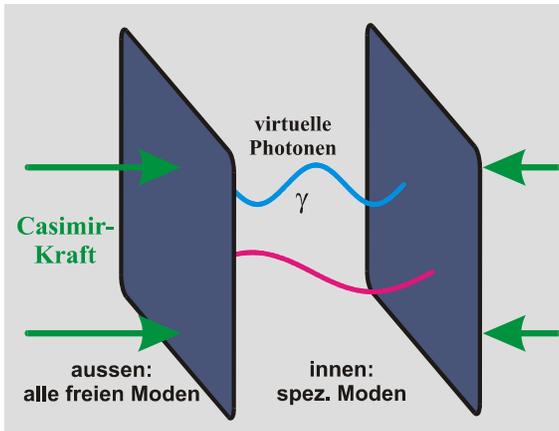


Abbildung 2.3. Gegenüber dem Vakuum fehlen zwischen den Metall-Platten viele Schwingungsmodi. Dadurch entsteht die so genannte Casimir-Kraft.

Im Ansatz von Hamaker wird die endliche Lichtgeschwindigkeit und die damit verbundenen Retardations-Effekte, welche von Casimir und Polder [40] beschrieben wurden, nicht berücksichtigt. Diese Effekte werden wichtig, wenn die Distanz zwischen den Dipolen grösser wird als die Absorptions-Wellenlänge der Materialien [41], d.h. einige hundert Angström. Die Casimir-Kraft entsteht aufgrund der Nullpunktsenergie des elektromagnetischen Feldes und den zu diesen Energieeigenwerten entsprechenden Schwingungsmodi. Werden zwei metallene Platten, welche parallel zueinander sind, genommen, so können dazwischen nicht alle freien Schwingungsmodi existieren: es bleiben nur die Schwingungsmodi, deren Vielfaches der halben Wellenlänge mit dem Plattenabstand übereinstimmt (siehe Abbildung 2.3). Anders formuliert können zwischen den Leiterplatten nur virtuelle Photonen bestimmter Frequenz entstehen. Die Folge dieses Defizits an Schwingungsmodi innerhalb der Platten gegenüber des Bereichs ausserhalb der Plattenanordnung ist ein Quantendruck bzw. eine Casimir-Kraft von aussen, der die Platten zusammenbringt. Mohideen und Roy [42] haben mit Hilfe eines Kraftmikroskops diese Kraft zwischen einer sphärischen, metallischen AFM-Spitze und einer metallischen Oberfläche gemessen und erhalten für Abstände zwischen 0.1 und 0.9 μm Ergebnisse, welche gut mit der Theorie übereinstimmen. Bei

einer relativ grossen effektiven Fläche von $10 \mu\text{m}^2$ ist diese Kraft aber nur im Pico-Newton Bereich. Deshalb ist diese Kraft für unsere Messungen von keiner Bedeutung und wir haben ihr deshalb keine weitere Beachtung geschenkt. Zudem interessieren uns meist Messungen in Abständen von 0 bis etwa 30 nm, bei welchen die Casimir-Kraft in die unretardierte van der Waals-Kraft übergeht.

2.1.4. Kurzreichweitige Kräfte

Zusätzlich zu den eben beschriebenen langreichweitigen Kräften existieren, wie schon gesagt wurde, kurzreichweitige Kräfte. Auf dieser Grössenordnung von Bruchteilen von Nanometern können chemische Bindungen entstehen; deshalb werden diese kurzreichweitigen Kräfte auch als chemische Kräfte bezeichnet.

a. Lennard-Jones Potential

Beim Lennard-Jones Potential handelt es sich um ein empirisches Potential, dessen Parameter E_{bond} und χ der Topftiefe respektive dem Kollisionsabstand zweier Atome entsprechen. Das Lennard-Jones Potential ist gegeben durch [43]:

$$V_{\text{LJ}}(z) = -4E_{\text{bond}} \left(\frac{\chi^6}{z^6} - \frac{\chi^{12}}{z^{12}} \right) \quad (2.8)$$

Der Gleichgewichtsabstand σ steht in Zusammenhang mit dem Kollisionsabstand χ : $\sigma = 2^{1/6} \cdot \chi$. Dadurch ergibt sich eine entsprechende Formel [39]:

$$V_{\text{LJ}}(z) = -E_{\text{bond}} \left(2 \frac{\sigma^6}{z^6} - \frac{\sigma^{12}}{z^{12}} \right) \quad (2.9)$$

Der Exponent für den anziehenden Term des Lennard-Jones Potential wird meist auf $m = 6$ gesetzt (dies entspricht der van der Waals-Kraft zwischen zwei Atomen, welche dann die langreichweitige van der Waals-Kraft dominiert. Für den Exponenten des repulsiven Terms, welcher die kurzreichweitige Pauli-Abstossung beschreibt, wird willkürlich $n = 12$ gewählt; der Exponent muss grösser sein als 6 und zur schnelleren Berechnung eignet sich dazu 12; diese Kombination wird üblicherweise mit (12-6) bezeichnet. Mit der Wahl (12-6) können z.B. die thermodynamischen Eigenschaften von Edelgasen bei kleinen Dichten gut reproduziert werden. Diese häufig verwendete Form (12-6) wird als Lennard-Jones-Potential bezeichnet. Handelt es sich um zwei Moleküle, so wird der Gleichgewichtsabstand σ auch als Van der Waals-Radius bezeichnet (siehe Abb. 2.4).

Die Exponenten für die Kraft erhöhen sich im Vergleich zum Potential um eins, und es ergibt sich:

$$F_{\text{LJ}}(z) = -24 \frac{E_{\text{bond}}}{\sigma} \left(\frac{\sigma^7}{z^7} - 2 \frac{\sigma^{13}}{z^{13}} \right) \quad (2.10)$$

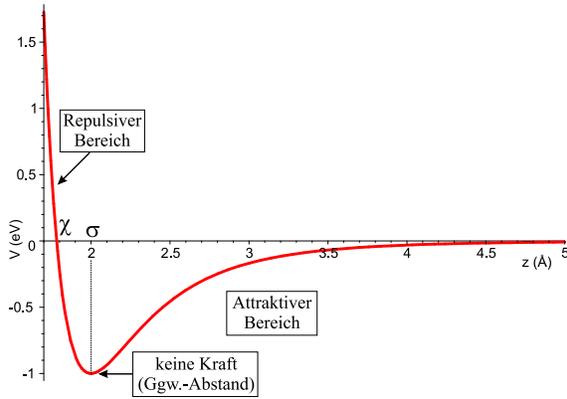


Abbildung 2.4. Lennard-Jones Potential für $\sigma=2\text{\AA}$ (resp. $\chi=1.78\text{\AA}$) und $E_{\text{bond}}=1\text{eV}$. Im langreichweitigen Bereich dominiert der attraktive $1/z^6$ -Term, im kurzreichweitigen dominiert $1/z^{12}$ und das Potential ist stark abstossend. Der Gleichgewichtsabstand wird auch vdW-Radius genannt.

b. Morse-Potential

Ein anderes, empirisches Modell für kurzreichweitige Kräfte bietet das Morse-Potential. Es handelt sich dabei um die potentielle Energie eines zweiatomigen Moleküls für welches die Schrödinger-Gleichung gelöst werden kann. Für ein H_2^+ -Ion kann die kovalente Bindung quantenmechanisch exakt berechnet werden. Mit dem Morse-Potential lässt sich bei richtiger Wahl der Parameter σ , κ und E_{bond} ein exakter Fit an die analytische Lösung des H_2^+ -Problems berechnen. Das Morse-Potential beschreibt eine chemische Bindung mit der Bindungsenergie E_{bond} , dem Gleichgewichtsabstand σ und einer Zerfallslänge κ .

$$V_{\text{Morse}} = -E_{\text{bond}} \left(2e^{-\kappa(z-\sigma)} - e^{-2\kappa(z-\sigma)} \right) \quad (2.11)$$

Das Morse-Potential ist asymmetrisch; d.h. es ist vom Gleichgewichtsabstand her schwieriger die Bindung zu komprimieren als sie auseinander zu ziehen (siehe Abb. 2.5). Das Morse-Potential geht nicht auf die Anisotropie einer chemischen Bindung ein; d.h. die Winkelabhängigkeit der chemischen Bindung wird nicht berücksichtigt.

Die Kraft $F_{\text{Morse}}(z)$ berechnet sich mit $F = -dV/dz$:

$$F_{\text{Morse}} = -2\kappa E_{\text{bond}} \left(e^{-\kappa(z-\sigma)} - e^{-2\kappa(z-\sigma)} \right) \quad (2.12)$$

2.2. Energie-Dissipation im Nichtkontakt-AFM

Historisch gesehen ist die Messung von Energieverlusten durch Spitzen-Proben Wechselwirkungen ein wichtiges Gebiet der Reibungskraftmikroskopie, wo die AFM-Spitze in leichtem Kontakt über die Spitze gleitet [44].

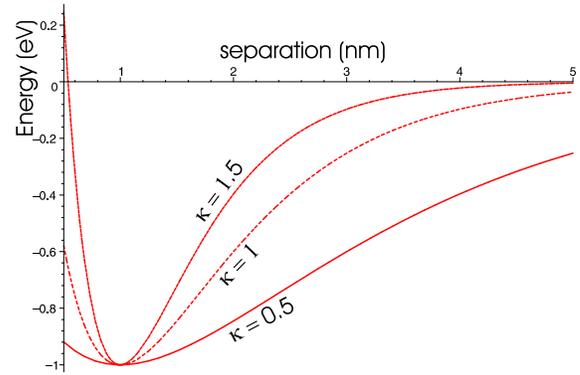


Abbildung 2.5. Das Morse-Potential für verschiedene Zerfallslängen κ . ($E_{\text{bond}} = 1\text{ eV}$, $\sigma = 1\text{ nm}$)

Der Energieverlust durch Reibung wird durch Phonon-Anregung, Elektronen-Anregung und irreversible Änderungen der Oberfläche verursacht. In typischen *Stick-Slip*-Experimenten³⁰ ist die dissipierte Energie pro *Stick-Slip*-Event in der Größenordnung von 1 eV.

Die laterale Auflösung im Kontakt-Modus ist jedoch aufgrund von Adhäsionskräften durch eine minimale Kontaktfläche von einigen Atomen begrenzt. Dieses Problem wurde, wie in der Einführung beschrieben, durch die Entwicklung des dynamischen Nichtkontakt-Modus behoben. Auch im Nichtkontakt-Modus, in welchem die atomare Struktur von Spitze und Probe zuverlässig erhalten bleibt, tritt Dissipation auf. Im dynamischen Modus kann die Dämpfung der Cantilever-Schwingung aus der Anregungsenergie A_{exc} bestimmt werden. Diese Anregungsamplitude ist nötig, um eine konstante Amplitude der Cantileverschwingung aufrecht zu erhalten.

Verglichen mit der Reibungskraftmikroskopie ist die Interpretation von Nichtkontakt-Messungen aufgrund der vertikalen Schwingung der Spitze komplizierter. Zusätzlich ist es schwierig, die Quelle der Dissipation für die gemessene Dämpfung anzugeben.

2.2.1. Dämpfung des freien Cantilevers

Durch innere Reibung des frei schwingenden Cantilevers entsteht in jeder dynamischen Kraftmessung ein Energieverlust ΔE_{cl} . Dieser Energieverlust pro Schwingungszyklus steht in Zusammenhang mit der Güte Q_0 des freien Levers

$$\Delta E_{cl} = 2\pi \frac{E}{Q_0} = 2\pi \frac{kA^2}{2} \frac{1}{Q_0} \quad (2.13)$$

Da die dissipativen Wechselwirkungskräfte F_{ts} für den freien Cantilever verschwinden, besteht eine Beziehung

³⁰ Als „stick-slip“ wird eine ruck-gleitende Stotterbewegung bezeichnet. Dabei bleibt die AFM-Spitze jeweils an den Atomen hängen und gleitet danach zum nächsten Atom.

zwischen den Amplituden der Anregung und der Schwingung, welche weiter unten in Gleichung 2.39 hergeleitet wird:

$$A_{exc,0} = \frac{A}{Q_0} = A \frac{\Delta E_{cl}}{2\pi E}. \quad (2.14)$$

Die Null in $A_{exc,0}$ und in Q_0 wird dabei als Konvention für eine Anregungsamplitude und einen Q -Wert unendlich weit weg von der Probe definiert.

2.2.2. Dämpfung in Probennähe

Wird die Distanz zwischen Spitze und Probe verkleinert, so dass die Spitze mit der Probe wechselwirkt, kann eine zusätzliche Dämpfung der Schwingung auftreten. Diese zusätzliche Dissipation ΔE_{ts} , verursacht durch Spitzen-Proben-Wechselwirkung, wird aus dem Anregungssignal A_{exc} bestimmt. Dieses muss erhöht werden um die Amplitude A konstant zu halten.

$$A_{exc} = A \frac{\Delta E_{cl} + \Delta E_{ts}}{2\pi E} = A \left(\frac{1}{Q_0} + \frac{\Delta E_{ts}}{2\pi E} \right) \quad (2.15)$$

Der Energieverlust pro Schwingungszyklus aufgrund der Spitzen-Proben-Wechselwirkung kann nun einfach berechnet werden:

$$\Delta E_{ts} = 2\pi \frac{E}{Q_0} \left(\frac{A_{exc}}{A_{exc,0}} - 1 \right). \quad (2.16)$$

Das Anregungssignal A_{exc} steht uns bei der vorhandenen Elektronik zur Verfügung (siehe Schema 1.8) und kann als zusätzliche Information zu jedem gemessenen Bild mit aufgezeichnet werden. Dadurch wird man, zusätzlich zur konservativen Wechselwirkungskraft, welche durch die Frequenzverschiebung repräsentiert wird, auch über die dissipativen Wechselwirkungen informiert [45, 46].

Der in solchen Nichtkontakt-Dissipations-Experimenten beobachtete Energieverlust pro Schwingungszyklus von etwa 100 meV ist vergleichbar mit dem Verlust von 1eV, welcher bei Kontakt-Messungen beobachtet wurde [47]. Werden im Kontakt-Experiment einige Atome als Kontaktfläche angenommen, so ist die dissipierte Energie, welche zur Bildung und zum Aufbrechen einer chemischen Bindung dient, in der Größenordnung von 100 meV pro Atom.

Die Ursprünge der beobachteten zusätzlichen Dissipation sind vielseitig. Es wird zwischen scheinbarer Energie-Dissipation (z.B. durch eine anharmonische Cantilever-Schwingung oder durch Artefakte von einem nicht perfekt arbeitenden Phasen-Regler), geschwindigkeitsabhängiger Dissipation (z.B. Joule'sche Dissipation) und Dissipation aufgrund von Hysterese (z.B. aufgrund von atomaren Instabilitäten) unterschieden.

2.2.3. Scheinbare Dissipation

Dieser Begriff, welcher im Englischen mit *apparent dissipation* bezeichnet wird, umfasst verschiedene Formen der Dissipation.

- Die Kräfte, welche in kurzer Distanz zur Probe auf die Cantileverspitze einwirken, sind hochgradig **nicht-linear**, was zu Verkrümmungen der Resonanzkurve führt. Solche Effekte wurden theoretisch von Aimé *et al.* [48] und Gauthier und Tsukada [49] diskutiert und auch schon experimentell von Erlandsson und Olsson [50] bei sehr kleinen Amplituden beobachtet. Bei den in dieser Arbeit gezeigten Experimenten wurde jedoch immer mit relativ grossen Amplituden gemessen, so dass dieser Effekt vernachlässigt werden kann.
- Falscheinstellungen im Reglersystem können zu Artefakten in der Dämpfung führen, da $A_{exc} = A/Q$ nur gilt, wenn die Phase zwischen Anregung und Schwingung immer exakt $\varphi = 90^\circ$ beträgt. Die Einstellung dieser Phase wurde zu Beginn jedes Experiments für den freien Cantilever justiert; der verwendete PLL sorgt dafür, dass auch der angenäherte, wechselwirkende Cantilever *phasengerecht* angeregt wird [47]. Deshalb kann auch diese Dissipations-Quelle vernachlässigt werden.

2.2.4. Dissipation von Hysterese-Prozessen

Dissipation kann auftreten, wenn die Kräfte während dem Annähern und dem Zurückziehen des schwingenden Cantilevers verschieden sind. Das kann zum Beispiel dadurch entstehen, wenn einige Atome an der Spitze oder an der Probe die Position ändern. Ein solcher Positionswechsel könnte bei jedem Schwingungszyklus auftreten. Siehe dazu auch Abbildung 2.6.

2.2.5. Geschwindigkeitsabhängige Dissipation

Dieser Dissipationstyp, welcher auch als *Reibungsähnliche Dissipation* bezeichnet wird, ist charakterisiert durch eine Reibungskraft, welche proportional zur Geschwindigkeit der Spitze ist: $F_{\text{friction}}(z) = -\gamma(z)\dot{z}$. Solche Reibungskräfte können verschiedene physikalische Ursprünge haben:

- **Joule'sche Dissipation** kann entstehen, wenn eine Gleichspannung zwischen Spitze und Probe angelegt ist oder wenn ein Kontaktpotentialunterschied zwischen den zwei Materialien besteht [46]. Das Spitzen-Proben-System stellt dann einen Kondensator dar, welcher pro Schwingungszyklus geladen und entladen wird, was einen Stromfluss im Spitzen- und Probenmaterial zur

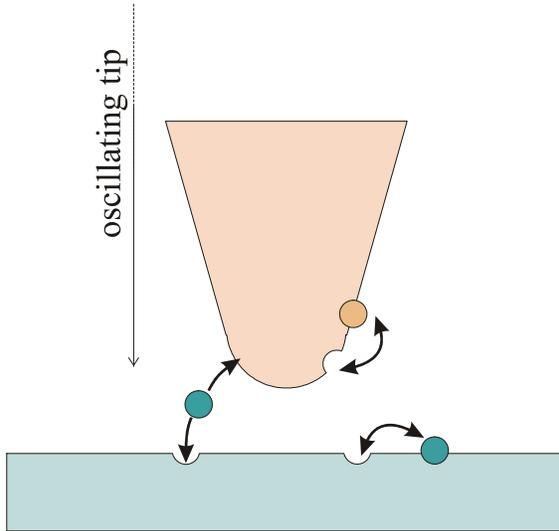


Abbildung 2.6. Energieverlust wie er aufgrund von hysteretischen Prozessen entsteht. In dieser Abbildung sind beispielhaft Positionswechsel von drei Atomen dargestellt.

Folge hat. Diese Ströme führen zu einem Energieverlust, wenn die Materialien einen Ohmschen Widerstand aufweisen. Spitze und Probe bilden einen RC-Kreis mit einer endlichen Frequenz. Dadurch hinkt die Ladung auf dem Kondensator der anregenden Schwingung hinterher; die Kraft, die zwischen Spitze und Probe wirkt, ist also nicht gleich gross für die annähernde und die sich entfernende Spitze. Es entsteht dadurch eine langreichweitige Form der Dissipation. In Metallen mit guter elektrischer Leitfähigkeit sollte diese Ohm'sche Dämpfung sehr klein sein und kann vernachlässigt werden.

- Die sogenannte **Brownsche Dissipation** entsteht durch Koppelung von Atom-Vibrationen verursacht durch deren gegenseitige kurzreichweitige Wechselwirkung. Obwohl Phononen typischerweise viel höhere Frequenzen als die der Cantileverschwingung aufweisen, stört deren Existenz die Reversibilität des Prozesses: die Kraft während dem Annähern und dem Zurückziehen der Spitze ist nicht gleich. Die dadurch entstehende Dämpfung wurde mit dem Fluktuations-Dissipations Theorem berechnet [49, 51, 52], wobei das berechnete Resultat γ um elf Größenordnungen kleiner ist als üblicherweise gemessene Werte. Erst durch Benutzung von langreichweitigen Kräften und durch eine weiche³¹ Vibrations-Antwort des aus der Oberfläche herausgezogenen Atoms (sog. Relaxationseffekte) konnte durch Kantorovich [53] der theoretische Wert etwas erhöht werden. Er ist aber immer noch rund einen Faktor 1'000 zu klein.

Etwas phenomenologischer wurde die zusätzliche Dissipation der harmonisch schwingenden Spitze durch ei-

³¹ Weich ist in diesem Zusammenhang eine niederfrequente Antwort des Kollektivs.

ne mechanische Antwort der Probe von Aimé *et al.* [54] beschrieben. Der Energieverlust pro Schwingungszyklus ist dort

$$\Delta E_{ts} = \pi \sum_{n=1}^{\infty} \text{Im} \chi_s(n\omega) n F(n\omega)^2, \quad (2.17)$$

wobei $\chi_s = (k_s + i\omega\gamma_s)^{-1}$ ist und $F(n\omega)$ dem n -ten Fourierkoeffizienten der periodischen Serien von Pulsen entspricht, welche durch die Kraft $F(z(t))$ erzeugt werden. χ_s ist eine komplexe Funktion welche die lokale mechanische Antwort beschreibt und sich aus der lokalen Federkonstante k_s und der lokalen mechanischen Dämpfung γ_s der Probe zusammensetzt. Es können sowohl kurz- wie auch langreichweitige Kräfte zur gesamten Kraft F beitragen. Boisgard *et al.* [55, 56] hat diesen Formalismus benutzt, um die viskoelastische Antwort der Probe zu berechnen, wenn zwischen Spitze und Probe eine van der Waals Kraft wirkt. Die dabei erhaltenen Gleichungen werden in Abschnitt 2.6.1 kurz zusammengefasst und in Kapitel 3.2 für die Analyse eines Experiments angewandt.

2.3. Frequenzverschiebung

2.3.1. Frequenzverschiebung aufgrund einer konservativen Kraft mit konstanten Kraft-Gradienten

Wird ein schwingender Cantilever in die Nähe einer Probe gebracht, so wirkt auf die Mikroskop-Spitze eine konservative Kraft, welche die Schwingungsfrequenz von f_0 zu $f = f_0 + \Delta f$ verschiebt. Für einen harmonischen Oszillator ist die Eigenfrequenz $f = 1/(2\pi) \cdot \sqrt{k^*/m^*}$, wobei k^* die effektive Federkonstante und m^* die effektive Masse bezeichnet. Wenn die zweite Ableitung des Potentials zwischen Spitze und Probe $k_{ts} = \partial^2 V_{ts}/\partial z^2$ konstant über die ganze Schwingung des Cantilevers ist, dann gilt: $k^* = k + k_{ts}$. Dabei bezeichnet k die Federkonstante des Cantilevers. Die Frequenzverschiebung lässt sich dann wie folgt schreiben:

$$\Delta f = f_0 \cdot \frac{\sqrt{k^*}}{\sqrt{k}} - f_0 \quad (2.18)$$

Wenn $k_{ts} \ll k$, dann lässt sich k^* nach Taylor um k folgendermassen entwickeln:

$$\sqrt{k^*} = \sqrt{k} + \frac{1}{2\sqrt{k}} \underbrace{(k^* - k)}_{k_{ts}} \quad (2.19)$$

Wird dies in Gleichung 2.18 eingesetzt, so erhält man eine Näherung für die Frequenzverschiebung bei konstantem k_{ts} von:

$$\Delta f \approx f_0 \frac{k_{ts}}{2k} \quad (2.20)$$

Durch die Bestimmung von Δf ergibt sich also der Kraft-Gradient zwischen Spitze und Probe. Anwendung findet diese Formel einzig für sehr kleine Amplituden, verglichen mit der Distanz zwischen Spitze und Probe.

Normalerweise werden in der Nicht-Kontakt Rasterkraftmikroskopie jedoch grosse Amplituden verwendet, welche viel grösser als der Wechselwirkungsbereich sind. Die Spitze untersucht die Wechselwirkung aus beinahe unendlich grosser Entfernung bis zum Punkt der nächsten Annäherung d . Dadurch existiert kein einfacher Zusammenhang zwischen der Verschiebung der Resonanzfrequenz und der Wechselwirkungskraft; die Frequenzverschiebung ist für grosse Amplituden also nicht proportional zum Kraftgradienten wie dies in Glg. 2.20 aufgeführt ist. Vielmehr muss hier die Bewegungsgleichung für die Schwingung des Cantilevers aufgestellt werden.

2.3.2. Frequenzverschiebung aufgrund einer beliebigen konservativen Kraft

In diesem Kapitel wird die Frequenzverschiebung aufgrund einer konservativen, reversiblen Kraft hergeleitet. Es wird angenommen, dass der Kraftsensor mit seiner Resonanzfrequenz schwingt. Für die Herleitung wird von der Bewegungsgleichung der AFM-Spitze ausgegangen:

$$\mu^* \frac{d^2 q}{dt^2} = -k \cdot q + F_{ts}(q), \quad (2.21)$$

wobei μ^* die effektive Masse des Levers ist. Die Bewegung des Cantilevers wird als periodisch angenommen. Sie kann in erster Näherung, wenn die Störung schwach ist, d.h. kleiner als die Energie E des schwingenden Cantilevers, wie folgt beschrieben werden:

$$q(t) := A \cdot \cos(2\pi f t) = A \cdot \cos(\omega t), \quad (2.22)$$

wobei A die ungestörte Schwingungsamplitude darstellt. Anharmonizitäten der Schwingung werden also vernachlässigt. Wird der Ansatz in die Bewegungsgleichung 2.21 eingesetzt, ergibt sich nach einigem Umformen

$$A \cdot \cos(\omega t) [k - \omega^2 \mu^*] = F_{ts}(q).$$

Multiplikation mit $\cos(\omega t)$ und Integrieren über $\int_0^{1/f} \dots dt$ führt zu

$$A [k - \mu^* \omega^2] \int_0^{1/f} \cos^2(\omega t) dt = \int_0^{1/f} F_{ts}(q) \cos(\omega t) dt.$$

Das Integral auf der linken Seite ergibt $1/(2f)$. Wird die effektive Masse durch die Eigenfrequenz beim freien Cantilever $f_0 = 1/(2\pi)\sqrt{k/\mu^*}$ ersetzt, erhält man nach einfachem Umformen

$$\frac{kA}{2f} \left(\frac{f_0^2 - f^2}{f_0^2} \right) = \int_0^{1/f} F_{ts}(q) \cos(\omega t) dt.$$

Wenn $f = f_0 + \Delta f$ und $|\Delta f| \ll f_0$ gesetzt wird, entsteht daraus der vereinfachte Ausdruck für die Frequenzverschiebung:

$$\Delta f = \frac{-f_0^2}{kA} \int_0^{1/f} F_{ts}(q) \cos(\omega t) dt. \quad (2.23)$$

Wir werden diesen Ausdruck noch öfter antreffen. Er bildet die Grundlage für eine ganze Serie nützlicher Anwendungen.

Oft wird in der Literatur auch folgende Schreibweise verwendet, welche durch Substitution mit $\varphi = 2\pi f t$ erhalten wird:

$$\Delta f = \frac{-f_0}{kA} \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} F_{ts}(q) \cos(\varphi) d\varphi. \quad (2.24)$$

Dieselbe Beziehung wurde von Giessibl [39], Livshits und Shluger [57], Dürig [58] und Aimé *et al.* [48] mit anderen mathematischen Methoden hergeleitet. Mit Hilfe dieser Formeln lässt sich, wenn eine analytische Funktion für die Kraft gegeben ist, die Frequenzverschiebung in Abhängigkeit der Amplitude A , der Eigenfrequenz f_0 und der Federkonstante k berechnen.

In Kapitel 2.7 geht es um das Invertieren dieser Formel; d.h. das Interesse liegt im Berechnen der Kraft zwischen Spitze und Probe, wenn die Frequenzverschiebung bekannt ist. In diesem Zusammenhang wird teilweise eine etwas andere Schreibweise für die Gleichungen 2.23 und 2.24 verwendet, welche durch Substitution von $q = A \cdot \cos(\omega t)$ erhalten wird. Zudem wird die obere Integrationsgrenze ($1/f$) durch $(1/2f)$ ersetzt. Dann ergibt sich aus Glg. 2.23:

$$\Delta f = \frac{2f_0^2}{kA} \int_A^{-A} F_{ts}(z+q) \frac{q}{A} \frac{dt}{dq} dq$$

und damit

$$\begin{aligned} \Delta f &= -\frac{2f_0}{2\pi k A^2} \int_A^{-A} \frac{-F_{ts} \cdot q}{A \sin(\omega t)} dq \\ &= -\frac{2f_0}{2\pi k A^2} \int_{-A}^A \frac{+F_{ts} \cdot q}{\sqrt{A^2(1 - \cos^2(\omega t))}} dq \end{aligned}$$

Nach Zurück einsetzen von q ergibt sich schlussendlich:

$$\Delta f = -\frac{f_0}{2k} \frac{2}{\pi A^2} \int_{-A}^A \frac{F_{ts}(D+q) \cdot q}{\sqrt{A^2 - q^2}} dq. \quad (2.25)$$

Die zwischen Spitze und Probe wirkende Kraft $F_{ts}(D+q)$ wird also mit einem Kern $w(q, A) = q/\sqrt{A^2 - q^2}$ gefaltet. Dieser Kern hat eine einfache physikalische Bedeutung: er besteht aus einem bipolaren Kopplungsterm q und der relativen Verweildauer bei Auslenkung q : $1/\sqrt{A^2 - q^2}$. In Figur 2.7(a) ist der Kern für $A = 1$ in Abhängigkeit von q dargestellt.

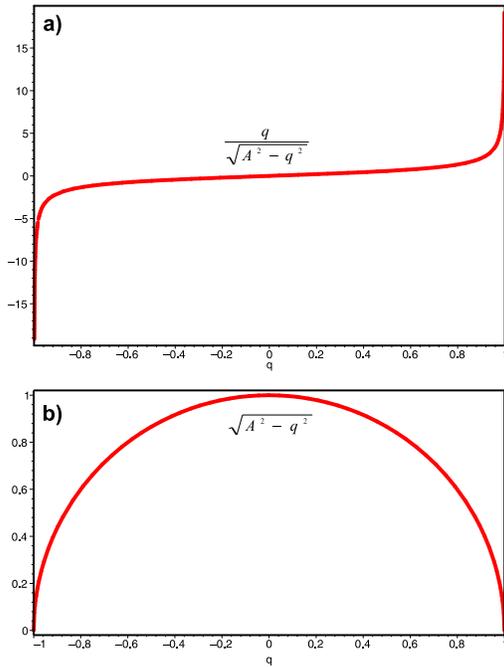


Abbildung 2.7. Kerne der beiden Integralgleichungen 2.25 und 2.26 für $A = 1$ in Abhängigkeit von $q = A \cdot \cos(\omega t)$. In (a) ist der Kern abgebildet, welcher mit der Kraft gefaltet wird, um die Frequenzverschiebung zu erhalten; in (b) der Kern, welcher mit dem Kraftgradienten k_{ts} gefaltet wird um Δf zu erhalten (vgl. dazu die Gleichungen 2.25 und 2.26).

Mit Hilfe partieller Integration wird Formel 2.25 leicht umgeschrieben:

$$\Delta f = -\frac{f_0}{2k} \frac{2}{\pi A^2} \int_{-A}^A \underbrace{F_{ts}(D+q)}_g \underbrace{\frac{q}{\sqrt{A^2 - q^2}}}_{f'} dq.$$

Wird bei der partiellen Integration $k_{ts} = dF_{ts}/dq$ benutzt, so folgt:

$$\Delta f = -\frac{f_0}{2k} \frac{2}{\pi A^2} \left(\underbrace{\left[-\sqrt{A^2 - q^2} \cdot F_{ts} \right]_{-A}^A}_{=0} + \int_{-A}^A \sqrt{A^2 - q^2} k_{ts} dq \right),$$

dann ergibt sich folgender Ausdruck:

$$\Delta f = \frac{-f_0}{2k} \frac{2}{\pi A^2} \int_{-A}^A k_{ts}(D+q) \sqrt{A^2 - q^2} dq. \quad (2.26)$$

Diese Gleichung ähnelt dem Ausdruck in Glg. 2.20 für die Frequenzabhängigkeit vom konstanten Kraftgradienten; hier wird jedoch das konstante k_{ts} durch ein gewichtetes k_{ts} ersetzt, wobei die Gewichtsfunktion $w'(q, A) = \sqrt{A^2 - q^2}$ ein Halbkreis mit dem Radius A ist, dividiert durch die Fläche eines Halbkreises $\pi A^2/2$ (vgl. Abb. 2.7). Für $A \rightarrow 0$ geht Glg. 2.26 in Gleichung 2.20 mit konstantem Kraftgradienten über.

2.3.3. Näherung für grosse Amplituden

Für grosse Amplituden A , d.h. A ist viel grösser als der Wirkungsbereich der Kraft F_{ts} , lässt sich eine Näherung für die Frequenzverschiebung angeben. Dazu wird zuerst die Formel 2.25 umgeschrieben, indem in $d + A + q = d + A + A \cdot \cos(\varphi) = d + z'$ mit z' substituiert wird. Daraus ergibt sich nach einigem Umformen:

$$\Delta f = \frac{f_0}{k A^{3/2} \pi} \int_0^{2A} \frac{F_{ts}(d+z')}{\sqrt{2z'}} \cdot \frac{1 - \frac{z'}{A}}{\sqrt{1 - \frac{z'}{2A}}} dz'. \quad (2.27)$$

Wird berücksichtigt, dass A sehr gross im Vergleich zum Wirkungsbereich der Kraft ist, dann kann die obere Integrationsgrenze von $2A$ auf ∞ abgeändert werden. Zudem ist der zweite Faktor des Integranden unter diesen Voraussetzungen sehr nahe bei 1, wie das in Abb. 2.8 gezeigt wird. Durch diese 2 Näherungen ergibt sich für grosse Amplituden:

$$\Delta f_{1a} = \frac{f_0}{k A^{3/2} \pi} \int_0^{\infty} \frac{F_{ts}(d+z')}{\sqrt{2z'}} dz', \quad (2.28)$$

wobei der Index „1a“ für large amplitude (grosse Amplitude) steht.

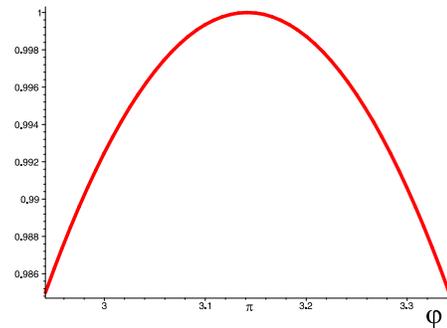


Abbildung 2.8. Dargestellt ist der zweite Faktor des Integrals in Glg. 2.27 für die Winkel von $\pi/2 - 0.2$ bis $\pi/2 + 0.2$. Vorausgesetzt die Amplitude A ist sehr gross im Vergleich zum Wirkungsbereich von F_{ts} , so kann dieser zweite Faktor durch die Einheit approximiert werden.

Die Beziehung $\Delta f \propto A^{-3/2}$ wird durch eine Mess-Serie bei grossen Amplituden mit grosser Genauigkeit bestätigt (siehe Abbildung 2.9).

Da Δf_{1a} also für grosse Amplituden proportional zu $f_0/(\pi k A^{1.5})$ ist, erweist es sich als praktisch, die sogenannte *normierte Frequenzverschiebung* einzuführen ([39]):

$$\gamma := \frac{k A^{3/2}}{f_0} \Delta f, \quad (2.29)$$

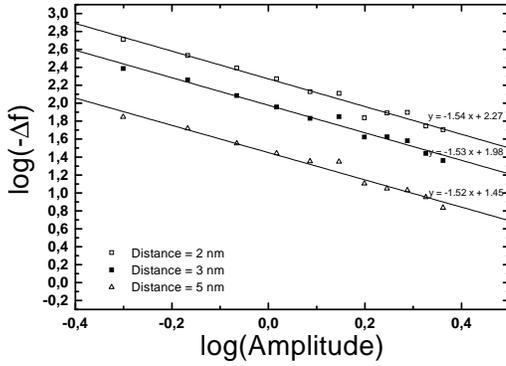


Abbildung 2.9. Doppellogarithmische Darstellung der Beziehung $\Delta f(A) \propto A^{-3/2}$ für drei verschiedene Distanzen. Die Messpunkte wurden Frequenz-Distanz-Kurven entnommen, welche bei verschiedener Amplitude gemessen und auf den Tunnelstrom abgebrochen wurden, um den Abstand d eindeutig festlegen zu können. Die gefitteten Werte liegen sehr nahe beim theoretischen Exponenten $-1,5$.

wodurch die Näherung für grosse Amplituden wie folgt geschrieben werden kann:

$$\gamma(d) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{F_{ts}(d+z')}{\sqrt{2z'}} dz'. \quad (2.30)$$

2.4. Dämpfung und dissipative Prozesse

2.4.1. Lösung der gesamten, phasenabhängigen Bewegungsgleichung

Die allgemeine Bewegungsgleichung beinhaltet neben den konservativen Kräften zwischen Spitze und Probe auch dissipative Prozesse und die Anregung des Cantilevers. Die Bewegungsgleichung sieht dann wie folgt aus:

$$\mu^* \ddot{q} + \frac{\mu^* \omega_0}{Q} \dot{q} + kq = F_{ts}(D+q, \dot{q}) + k \cdot A_{exc} \cos(\omega t + \varphi), \quad (2.31)$$

dabei bezeichnen μ^* , k und A_{exc} die effektive Masse, respektive die Federkonstante des Levers und die Amplitude des Anregungssignals. Die Kraft F_{ts} setzt sich aus konservativen und dissipativen Anteilen zusammen, $F_{ts}(z) = F_c(z) + F_d(z)$. Als Ansatz wird wie zuvor $q := A \cdot \cos(\omega t)$ verwendet. Dies ist unter folgenden Bedingungen gerechtfertigt [59]:

- Die Schwingung des Cantilevers ist nahezu sinusoidal, da die nichtlinearen Wechselwirkungskräfte viel kleiner als die rücktreibende Kraft des Federbalkens sind; d.h. $kA \gg F_{ts}^{max}$.

- Das Kraftmikroskop muss im *constant amplitude mode* betrieben werden; d.h. die Amplitude A wird mit Hilfe eines Amplitudenreglers auf einem konstanten Wert gehalten.
- Die Wechselwirkungskraft F_{ts} ist eine Funktion der Position der Spitze $z(t) = D + q(t)$ und deren Geschwindigkeit $\dot{z}(t) = \dot{q}(t)$.

Wird der Ansatz in die Bewegungsglg. 2.31 eingesetzt, so folgt nach Separation der Cosinus- und Sinus-Beiträge:

$$\begin{aligned} \cos(\omega t) \left[-\mu^* A \omega^2 + kA - kA_{exc} \cos \varphi \right]_{\alpha} + \\ \sin(\omega t) \left[-\frac{\mu^* A \omega_0 \omega}{Q} + kA_{exc} \sin(\varphi) \right]_{\beta} = F_{ts} \end{aligned} \quad (2.32)$$

Hierbei seien α , β nur zwei Notationen für die Klammerausdrücke. Multipliziert man Gleichung 2.32 mit $\cos(\omega t)$ und integriert über die Zeit von 0 bis $1/f$, so ergibt sich

$$\frac{1}{2f} \left[\dots \right]_{\alpha} + 0 \cdot \left[\dots \right]_{\beta} = \int_0^{1/f} F_{ts} \cdot \cos(\omega t) dt \quad (2.33)$$

Wird die effektive Masse $\mu^* = k^2/\omega_0^2$ gesetzt, so ergibt sich nach einigem Umformen:

$$\cos(\varphi) = \frac{A}{A_{exc}} \left(\frac{f_0^2 - f^2}{f_0^2} \right) - \frac{2f}{kA_{exc}} \int_0^{1/f} F_{ts} \cdot \cos(\omega t) dt \quad (2.34)$$

Wird Glg. 2.32 mit $\sin(\omega t)$ multipliziert und über die Zeit von 0 bis $1/f$ integriert, dann ergibt sich ganz ähnlich wie oben:

$$0 \cdot \left[\dots \right]_{\alpha} + \frac{1}{2f} \cdot \left[\dots \right]_{\beta} = \int_0^{1/f} F_{ts} \cdot \sin(\omega t) dt \quad (2.35)$$

und nach dem Einsetzen der effektiven Masse

$$\sin(\varphi) = \frac{A \cdot f}{QA_{exc}f_0} + \frac{2f}{kA_{exc}} \int_0^{1/f} F_{ts} \cdot \sin(\omega t) dt. \quad (2.36)$$

2.4.2. Verhalten bei Resonanz

Ist die Phase zwischen Anregung und Cantileverschwingung genau $\varphi = 90^\circ$, dann ergibt sich aus dem Cosinusausdruck 2.34 mit $\cos(90^\circ) = 0$ und unter der Näherung, dass $\Delta f \ll f_0$, wobei $f = f_0 + \Delta f$, die bereits bekannte Formel für die Frequenzverschiebung:

$$\Delta f \approx \frac{-f_0^2}{kA} \int_0^{1/f} F_{ts} \cdot \cos(\omega t) dt. \quad (2.37)$$

Befindet sich die Spitze so weit von der Probe weg, dass die Wechselwirkungskräfte F_{ts} verschwinden, dann schwingt der Cantilever bei der Eigenfrequenz f_0 .

Aus dem Sinusausdruck 2.36 ergibt sich bei Phase $\varphi = 90^\circ$:

$$A_{exc} = \frac{f}{f_0} \frac{A}{Q} + \frac{2f}{k} \int_0^{1/f} F_{ts} \cdot \sin(\omega t) dt \quad (2.38)$$

Mit der Approximation $\Delta f \ll f_0$ kann der Ausdruck noch etwas vereinfacht werden:

$$A_{exc} \approx \frac{A}{Q} + \frac{2f}{k} \int_0^{1/f} F_{ts} \cdot \sin(\omega t) dt \quad (2.39)$$

2.4.3. Einführen verkürzter Schreibweisen

An dieser Stelle wird eine verkürzte Schreibweise eingeführt. \tilde{F}_c und \tilde{F}_d entsprechen darin den ersten Fourierkomponenten der konservativen, respektive der dissipativen Kräfte, welche während eines Schwingungszykluses auftreten:

$$\tilde{F}_c = \int_0^{1/f} F_{ts}(D + A \cos \omega t) \cdot \cos(\omega t) dt \quad (2.40)$$

$$\tilde{F}_d = \int_0^{1/f} F_{ts}(D + A \cos \omega t) \cdot \sin(\omega t) dt \quad (2.41)$$

Es hat sich zudem als vernünftig erwiesen, einen *effektiven* Q -Wert einzuführen, welcher wie folgt definiert ist:

$$\frac{1}{Q_{\text{eff}}} = \frac{1}{Q_0} + \frac{\Delta E_{ts}}{2\pi E}$$

Durch Vergleichen der Gleichung 2.15 mit 2.38 und der Definition für Q_{eff} ergibt sich:

$$\frac{1}{Q_{\text{eff}}} = \frac{1}{Q_0} + \frac{2f_0}{kA} \tilde{F}_d \quad (2.42)$$

oder

$$Q_{\text{eff}} = \frac{Q_0}{1 + \frac{2Q_0 f_0}{kA} \tilde{F}_d} \quad (2.43)$$

Mit diesen Konventionen lässt sich der Sinus- und Cosinusausdruck (2.36 und 2.34) verkürzt ausdrücken:

$$\sin(\varphi) = \frac{f \cdot A}{f_0 \cdot A_{exc} \cdot Q_{\text{eff}}} \quad (2.44)$$

$$\cos(\varphi) = \frac{A}{A_{exc}} \left(\frac{f_0^2 - f^2}{f_0^2} \right) - \frac{2f}{kA_{exc}} \tilde{F}_c \quad (2.45)$$

2.4.4. Phasenabhängigkeit

Wird der Sinusausdruck durch den Cosinusausdruck dividiert, so ergibt sich die Phase φ in Abhängigkeit von f , f_0 , k , Q_{eff} und F_{ts} :

$$\tan(\varphi) = \frac{\sin(\varphi)}{\cos(\varphi)} = \frac{f}{f_0 Q_{\text{eff}} \left[\left(\frac{f_0^2 - f^2}{f_0^2} \right) - \frac{2f}{kA} \tilde{F}_c \right]} \quad (2.46)$$

In Kapitel 3.2 werden Phasenvariationsexperimente besprochen, in welchen die nach der Frequenz aufgelöste Gleichung benötigt wird. Es erweist sich für das Experiment als vorteilhaft, die Abweichung der Phase von -90° zu betrachten, weshalb eine neue Variable ϕ mit $\varphi = -90^\circ + \phi$ eingeführt wird. Es besteht der trigonometrische Zusammenhang $\tan(\phi) = -1/\tan(\varphi)$, wodurch obige Gleichung zu

$$\tan \phi = -\frac{f_0 Q_{\text{eff}}}{f} \left(\frac{f_0^2 - f^2}{f_0^2} - \frac{2f}{kA} \tilde{F}_c \right) \quad (2.47)$$

umgeformt werden kann. Diese Gleichung lässt sich leicht nach f auflösen:

$$f(\phi) = \frac{f_0}{2Q_{\text{eff}}} \tan(\phi) - \frac{f_0^2 \tilde{F}_c}{kA} + \sqrt{f_0^2 + \frac{f_0^4 \tilde{F}_c^2}{k^2 A^2} + \frac{f_0^2 \tan^2(\phi)}{4Q_{\text{eff}}^2} - \frac{f_0^3 \tilde{F}_c \tan(\phi)}{kA Q_{\text{eff}}}} \quad (2.48)$$

Aus der Beziehung $\sin^2(\varphi) + \cos^2(\varphi) = 1$ kann zudem ein Ausdruck für $A_{exc}(f, f_0, k, Q_{\text{eff}}, F_{ts})$ gefunden werden:

$$A_{exc} = A \sqrt{\frac{1}{Q_{\text{eff}}^2} \left(\frac{f}{f_0} \right)^2 + \left[1 - \left(\frac{f}{f_0} \right)^2 - \frac{2f}{kA} \tilde{F}_c \right]^2} \quad (2.49)$$

Um einen Ausdruck für $A_{exc}(\varphi)$ oder $A_{exc}(\phi)$ zu erhalten, kann $f(\phi)$ aus Glg. 2.48 in $A_{exc}(f)$ eingesetzt werden. Aufgrund der Übersichtlichkeit wird er hier nicht abgedruckt; er wird jedoch in Abschnitt 3.2.1 für das Fitten von Messdaten benutzt.

2.5. Frequenzverschiebung für verschiedene Spitzen-Proben Kräfte

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Berechnung der Frequenzverschiebung aus den verschiedenen Ausdrücken für die Kraft. Zur Berechnung dient die in Formel 2.23 hergeleitete Gleichung:

$$\Delta f \approx \frac{-f_0^2}{kA} \tilde{F}_c = \frac{-f_0^2}{kA} \int_0^{1/f} F_{ts} \cos(\omega t) dt \quad (2.50)$$

2.5.1. Frequenzverschiebung für die van der Waals Kraft

Im Falle der van der Waals-Kraft ergibt sich für die Frequenzverschiebung eine relativ einfache Lösung. Nach Einsetzen der vdW-Kraft in Glg. 2.50 ergibt sich

$$\Delta f_{\text{vdW}} = \frac{f_0 A_H R}{12\pi k A^3} \int_0^{2\pi} \frac{\cos(\varphi)}{(D/A + \cos(\varphi))^2} d\varphi$$

und schliesslich

$$\Delta f_{\text{vdW}} = -\frac{f_0 \cdot A_H R}{6k(D^2 - A^2)^{3/2}} \quad (2.51)$$

Gelegentlich wird in der Literatur für grosse Amplituden eine approximierete Lösung angegeben (z.B. Guggisberg *et al.* [37]). Diese Lösung wird mit der Näherung $d \ll A$ erhalten, wodurch $D + A \approx 2A$:

$$\Delta f_{\text{vdW}} \approx -\frac{f_0 \cdot A_H R}{12\sqrt{2}kA^{3/2}d^{3/2}}. \quad (2.52)$$

2.5.2. Frequenzverschiebung für elektrostatische Kräfte

In Abschnitt 2.1.1, welcher sich mit der elektrostatischen Kraft auseinander gesetzt hat, wurde auf die verschiedenen Approximationen eingegangen: Für sehr kleine Abstände genügt es, eine approximative Gleichung für die el. Kraft zwischen einer Kugel und einer Ebene zu benutzen. Wird der Abstand etwas grösser, muss die exakte Formel für diese Konfiguration verwendet werden. Wird der Abstand zwischen Spitze und Probe noch grösser, so muss der hintere Teil, der im Vergleich zur Halbkugel riesige Konus mitberücksichtigt werden. Um ganz exakt zu rechnen, muss sogar noch die elektrostatische Kraft zwischen dem rechteckigen Federbalken und der Ebene berücksichtigt werden.

Wird die exakte Funktion (2.2) für die Kraft zwischen einer Kugel und der Ebene benutzt, dann sieht die Frequenzverschiebung wie folgt aus:

$$\Delta f = \frac{-f_0 \epsilon_0 R^2 U^2 \pi}{R \cdot k A^2} \left(\frac{-(D+R)}{\sqrt{(D+R)^2 - A^2}} + \frac{D}{\sqrt{D^2 - A^2}} \right)$$

Diese Abhängigkeit ist für das Fitten von Messdaten aber bereits zu kompliziert, weshalb eine approximierete Variante benutzt wird. Die approximierete Variante der Kraft in Glg. 2.3 ist nur für $z \ll R$ gültig. Dann ist Frequenzverschiebung

$$\Delta f_{\text{el}} = \frac{-\pi f_0 \epsilon_0 R_0 U^2}{kA} \cdot \frac{(D - \sqrt{D^2 - A^2})}{A\sqrt{D^2 - A^2}}.$$

Für eine weitere Approximation, wenn $A \gg d$, kann der zweite Faktor zu $1/\sqrt{2Ad}$ vereinfacht werden. Sind beide Bedingungen $A \gg d$ und $z \ll R$ erfüllt, so lässt sich obige Gleichung vereinfachen zu:

$$\Delta f_{\text{el}} = -\frac{\pi f_0 \epsilon_0 R_0 U^2}{k\sqrt{2}} \frac{1}{A^{3/2} d^{1/2}}. \quad (2.53)$$

2.5.3. Frequenzverschiebung für das Morse-Potential

Noch etwas komplizierter ist der Fall für das Morse-Potential. Eine erste Vereinfachung kann durch Weglassen des repulsiven Astes erreicht werden. Da das Kraftmikroskop sowieso nur auf einen Ast regeln kann, ist diese Vereinfachung problemlos. Die Kraft ist dann

$$F_{\text{Morse}} \approx -2\kappa E_{\text{bond}} e^{-\kappa(z-\sigma)}. \quad (2.54)$$

Um für diesen Fall eine Frequenzverschiebung zu berechnen, kann Gleichung 2.27 verwendet werden. Dazu wird für die Distanz $z = d + z' = d + A + A \cos(\phi)$ gesetzt. Nach Einsetzen der Kraft in Gleichung 2.54 in Gleichung 2.27 erhält man nach der Integration:

$$\Delta f = -2 \frac{f_0 \sqrt{2} E_{\text{bond}} \kappa I_1(A\kappa) e^{-\kappa(d-\sigma+A)}}{A k} \quad (2.55)$$

oder

$$\gamma_{\text{Morse}} = -2\sqrt{A\kappa} E_{\text{bond}} I_1(A\kappa) e^{-\kappa(d-\sigma+A)}, \quad (2.56)$$

wobei $I_1(x)$ eine *modifizierte Besselsche Funktion erster Gattung erster Ordnung* ist, die wie folgt definiert ist (Kapitel 3.3.1.3.4 in Bronstein *et al.* [60])³²:

$$I_n(x) := \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{\nu! \Gamma(n+\nu+1)} \left(\frac{x}{2}\right)^{2\nu+n}$$

Eine integrale Repräsentation der modifizierten Bessel-Funktion sieht wie folgt aus (Glg. 9.6.19 aus [61]):

$$I_n(z) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi e^{z \cos(n\phi) d\phi}.$$

In der Literatur [5, 62] wird meist eine komplizierete Abhängigkeit für γ_{Morse} von zwei Kummer-Funktionen angegeben. Durch einen Zusammenhang zwischen der Kummerfunktion und der Besselfunktion³³ können die Gleichungen ineinander überführt werden.

Für grosse Werte von x gilt für die Bessel-Funktion die folgende asymptotische Formel ([60]):

$$I_n(x) = \frac{e^x}{\sqrt{2\pi x}} \left[1 + O\left(\frac{1}{x}\right) \right].$$

Dadurch lässt sich der Ausdruck 2.55 für grosse Werte ($A\kappa$) wie folgt vereinfachen:

$$\gamma_{\text{Morse, la}}(d) = -\frac{\sqrt{2\kappa} E_{\text{bond}}}{\sqrt{\pi}} e^{-\kappa(d-\sigma)} \quad (2.57)$$

³² Dabei ist die Gammafunktion für $x > 0$ definiert durch: $\Gamma(x) = \int_0^\infty e^{-t} t^{x-1} dt$

³³ $M_b^a(z) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n(a, b) I_n(z)$ (Glg. 13.3.9 in [61])

Der gleiche Ausdruck ergibt sich auch durch Einsetzen der Morse-Kraft in die allgemeine Näherungsformel für grosse Amplituden (Glg. 2.30).

Ein Vergleich der exakten und der approximierten normierten Frequenzverschiebung γ ist in Abbildung 2.10 zu sehen.

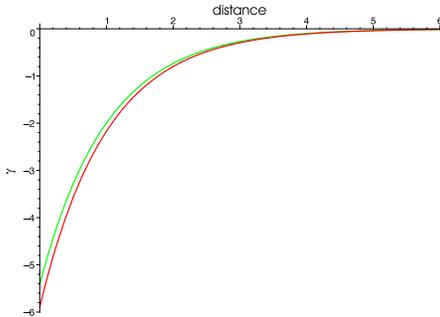


Abbildung 2.10. Vergleich zwischen der exakten (grün) und der für grosse Amplituden approximierten (rot) Frequenzverschiebung γ für das Morse-Potential. Hierbei wurde die Amplitude A auf 5 gesetzt; wird A grösser gewählt, so ist der Unterschied der zwei Kurven kaum mehr sichtbar. ($E_{\text{bond}} = 1$, $\sigma = 2$, $\kappa = 1$).

2.6. Dissipative Kräfte

Durch Umformen von Gleichung 2.42 ergibt sich ein Zusammenhang zwischen der Änderung der Güte und der dissipativen Kräfte:

$$\left(\frac{1}{Q_{\text{eff}}} - \frac{1}{Q_0} \right) = \frac{2f_0}{kA} \tilde{F}_d. \quad (2.58)$$

Für zwei Arten der Dissipation kann \tilde{F}_d elegant ausgedrückt werden:

- Ist die Kraft $F_{\text{in}}(z)$, wenn sich die Spitze der Probe annähert, in jedem Schwingungszyklus verschieden von der Kraft $F_{\text{out}}(z)$, wenn sich die Spitze von der Probe entfernt, so ergibt sich Dissipation durch **Hysterese**. Für die Differenz der zwei Kräfte wird eine verkürzte Schreibweise eingeführt: $F_{-}(z) = \frac{1}{2}(F_{\text{in}}(z) - F_{\text{out}}(z))$. Für \tilde{F}_d ergibt sich mit der Substitution $q := A \cos(\omega t)$ [63]:

$$\begin{aligned} \tilde{F}_d &= \int_0^{1/f} F_{-}(D + A \cos \omega t) \sin(\omega t) dt \\ &= \frac{2}{\omega A} \int_{-A}^A F_{-}(D + q) dq. \end{aligned} \quad (2.59)$$

- Die **reibungssähnliche** Dissipation, welche durch $F_{\text{friction}}(z) = -\gamma(z)\dot{z}$ ausgedrückt wird, ist durch den

distanzabhängigen Reibungskoeffizienten $\gamma(d)$ charakterisiert und für \tilde{F}_d lässt sich mit Hilfe der gleichen Substitution wie vorher schreiben:

$$\begin{aligned} \tilde{F}_d &= \int_0^{1/f} \gamma(D+q) \dot{q} \sin(\omega t) dt = -2 \int_{-A}^A \gamma \cdot \dot{q} \sin(\omega t) \frac{dt}{dq} dq \\ &= -\frac{2}{\omega A} \int_{-A}^A \gamma(z) \sqrt{A^2 - q^2} dq \end{aligned} \quad (2.60)$$

Diese Gleichung hat grosse Ähnlichkeit zum Ausdruck, welcher den Zusammenhang zwischen der Frequenzverschiebung und dem konservativen Kraftgradienten beschreibt (vgl. Glg. 2.26).

Im Folgenden soll die Änderung der distanzabhängigen Dämpfung für zwei konkrete Dissipationskanäle quantitativ beschrieben werden.

2.6.1. Mechanische Deformation der Probe aufgrund der vdW-Wechselwirkung

Dissipation kann entstehen, wenn die Probe (oder die Spitze) durch die Bewegung der Spitze mechanisch deformiert wird. Das Modell wurde von U. Dürig [64] eingeführt und durch Boisgard *et al.* [55, 56] weiterentwickelt. Hier sollen nur die Resultate des Modells, resp. die Gleichungen für die distanzabhängige Dissipation angegeben werden, da sie in Kapitel 3.2 ihre Anwendung finden werden. Im eben erwähnten Modell wird angenommen, dass sich die Probe lokal mechanisch viskoelastisch verformt. Das wird durch eine lokale Feder k_s und ein lokales Dämpfungsglied γ_s beschrieben. Die Anordnung ist in Abb. 2.11 illustriert. Eine reine van der Waals-Wechselwirkung kop-

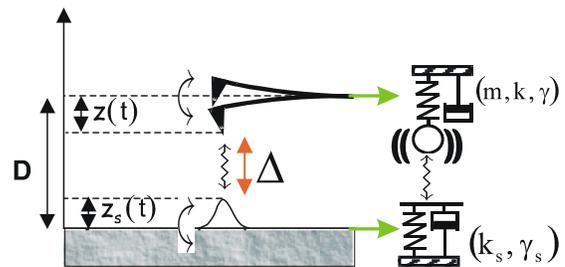


Abbildung 2.11. Lokale Deformation der Probe nach Boisgard *et al.* [55]. Die Probe wird als viskoelastisches Material mit einer Steifheit k_s und einem Dämpfungskoeffizienten γ_s beschrieben.

pelt die schwingende Spitze an die viskoelastische Oberfläche. Die zwei Grössen k_s und γ_s definieren eine charakteristische Zeit $\tau_s = \gamma_s/k_s$ der viskoelastischen Antwort. Abhängig vom Wert τ_s bezogen auf die charakteristischen Zeiten des Oszillators, der Schwingungsperiode T

und der Verweildauer τ_{res} der Spitze im unteren Umkehrpunkt ($\tau_{res} \simeq \frac{T}{\pi} \sqrt{2\Delta/A}$ mit $\Delta \leq D - A$), können zwei begrenzende Bereiche der Dissipation unterschieden werden: kurze Relaxationszeiten ($\tau_s \ll \tau_{res}$) und lange Relaxationszeiten ($\tau_s \gg T$). Deren Verhalten wird in Abb. 2.12 ersichtlich. Für die zwei Grenzfälle existieren approximati-

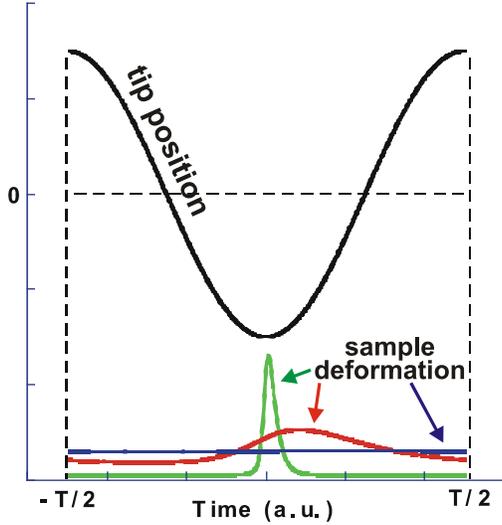


Abbildung 2.12. Deformation der Probe für verschiedene Relaxationszeiten τ_s . Für kurze Relaxationszeiten (grün eingezeichnet) existiert nur eine kleine Phasenverschiebung zwischen der Schwingung der Spitze und der Antwort der Oberfläche. Die Phasenverschiebung steigt mit grösser werdender Relaxationszeit an (rote und blaue Kurve). Gleichzeitig wird die Amplitude der viskoelastischen Antwort kleiner.

ve Ausdrücke:

- Kurze Relaxationszeiten : $\tau_s \ll \tau_{res}$

$$\frac{Q_0}{Q_{\text{eff}}} - 1 = \frac{Q_0 \cdot \Gamma_{d,\text{short}}}{2\pi f_0}, \text{ mit} \quad (2.61)$$

$$\Gamma_{d,\text{short}}(\Delta, A) \simeq \frac{\tau_s (A_H R)^2}{k_s} \frac{\pi^2 f_0^2}{108 \sqrt{2} k_c} \frac{1}{\Delta^{9/2} A^{3/2}}$$

- Lange Relaxationszeiten : $\tau_s \gg T$

$$\frac{Q_0}{Q_{\text{eff}}} - 1 = \frac{Q_0 \cdot \Gamma_{d,\text{long}}}{2\pi f_0}, \text{ mit} \quad (2.62)$$

$$\Gamma_{d,\text{long}}(\Delta, A) \simeq \frac{(A_H R)^2}{\gamma_s} \frac{1}{72 k_c} \frac{1}{\Delta^{7/2} A^{5/2}}$$

Im Grenzfall $\tau_s \rightarrow 0$ ist die Probe vollständig elastisch; d.h. die Deformation der Oberfläche folgt der Bewegung der Spitze unverzögert, wodurch die dissipierte Energie gegen Null geht (vgl. Figur 2.12). Für lange Relaxationszeiten besteht eine $1/\gamma_s$ -Abhängigkeit für die dissipierte Energie, was zum wenig intuitiven Resultat führt, dass sich keine signifikante Dämpfung für hochgradig viskose Proben zeigt.

In beiden Bereichen hängt die zusätzliche Dämpfung Γ_d im Quadrat von $(A_H R)$ ab, währenddem sich die Distanz- und Amplitudenabhängigkeit unterscheidet.

2.6.2. Joulesche Dissipation

Als zweiter Dissipationskanal wird Joulesche Dissipation betrachtet, welche auftritt, wenn eine Gleichspannung U_{Bias} zwischen Spitze und Probe angelegt ist. Da die Spitze schwingt, kann der daraus resultierende Verschiebungsstrom teilweise zu einem AC Strom in Probe und Spitze führen [65]. Die durch das elektrische Feld zwischen Spitze und Probe induzierte Oberflächenladung und Polarisierung der Probe tritt grob gerechnet in einer Fläche πs^2 auf, wobei s das Grössere von Spitzenradius R und Abstand d ist: $s = \max(R, d)$. Die sich ausbreitenden induzierten Ströme führen zu einem Widerstand $\Omega_{\text{spread}} = 1/(2\pi\sigma s)$, wobei σ der elektrischen Leitfähigkeit der beiden Elektroden entspricht. Der resultierende Reibungsterm in der Bewegungsgleichung des Cantilevers ist für diesen Fall gegeben durch [65]:

$$\gamma_e = U_B^2 (\delta C_{ts}/\delta z)^2 (\Omega_s + \Omega_t), \quad (2.63)$$

wobei C_{ts} die Kapazität zwischen Spitze und Probe ist. Für eine sphärische Spitze gilt unter der Annahme, dass $R \gg d$:

$$\delta C_{ts}/\delta z \approx 2\pi\epsilon_0 R/z. \quad (2.64)$$

Für die erste Fourier-Komponente \tilde{F}_d der dissipativen Kraft gilt laut Gleichung 2.40:

$$\tilde{F}_d = \int_0^{1/f} F_{ts}(z, \dot{z}) \cdot \sin(\omega t) dt \quad (2.65)$$

$$= \int_0^{1/f} -\gamma(z) \dot{z} \sin(\omega t + \varphi) dt$$

In einer groben Approximation ist $s \sim R$, da $R \gg d = (D - A)$; d.h. Ω ist in dieser Näherung unabhängig von D und A . Werden die Ausdrücke 2.63 und 2.64 in Gleichung 2.65 eingesetzt, so ergibt sich mit Hilfe von Gleichung 2.42

$$\frac{Q_0}{Q_{\text{eff}}} - 1 = \beta \frac{1}{\sqrt{A}} \frac{1}{(D - A)^{3/2}}, \quad (2.66)$$

wobei $\beta = 8\pi^2 Q_0 U_{ts}^2 \epsilon_0^2 R^2 f \Omega / (\sqrt{2} k)$. Wie im Modell der viskoelastischen Oberfläche hängt die Dissipation quadratisch von R ab, während die konservative Kraft F_{el} (siehe Glg. 2.53) proportional zum Spitzenradius R ist. Da die im Experiment benutzten Proben gute metallische Leiter sind, wird erwartet, dass die Joulesche Dissipation vor allem im Material der Spitze (n-dotiertes, eventuell oxidiertes Silizium) auftritt. Es wird deshalb $\Omega \cong \Omega_t$ abgeschätzt.

2.7. Inversionsverfahren für Frequenz-Distanz-Kurven

Die Frequenzverschiebung, welche zwar sehr exakt und mit wenig Rauschen gemessen werden kann, ist physikalisch im Vergleich zur Kraft zwischen Spitze und Probe weniger interessant. Die vorhergehenden Abschnitte haben sich mit dem Problem auseinandergesetzt, aus der wechselwirkenden konservativen Kraft zwischen Spitze und Probe die Frequenzverschiebung der Cantileverschwingung zu berechnen. Es wurde mit einem Integral-Operator ein Zusammenhang zwischen der Kraft F_{ts} und der Frequenzverschiebung hergestellt. Leider lässt sich dieser Integral-Operator für allgemeine Kräfte F_{ts} analytisch nicht invertieren.

In diesem Kapitel geht es nun um drei verschiedene Methoden, wie die Kräfte aus einer gemessenen Frequenz-Distanzkurve trotzdem hergeleitet werden können. In Kapitel 3.1 werden die drei Verfahren an Messdaten angewandt und miteinander verglichen. Die drei Techniken werden dabei in chronologischer Reihenfolge beschrieben.

2.7.1. Separationsverfahren

Das Separationsverfahren wird zum ersten Mal von Guggisberg *et al.* [37] und etwas detaillierter in [66] beschrieben. Die dabei zugrunde liegende Theorie [39], welche die Frequenzverschiebung der Leverschwingung mit den elektrostatischen, van der Waals und chemischen Kräften zwischen Spitze und Probe in Zusammenhang bringt, wurde in den vorhergehenden Abschnitten 2.3 und 2.5 detailliert erarbeitet.

Beim Separationsverfahren wird davon ausgegangen, dass sich die Anteile zur Frequenzverschiebung, genau wie die Kräfte, additiv verhalten: $\Delta f_{\text{tot}} = \Delta f_{\text{el}} + \Delta f_{\text{vdW}} + \Delta f_{\text{chem}}$, resp. $F_{\text{tot}} = F_{\text{el}} + F_{\text{vdW}} + F_{\text{chem}}$. Das Verfahren besteht aus mehreren Schritten:

1. Das Separationsverfahren funktioniert am besten, wenn bereits während der Messung an die nachfolgende Auswertung gedacht wird und zu diesem Zweck die elektrostatischen Kräfte während der Messung minimiert werden. Dazu wird eine Vorspannung an die Probe angelegt, welche dem Kontaktpotential-Unterschied entgegengesetzt ist: $U_{\text{Bias}} = -U_{\text{CPD}}$. Das experimentelle Auffinden von U_{CPD} wurde in Abschnitt 2.1.1 unter dem Begriff *Kelvin-Experiment* bereits beschrieben. Kurzreichweitige elektrostatische Kräfte, welche durch gefrorene Ladungen an der Spitze oder Probe entstehen und eine exponentielle Distanzabhängigkeit besitzen, lassen sich mit dieser Methode allerdings nicht kompensieren.
2. Wurde die Frequenz-Distanz-Kurve³⁴ bei kompensiertem Kontaktpotential im Vakuum aufgenommen, so

wird die übrigbleibende langreichweitige Frequenzverschiebung alleine durch die van der Waals-Kraft verursacht. Die vdW-Kraft ist in der verwendeten Reichweite durch die Halbkugel dominiert, weshalb die $\Delta f(d)$ -Kurve für den langreichweitigen Anteil mit Gleichung 2.52 gefittet werden kann. Der vdW-Fit ist in Abb. 2.13 blau eingezeichnet. Der langreichweitige Bereich, wel-

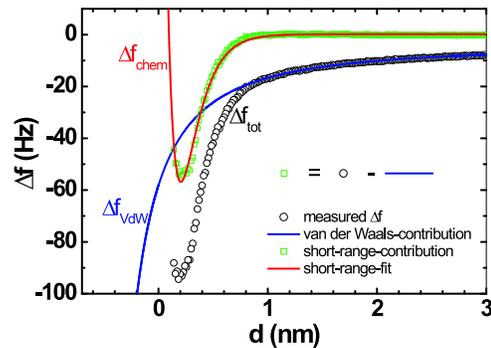


Abbildung 2.13. Frequenz-Distanz-Kurve bei kompensiertem Kontaktpotential (aus [67]). Der langreichweitige Teil der gemessenen Kurve (schwarze Kreise) wird mit Δf_{vdW} gefittet. Wird dieser Fit von den gemessenen Werten subtrahiert, so resultiert die Frequenzverschiebung aufgrund der kurzreichweitigen, chemischen Kräfte.

cher durch die vdW-Kraft gefittet werden muss, ist in einer doppellogarithmischen Darstellung durch einen deutlichen Knickpunkt zu erkennen (vgl. 2.14).

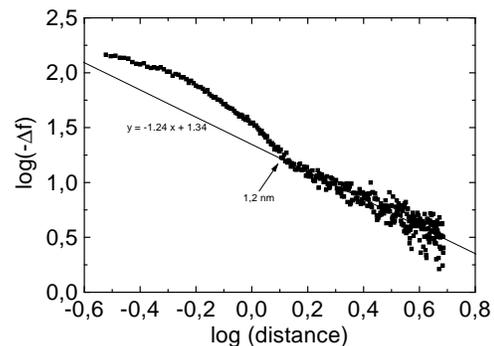


Abbildung 2.14. Doppellogarithmische Darstellung einer $\Delta f(d)$ -Kurve. Es ist ein deutlicher Knickpunkt zu erkennen. Der eingezeichnete vdW-Fit wurde bis zu diesem Punkt berechnet und ergibt einen Exponenten von -1.24 . Dieser liegt nahe beim theoretischen Exponenten -1.5 für eine sphärische Spitze.

3. Nach Abzug des van der Waal-Beitrags von der gemessenen Kurve erhält man den kurzreichweitigen Anteil aufgrund von chemischen Kräften $\Delta f_{\text{chem}} = \Delta f_{\text{Messung}} - \Delta f_{\text{vdW}}$ (in Abb. 2.13 grün dargestellt). Diese Differenz lässt sich z.B. mit Glg. 2.57 für die Morse-Kraft fitten (rot dargestellt).

³⁴ Im folgenden als $\Delta f(d)$ -Kurve bezeichnet.

4. Die erhaltenen Fitparameter enthalten sämtliche Information über die langreichweitige van der Waals-Kraft und die chemische Morse-Kraft und können in den entsprechenden Ausdrücken 2.6 resp. 2.12 verwendet werden.

2.7.2. Iterative, numerische Inversion

Das oben beschriebene Separationsverfahren benötigt eine Annahme über die geometrische Form der Spitze. Das hier vorliegende Verfahren, welches eine rein numerische Inversionsmethode ist, kommt ohne eine solche Annahme aus.

In Kapitel 2.3.1 wurde gezeigt, dass für kleine Schwingungsamplituden ein Zusammenhang zwischen dem lokalen Kraftgradienten k_{ts} und der Eigenfrequenz wie folgt gegeben ist: $f = f_0 \sqrt{1 + k_{ts}/k}$.

U. Dürig führt nun analog zu dieser Gleichung einen effektiven Kraftgradienten $k_{ts,i}^{eff}$ ein, welcher durch

$$k_{ts,i}^{eff} := \mathcal{A}(F_{ts}) = \frac{-2}{\pi A} \int_{-1}^{+1} F_{ts}(D+Au) \frac{u}{\sqrt{1-u^2}} du \quad (2.67)$$

definiert ist [58, 68, 69]. Dieser Ausdruck ergibt sich auch aus der bereits hergeleiteten Gleichung 2.25, wenn darin q durch $u := q/A = \cos(\omega t)$ substituiert und $k_{ts,i}^{eff} = 2k\Delta f/f_0$ gesetzt wird.

Wird angenommen, dass die Amplitude gross im Vergleich zur Reichweite der Wechselwirkung ist, kann der Kern $u/\sqrt{1-u^2}$ in Glg. 2.67 durch den divergierenden Term bei $u = -1$ approximiert werden. Der approximierete Kern, welcher in Abbildung 2.15 mit dem exakten Kern verglichen wird, ist dann $\approx 1/\sqrt{2(1+u)}$.

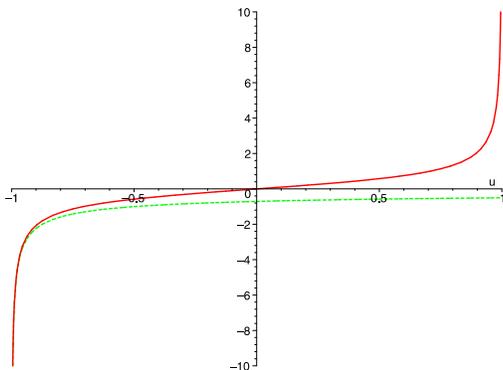


Abbildung 2.15. Der exakte (rot) und der approximierte Kern (grün-gestrichelt) aus Glg. 2.67 resp. Glg. 2.68. Die Approximation ist nur für kurzreichweitige Kräfte gültig, deren Reichweite viel kleiner als die Amplitude ist. Ansonsten hat der obere Umkehrpunkt bei $u = 1$ ebenfalls einen nicht vernachlässigbaren Beitrag.

Unter Berücksichtigung, dass die Kraft für $u > 1$ vernachlässigbar ist, führt die Approximation des Kerns für grosse Amplituden zu:

$$k_{ts,i}^{eff} = \mathcal{B}(F_{ts}) = \frac{\sqrt{2}}{\pi A} \int_{-1}^{\infty} F_{ts}(D+Au) \frac{1}{\sqrt{1+u}} du. \quad (2.68)$$

Durch eine weitere Substitution $z := D+Au = d+A+Au$ kann Gleichung 2.68 in Abhängigkeit von d , dem minimalen Spitzen-Proben Abstand, ausgedrückt werden:

$$k_{ts,i}^{eff} = \mathcal{B}(F_{ts}) = \frac{\sqrt{2}}{\pi A^{3/2}} \int_d^{\infty} F_{ts}(z) \frac{1}{\sqrt{z-d}} dz \quad (2.69)$$

Diese Gleichung entspricht der sogenannten Abel'schen Integralgleichung, welche invertiert werden kann (siehe [68] oder Kapitel 11.5.1 in Bronstein *et al.* [60]):

$$F_{ts}(x) = \mathcal{B}^{-1}(k_{ts,i}^{eff}) = \frac{-A^{3/2}}{\sqrt{2}} \int_x^{\infty} \frac{(\partial k_{ts,i}^{eff}(z)/\partial z)}{\sqrt{z-x}} dz. \quad (2.70)$$

Bei der Lösung wird dabei verlangt, dass $F_{ts}(z)$ für $z \rightarrow \infty$ verschwindet.

Ist die Amplitude gross gegenüber der Reichweite der Wechselwirkung, so stimmt das Ergebnis des approximierten Integraloperators \mathcal{B} gut mit dem exakten Operator \mathcal{A} überein und der invertierte, approximierte Operator \mathcal{B}^{-1} liefert gute Werte für die wechselwirkende Kraft. Für Kräfte mit grossen charakteristischen Reichweiten, oder für Messungen mit kleinen Amplituden liefert der approximierte Operator \mathcal{B} nur sehr ungenaue Ergebnisse. Die Genauigkeit kann jedoch mit einem iterativen Verfahren beliebig erhöht werden (siehe Abb. 2.16).

In der Iteration wird aus dem gemessenen $k_{ts,0}^{eff}$ durch Abbildung mit dem approximativen Operator \mathcal{B}^{-1} die Kraft F_{ts}^0 berechnet. Durch Anwenden des exakten Integraloperators \mathcal{A} auf diese Kraft resultiert ein korrigierter Kraftgradient $k_{ts,1}^{eff}$. Die Differenz der effektiven Kraftgradienten $\Delta k_{ts}^{eff} = k_{ts,0}^{eff} - k_{ts,1}^{eff}$ wird wiederum mit \mathcal{B}^{-1} abgebildet. Dies erzeugt eine Korrektur der Kraft ΔF_{ts} . Der iterative Prozess wird fortgesetzt, bis die Korrekturen beliebig klein sind. Die Geschwindigkeit der Konvergenz hängt von der benutzten Amplitude ab; je kleiner die Amplitude im Bezug zur charakteristischen Reichweite, desto mehr Iterationszyklen werden benötigt.

2.7.3. Direkte numerische Inversionsmethode

Dieses Verfahren wurde zuerst von Giessibl [70] vorgestellt. Es handelt sich dabei um einen vollständig numerischen Ansatz. Der Ausgangspunkt bietet die bereits in der

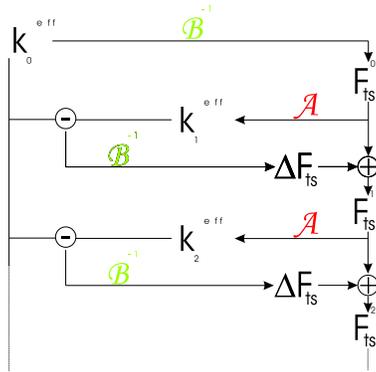


Abbildung 2.16. Schema des iterativen Inversionsprozesses nach Dürig [58, 69]. Detaillierte Beschreibung siehe Text.

vorhergehenden Methode (vgl. 2.67 und 2.25) hergeleitete Gleichung:

$$\Delta f = -\frac{f_0}{\pi k A} \int_{-1}^1 \frac{F_{ts}(D + Au)}{\sqrt{1-u^2}} u du. \quad (2.71)$$

Dabei wird der Term $w(u, A) = u/\sqrt{1-u^2}$ als Kern des Integrals bezeichnet.

Die numerische Inversions-Methode bedient sich der Tatsache, dass eine gemessene Frequenz-Distanz-Kurve nicht kontinuierlich ist. Statt dessen liegen N diskrete, äquidistante Werte für N verschiedene Distanzen vor: $\Delta f_i = \Delta f(z_i)$, wobei $z_i = z_1 + (i-1)\Delta z$. Dabei ist z_1 der Messpunkt, der am nächsten zur Probe liegt; d.h. $z_1 < \dots < z_i < \dots < z_N$. Es wird vorausgesetzt, dass $\Delta f(z) = 0$ für $z > z_N$. Es wird eine Variable M eingeführt, welche dem gerundeten ganzzahligen Wert von $A/\Delta z$ entspricht; die schwingende Spitze mit Amplitude A überstreift so $2M+1$ diskrete Distanzwerte. Die Gleichung 2.71 kann dann als lineare Gleichung geschrieben werden:

$$\underbrace{\frac{-\pi k A}{f_0} \begin{pmatrix} \Delta f_1 \\ \vdots \\ \Delta f_i \\ \vdots \\ \Delta f_N \end{pmatrix}}_{\vec{\Delta f}} = \underbrace{\begin{pmatrix} w_0 & \dots & w_{2M} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \dots & \dots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & 0 & w_0 & \dots & w_{2M} \\ \vdots & & & \vdots & & \vdots \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & w_0 \end{pmatrix}}_{\mathcal{W}} \underbrace{\begin{pmatrix} F_1 \\ \vdots \\ F_i \\ \vdots \\ F_N \end{pmatrix}}_{\vec{F}} \quad (2.72)$$

Die hier mit i gekennzeichnete Zeile entspricht dabei dem speziellen Fall $i = N - (2M + 1)$. Durch Linksmultiplikation von Glg. 2.72 mit der invertierten Matrix \mathcal{W}^{-1} können die Kräfte F_i aus den gemessenen Δf_i berechnet werden:

$$\vec{F} = \frac{-\pi k A}{f_0} \mathcal{W}^{-1} \cdot \vec{\Delta f}.$$

Eine analytische Matrixinversion ist sehr rechenintensiv. Da im gegebenen Fall aber eine Dreiecksmatrix vorliegt,

lässt sich diese Inversion durch Rückwertseinsetzen berechnen (siehe Kapitel 9.6 in [71]). Es wird dazu beim entferntesten Punkt begonnen, welcher durch $F_N = \frac{-\pi k A}{f_0} \frac{1}{w_0} \Delta f_N$ gegeben ist. Dies entspricht der untersten Zeilen der Matrixgleichung 2.72.

Ist F_N bekannt, so kann mit $\frac{-\pi k A}{f_0} \Delta f_{N-1} = w_0 F_{N-1} + w_1 F_N$ auch F_{N-1} berechnet werden. Verallgemeinert lässt sich also

$$F_i = \frac{1}{w_0} \left(\frac{-\pi k A}{f_0} \Delta f_i - \sum_{k=1}^{\min(2M, N-i)} w_k F_{i+k} \right) \quad (2.73)$$

in einer Schleife beginnend bei $i = N$ abwärts bis $i = 1$ berechnen.

Die Elemente der Matrix \mathcal{W} , w_0, \dots, w_{2M} , welche für jede Zeile dieselben sind, entsprechen dem Wert des Integrals des Kerns $w(u)$. Dieser Wert lässt sich mit der einfachen Trapezregel berechnen:

$$w_k = \int_{u_{k-1/2}}^{u_{k+1/2}} \frac{u}{\sqrt{1-u^2}} du \Rightarrow \frac{u_k \Delta u_k}{\sqrt{1-u_k^2}}, \quad (2.74)$$

wobei $u_k = -1 + k\Delta u$ und $\Delta u = \Delta z/A = 1/M$. Die Trapezregel bietet eine gute Näherung für w_k , wenn k nicht in der Nähe von 0 oder $2M$ ist. Für die zwei Endpunkte divergiert der Integrand, weshalb die Endpunkte unendlich gewichtet würden. Es wird deshalb eine bessere Approximation von w_k benutzt, welche sich auch von der von Giesibl [70] benutzten Wahl von w_k etwas unterscheidet:

$$w_k = \int_{u_{k-1/2}}^{u_{k+1/2}} \frac{u}{\sqrt{1-u^2}} du = \sqrt{1-u_{k-1/2}^2} - \sqrt{1-u_{k+1/2}^2} \quad (2.75)$$

$$w_0 = \int_{-1}^{u_{1/2}} \frac{u}{\sqrt{1-u^2}} du = -\sqrt{\frac{1}{2M} \left(2 - \frac{1}{2M} \right)} = -w_{2M} \quad (2.76)$$

Dies führt zu einer endlichen Gewichtung an den Endpunkten (siehe Abb. 2.18) und stimmt für Werte, welche genügend weit von den Endpunkten entfernt sind, mit der einfachen Trapezregel in Glg. 2.74 überein. Dies ist in Abbildung 2.19 dargestellt. Die Wahl der w_k bietet eine gute Approximation so lange Δz klein gegenüber der Reichweite der Wechselwirkung ist. Die benutzte Diskretisierung von z_i und u_k wird in Abbildung 2.17 veranschaulicht.

a. Numerische Inversion via Kraftgradient

Analog zur eben gezeigten Inversionsmethode kann eine $\Delta f(z)$ -Kurve auch in den Kraftgradienten k_{ts} umgerechnet

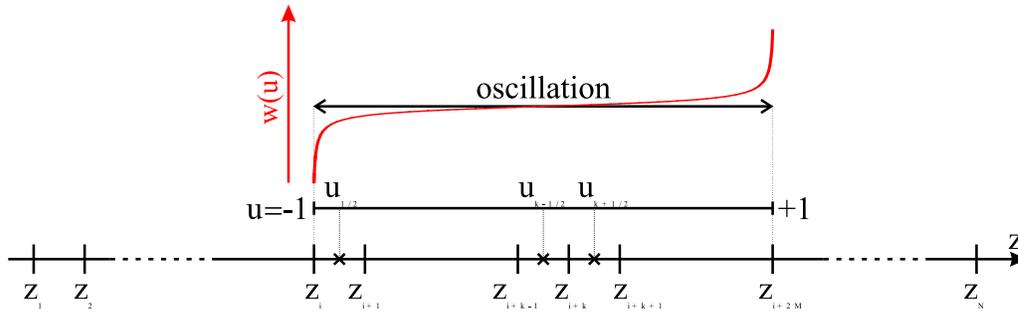


Abbildung 2.17. $z_1 \dots z_N$ stehen für die äquidistanten Messpunkte. Eingezeichnet ist auch die Amplitude_{peak-peak} der Schwingung. u variiert von -1 bis 1 . Für die Diskretisierung des Kerns $w(u)$ werden die Stützstellen $u_{k+1/2}$ eingeführt, welche zwischen den z_i liegen.

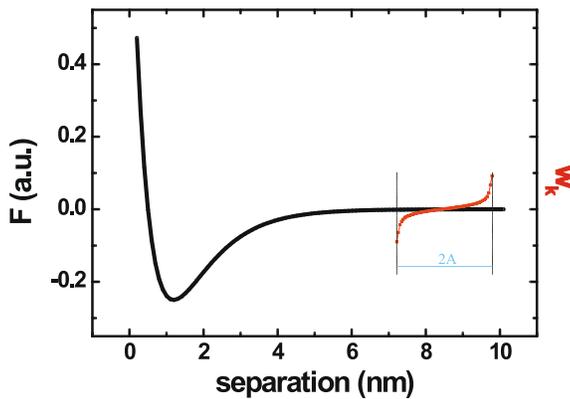


Abbildung 2.18. Matrixkoeffizienten w_k (in rot) für $M = 30$ welche mit der Kraft-Distanz-Kurve eines Morse-Potentials gefaltet werden. Die Endpunkte $w(0)$ und $w(2M)$ besitzen einen endlichen Wert (vgl. Glg. 2.75), damit die Konvergenz gewährleistet ist.

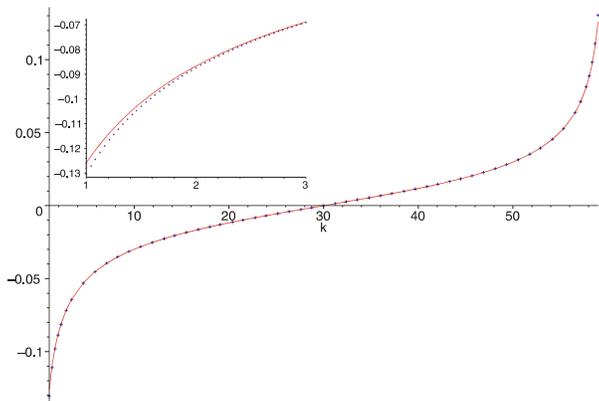


Abbildung 2.19. Als blaue Kreuze sind die exakten Matrixkoeffizienten w_k aus Glg. 2.75 für $M = 30$ dargestellt. Die rote Linie entspricht den Werten der Trapezregel. Exakte und approximierete Werte, welche genügend weit von den Endpunkten $k = 0$ und $k = 2M$ entfernt sind, stimmen sehr gut überein. Nur in der Nähe der Endpunkte ergibt sich ein kleiner Unterschied, wie es im eingebetteten Graphen für $k = 1$ bis $k = 3$ dargestellt ist.

werden. Diese Variante ergibt sich, wenn Gleichung 2.25 mittels partieller Integration zu Gleichung 2.26 umgewandelt wird. Wird $q := A \cdot u$ mit $u = \cos(\omega t)$ gesetzt, so entsteht:

$$\Delta f(D) = -\frac{f_0}{k\pi} \int_{-1}^{+1} k_{ts}(D + Au)\sqrt{1-u^2} du \quad , \quad (2.77)$$

wobei $k_{ts} = \partial F_{ts} / \partial z$ der Kraftgradient ist. Es ist möglich, eine zur Matrixgleichung 2.72 analoge Gleichung aufzustellen:

$$\vec{k}_{ts} = \frac{-\pi k}{f_0} \mathcal{W}'^{-1} \cdot \vec{\Delta f} \quad ,$$

wobei sich die Matrix \mathcal{W}' aus den Elementen w'_k zusammensetzt:

$$w'_k = \left[\frac{1}{2}u\sqrt{1-u^2} + \frac{1}{2}\arcsin(u) \right]_{u_{k-1/2}}^{u_{k+1/2}} \quad , \quad (2.78)$$

welche in Figur 2.20 eingezeichnet sind. Die Endpunkte w'_0

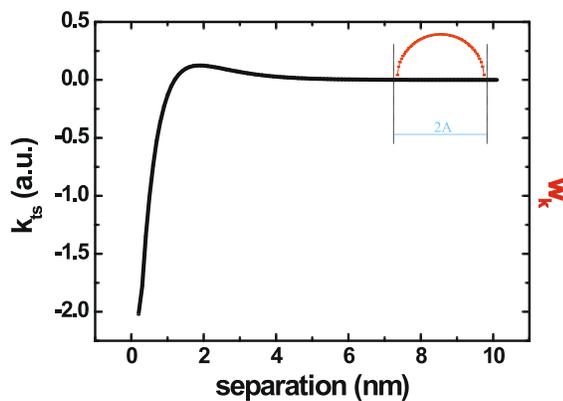
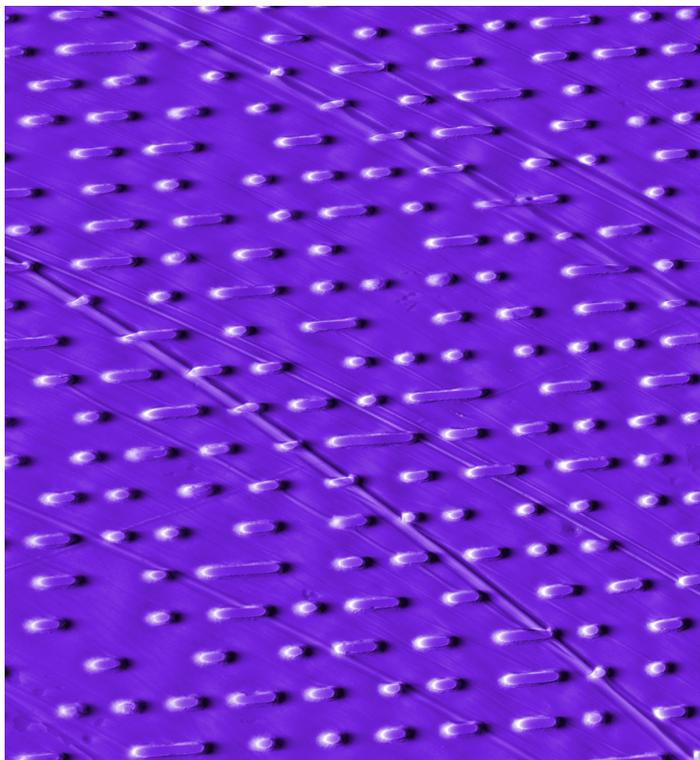


Abbildung 2.20. Die Matrixkoeffizienten w'_k für $M = 30$, welche mit der Kraftgradient-Distanz-Kurve k_{ts} eines Morse-Potentials gefaltet werden. Die Endpunkte $w'(0)$ und $w'(2M)$ haben einen sehr kleinen Wert nahe 0.

und w'_{2M} werden dabei separat beschrieben:

$$w'_0 = w'_{2M} = \frac{1}{8M} \left(-2\sqrt{4M-1} + \sqrt{\frac{4M-1}{M^2}} - 4M \arcsin\left(\frac{2M-1}{2M}\right) + 2\pi M \right). \quad (2.79)$$



Experimente

Ein Experiment ist das gehärtete Schwert, das Du erfolgreich gegen die Geister der Finsternis schwingst oder das dich schwachvoll untergehen lässt.

E. Schrödinger

Im ersten Abschnitt werden die soeben beschriebenen *Inversionsverfahren* anhand von Messungen miteinander verglichen und diskutiert. Um gemessene Dämpfungssignale besser interpretieren zu können, werden *Phasenvariationsexperimente* mit den in Kapitel 2.4.4 gezeigten Gleichungen verglichen.

Das zweite Unterkapitel zeigt die Fähigkeit des Mikroskops, auf einem Isolator atomar abzubilden; es werden Messungen auf einem *KBr-/KCl-Mischkristall* gezeigt welche die chemische Sensitivität des Mikroskops demonstrieren.

Ein weiteres Kapitel beschäftigt sich mit Messungen von *organischen Molekülen* auf Metallen und Isolatoren. Die Schwierigkeiten im Zusammenhang mit dem elektrisch isolierenden Substrat werden dabei erläutert.

Im letzten Abschnitt werden *Torsionsexperimente* vorgestellt, in welchen die AFM-Spitze parallel zur Oberfläche schwingt und deshalb laterale Kräfte berührungsfrei mit grosser Sensitivität gemessen werden können.

3.1. Vergleich der Inversionsmethoden

Dieses Kapitel befasst sich mit den drei im Theorieteil vorgestellten Inversionsmethoden, welche es ermöglichen, die in einer Frequenz-Distanz-Kurve gemessene Frequenzverschiebung in die zwischen Spitze und Probe wechselwirkende Kraft umzurechnen. Zuerst werden die Voraussetzungen aufgelistet, welche in den verschiedenen Methoden verwendet werden. Dann wird auf die Probleme der einzelnen Methoden eingegangen und schlussendlich werden die Inversionsmethoden mit Hilfe von gemessenen Frequenz-Distanz-Kurven miteinander verglichen.

Den drei Methoden liegen verschiedene Voraussetzungen für die Inversion zugrunde. Diese Voraussetzungen sind in Tabelle 3.1 zusammengestellt.

Werden die CPU-Laufzeiten für die verschiedenen Inversionsmethoden verglichen, so ergibt sich folgendes Bild:

- Die **Separationsmethode** erfordert von allen drei Methoden am meisten CPU-Zeit. Das Anfitten der verschiedenen Kurven (van der Waals-Anteil und Morse-Potential) in *Origin*³⁵ benötigt pro Fit auch bei gut gewählten Startparametern jeweils mehrere Sekunden. Das Erreichen zufriedenstellender Resultate dauert aber einiges länger.
- Die **iterative** Methode nach Dürig [58] benötigt mit einem kompilierten *Pascal*-Programm auf einer CPU mit einer Taktfrequenz von 500 MHz etwa eine Sekunde für die Inversion mit 5 Iterationen.
- Die vollständig **numerische** Methode kann je nach mathematischer Variante sehr schnell sein. Benutzt man unter *Maple V* die vorgegebene Matrix-Inversions-Routine, so dauert das Invertieren einer 512×512 -Matrix über 300 Sekunden. Aufgrund der Dreieckstruktur der Matrix kann die Gleichung aber auch durch einfaches Rückwärts-Einsetzen gelöst werden. Die Inversion dauert dann mit einem bloss interpretierten *Python*-Programm unter einer halben Sekunde. Würde eine kompilierte Programmiersprache gewählt, so könnte die Laufzeit sicherlich noch verkürzt werden.

3.1.1. Probleme der Inversionsmethoden

Bei allen Methoden treten Probleme auf, welche hier kurz aufgezeigt werden:

a. Die Separationsmethode

Die Liste der Voraussetzungen in Tabelle 3.1 für die Separationsmethode ist sehr lang. Es ist sehr schwierig, all

³⁵ Bei *Origin* von Microcal handelt es sich um eine wissenschaftliche Darstellungs- und Analyse-Software.

den Anforderungen gerecht zu werden. Auch wenn vor und nach der Aufnahme der Spektroskopiekurve ein REM ³⁶-Bild der AFM-Spitze gemacht wird, kann die genaue Spitzen-Geometrie nicht exakt beschrieben werden. Ist die Spitze zum Beispiel oxidiert? Enthält sie also feste Ladungen an der Oberfläche? Erst wenn die Geometrie bestimmt ist, können die diversen Kraft-Distanz-Gesetze für die verschiedenen Kräfte aufgestellt werden. Aber welche Kräfte sind im speziellen Fall vorhanden? Welchen Distanz-Offset haben die verschiedenen Kräfte zueinander? Ein Problem bleibt auch bei allfälliger Beantwortung aller dieser Fragen bestehen: Die im Theorieteil gezeigten Ausdrücke für die vdW- und die elektrostatische Kraft sowie für das Lennard-Jones- und das Morse-Potential sind nur Näherungen für spezielle Distanz-Bereiche. Es sind zwar jeweils auch exakte Ausdrücke möglich; diese sind aufgrund ihrer Komplexität für das Fit-Prozedere jedoch gänzlich ungeeignet.

Ein weiteres Problem stellt die Festlegung des Distanz-Nullpunktes dar; eine exakte Definition existiert nicht. Zudem hat eine Verschiebung des Distanz-Nullpunktes einen grossen Einfluss auf die Kraftgesetze. In [66] habe ich die Distanzabhängigkeit der elektrostatischen Kraft genauer untersucht. Für zwei Distanzoffsets, welche sich um 6 nm unterscheiden, wurden so Exponenten von -0.5 resp. -1.5 gefunden.

Die Separationsmethode hat sicherlich ihre Berechtigung; so kann zum Beispiel ein gutes, quantitatives Resultat erreicht werden, wenn der Ursprung der dominierenden Kraft offensichtlich ist. Für allgemeine Fälle erscheinen die anderen zwei Inversionstechniken aber flexibler, unkomplizierter und vor allem auch schneller.

b. Die iterative Methode

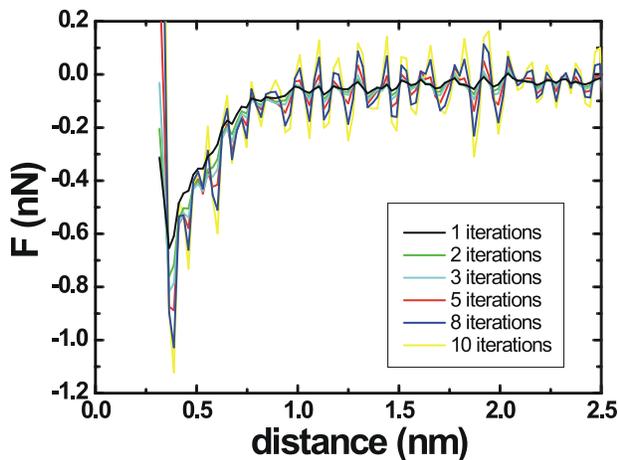
Es hat sich gezeigt, dass die iterative Inversionsmethode sehr anfällig auf vorhandenes Rauschen ist. Die iterative Inversion beinhaltet eine numerische Differentiation, welche das Rauschen verstärkt. Der Effekt des Rauschens ist für eine verschiedene Anzahl von Iterationen in Abbildung 3.2 dargestellt. Das Problem kann nur umgangen werden, indem die Messdaten vor der Inversion entweder von Hand oder mittels eines numerischen Verfahrens geglättet werden; die Glättung kann z.B. durch einen *Moving-Average*, bei welchen der Messwert mit benachbarten Messwerten gemittelt wird, mit einem *Savitzky-Golay*-Filter [72]³⁷ oder mit einer *Spline*-Funktion approximiert werden. Eine er-

³⁶ eine Abkürzung für Rasterelektronenmikroskop - einem Gerät zur Abbildung von Oberflächenstrukturen mit Hilfe eines Kathodenstrahls, der die Probe zeilenweise abtastet.

³⁷ Die Savitzky-Golay Filter-Methode führt eine lokale polynomiale Regression der Messdaten durch um den geglätteten Wert für jeden Datenpunkt zu bestimmen.

Separationsmethode	<ul style="list-style-type: none"> • Die Störung muss klein sein (vgl. Kapitel 2.3.2). • Es müssen Annahmen über die auftretenden Kräfte gemacht werden. • Die geometrische Form der Spitze muss bekannt sein. Oft werden jedoch Approximationen benutzt. Zum Beispiel wird zur einfachen Berechnung der vdW-Kraft nur ein sphärisches Spitzenmodell verwendet. • Die Messung sollte bei kompensierter Kontaktspannung durchgeführt worden sein.
Iterative Methode	<ul style="list-style-type: none"> • Die Störung muss klein sein. • Für eine gute Iteration sollte die Amplitude viel grösser als die charakteristische Reichweite der Wechselwirkung sein. • Für $z \rightarrow \infty$ muss $F_{ts}(z) = 0$ sein.
Numerische Methode	<ul style="list-style-type: none"> • Die Störung muss klein sein. • Für eine gute Inversion sollte die Anzahl der Messpunkte M, welche von der Schwingung überstreift werden, nicht zu klein sein. • Die Frequenzverschiebung muss für den entferntesten Messpunkt verschwinden: $\Delta f(z_N) = 0$. • Der Abstand zweier Messpunkt Δz muss klein gegenüber der charakteristischen Reichweite der Wechselwirkung sein.

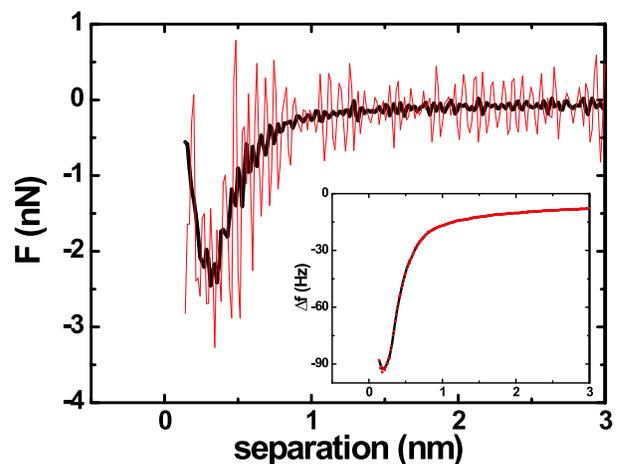
Abbildung 3.1. Voraussetzungen der Inversionsmethoden.

Abbildung 3.2. Die iterative Inversionsmethode ist anfällig auf Rauschen. Der Effekt verstärkt sich von Iterations-Zyklus zu Iterations-Zyklus. Es handelt sich um eine Distanz-Kurve auf Al(111). ($k = 29.5$ N/m, $A = 6.5$ nm und $f_0 = 162057$ Hz)

folgreiche iterative Inversion einer geglätteten Frequenzkurve ist in Abb. 3.3 abgedruckt.

c. Die numerische Methode

Diese Inversionsmethode ist die flexibelste der drei vorgestellten Methoden. Die Voraussetzungen, welche in Tabelle 3.1 aufgelistet sind, sind in den meisten Versuchen automatisch erfüllt. Zudem erweist sich diese Inversions-

Abbildung 3.3. Eine Distanzkurve gemessen auf Si(111). Im kleinen Bild ist die Frequenz-Distanz-Kurve dargestellt, in welcher die roten Punkte den verrauschten Messwerten entsprechen. Die ausgezogene schwarze Linie zeigt die mit Savitzky-Golay-Polynomen erster Ordnung geglätteten Messwerte. Auch bei starker Vergrößerung ist nur ein geringer Unterschied erkennbar. Wird der iterative Prozess 15-mal durchgeführt, so entsteht die abgebildete Kraft-Distanz-Kurve. Während die Rohdaten zu grossen Fluktuationen führen, „konvergiert“ die geglättete Kurve. ($A = 10$ nm, $k = 28.5$ N/m, $f_0 = 160'264$ Hz)

methode als sehr unkompliziert. Es muss keine Annahme über die Spitzengeometrie gemacht werden, und der Ursprung der Distanzachse ist irrelevant. Es hat sich gezeigt, dass diese Methode das in Δf vorhandene Rauschen durch die Inversion verstärkt; jedoch lässt sich dieses Problem durch vorhergehendes Glätten der Messdaten verkleinern. Der Einfluss des Δf -Rauschens auf die Inversion ist in Abbildung 3.4 für die gleiche Messung wie bei der iterativen Inversionsmethode (Abb. 3.3) gezeigt.

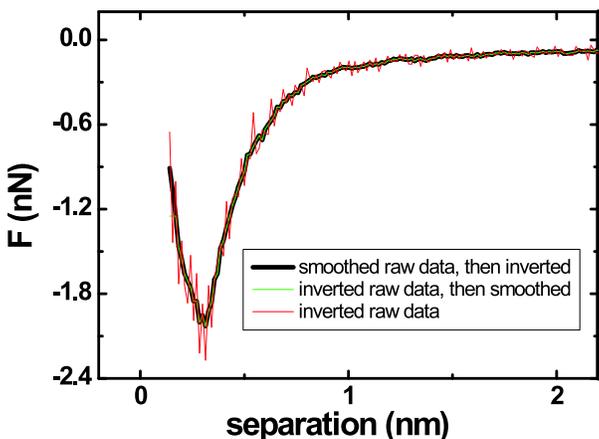


Abbildung 3.4. Eine Distanzkurve gemessen auf Si(111). In rot ist die Inversion der Roh-Messdaten dargestellt. Wird diese Inversion geglättet, ergibt sich die grüne Kurve. Genau die gleiche (schwarz dargestellte) Kurve entsteht auch, wenn die Rohdaten zuerst geglättet werden, und danach die Inversion angewandt wird. ($A = 10$ nm, $k = 28.5$ N/m, $f_0 = 160'264$ Hz)

Um die numerische Inversions-Methode genauer zu verstehen, wurde die Inversion auf einige theoretische Test- Δf -Kurven angewandt. Als erstes dient eine einfache van der Waals-Kraft als Test-Funktion. Sie ist von der Form $F(d) = -A_H R / (6d^2)$ und ihre Kurve wird aus $N = 128$ Punkten zusammengesetzt. Die Frequenzverschiebung der schwingenden Spitze kann mit Gleichung 2.51 für verschiedene Amplituden exakt berechnet werden und sind in Abb. 3.5 dargestellt. Die verschiedenen gross gewählten Amplituden haben auch Einfluss auf die Konstante $M = A/\Delta z$, wobei $\Delta z = 0.1$ nm gewählt wurde. Werden die in Grafik 3.5 gezeigten Frequenz-Distanz-Kurven invertiert, so zeigen die rekonstruierten Kräfte (Fig. 3.6) nur sehr geringe Unterschiede. Für die kleinste Amplitude $A = 0.1$ nm ist $M = 1$, so dass der Kern aus nur 3 Punkten zwischen $-A$ und A zusammengesetzt ist. Sogar in diesem extremen Fall ist die berechnete Inversion sehr nahe bei der analytischen Kraft. Es ist offensichtlich, dass die Abweichung von der exakten Kurve für grosse M kleiner wird.

Ein Problem der numerischen Methode ist die Genauigkeit der Fließkommazahlen. Zu dessen Untersuchung wird wie zuvor ein analytischer Ausdruck für die Frequenzverschiebung aufgrund von vdW-Kräfte benutzt. Die gewählte Kur-

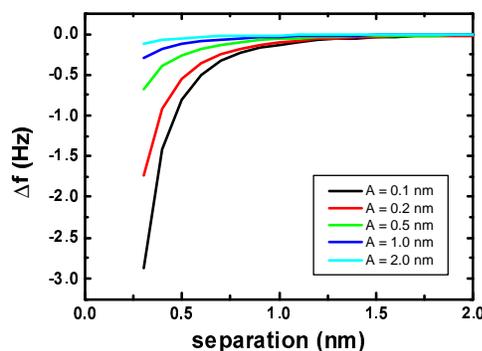


Abbildung 3.5. Frequenz-Distanz-Kurve für verschiedene Amplituden aufgrund einer van der Waals-Kraft (Glg. 2.51). Der Einfachheit halber wurde $A_H = 1$ J, $R = 1$ nm, $f_0 = 1$ Hz gesetzt.

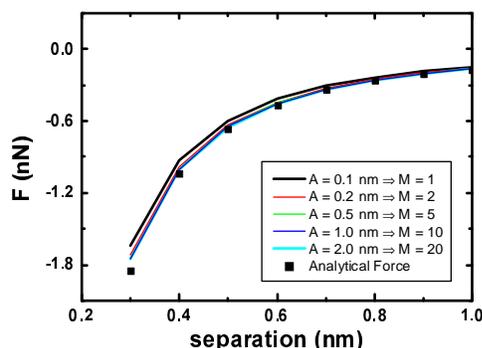


Abbildung 3.6. Die Linien stellen Kraft-Distanz-Kurven für verschiedene Amplituden dar, welche durch Inversion aus den Frequenz-Kurven in Abb. 3.5 rekonstruiert wurden. Die Quadrate stehen für die exakte, analytische Testfunktion. Es scheint offensichtlich, dass Kerne, welche aus vielen Punkten bestehen, die Genauigkeit der Inversion verbessern.

ve setzt sich zwischen 0.3 und 20 nm aus 3941 Messpunkten zusammen, und die Amplitude beträgt 30 nm, wodurch $M = 6000$ wird. Wird die Frequenzkurve invertiert, ergibt sich die Kraftkurve, welche in Abbildung 3.7 gezeigt ist. Werden bei der numerischen Inversion nur fünf signifikante Stellen mitgenommen, so entsteht dadurch ein deutliches Rauschen für kleine Distanzen (rote Kurve). Das im Δf -Signal vorhandene „numerische“ Rauschen wird durch den linken Ast des Kerns w_k bei der Inversion verstärkt. Wird die Genauigkeit auf zehn signifikante Stellen erhöht (grüne Kurve), verschwindet das Rauschen.

Die Forderung, dass $\Delta f(z)$ für $z > N$ gleich Null sein soll, hat ebenfalls Einfluss auf die Inversion. In Abbildung 3.8 ist die vdW-Kraft (mit $N = 3941$, $A = 4$ nm, $M = 800$) dargestellt, welche aus einer analytischen vdW- $\Delta f(d)$ -Kurve durch numerische Inversion berechnet wurde. Die abgebildete Inversion zeigt zunächst das gewünschte Resultat. Wird die Kurve etwas genauer betrachtet, so zeigen sich jedoch Fluktuationen im Abstand von $2 \cdot A = 8$ nm (im eingebetteten Bild dargestellt). Der Ursprung die-

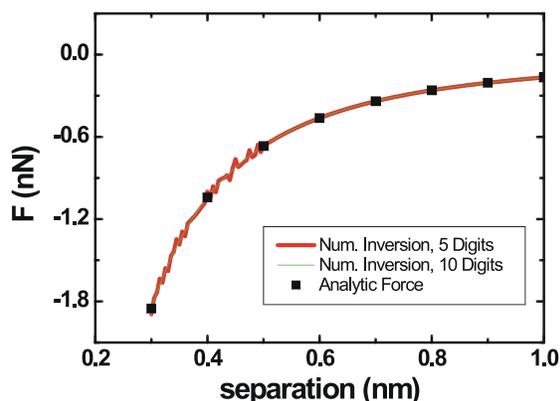


Abbildung 3.7. Numerische Inversion einer analytisch gegebenen vdW-Frequenz-Kurve. Bei der Inversion der roten Kurve wurden nur 5 signifikante Stellen berücksichtigt; für kleine Distanzen macht sich dadurch ein numerisches Rauschen bemerkbar. Bei der grünen Kurve, für welche die Anzahl der signifikanten Dezimalstellen erhöht wurde, verschwindet das numerische Rauschen.

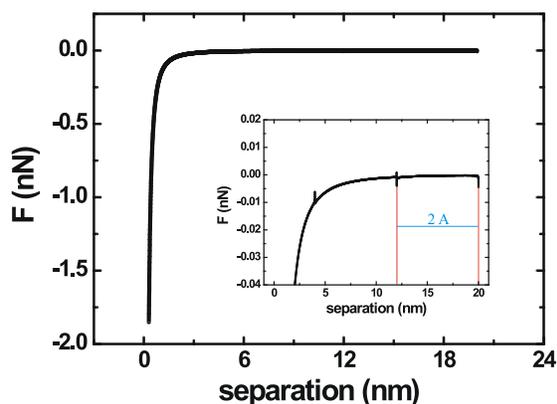


Abbildung 3.8. Bei der numerischen Version wird gefordert, dass $\Delta f(z) \neq 0$ für $z > N$. Weicht der hinterste Messwert $\Delta f(z_N)$ von 0 ab, so wird diese Abweichung durch die Inversion verstärkt, was im eingebetteten Graphen für $F(z_n)$ zu erkennen ist, welcher eine vergrößerte Ansicht des grossen Graphen zeigt. Die für z_N entstandene Singularität wird durch die Inversion im Abstand von $2A$ wiederholt.

ser Fluktuationen liegt im Übergang von $\Delta f(z_{N+1}) = 0$ Hz zu $\Delta f(z_N) = -1.25 \cdot 10^{-5}$ Hz. Dieser Unterschied ist zwar geringfügig, er wird aber durch den linken Ast des Kerns verstärkt. Der Effekt wird umso dramatischer, je grösser M und dadurch auch $|w_0|$ ist. Hat sich einmal eine solche Fluktuation in der Kraft ausgebildet, wird sie im Abstand von $2 \cdot A$ durch den hinteren Ast (w_{2M}) des Kerns „reproduziert“.

Ein Gauss-förmiges Potential bietet eine etwas kompliziertere Test-Funktion für die numerische Inversionsmethode. Dieses Potential dient als Vergleichsmodell für laterale Kräfte an einer Verunreinigung, welche in Kapitel 3.6 ausführlich beschrieben werden. In diesen Experimenten schwingt die AFM-Spitze parallel zur Oberfläche. Wird die Spitze parallel zur Probenoberfläche einem Objekt angenähert, welches aus der Probe heraussteht, ergibt sich eine Art Distanzkurve. Das gaussförmige Potential und die daraus entstehende Kraft F_{ts} sind in Abbildung 3.9(a) gezeigt.

Da dieses Modell später mit Messdaten verglichen werden soll, werden bei der Berechnung der Frequenzverschiebung, welche normiert in Figur 3.9(b) abgebildet ist, die realen Parameter $f_0 = 1'346'929$ Hz und $k = 3'200$ N/m verwendet. Die Berechnung der Frequenzverschiebung wird numerisch mit der Matrix \mathcal{W} durchgeführt, wobei die lateral schwingende Spitze in der Abbildung vom linken Bildrand ($x=0$) an das Objekt angenähert und darüber hinweg bewegt wird. Da sich die Spitze über das Objekt hinaus bewegt, entsteht durch den „hinteren Ast“ des Kerns w_k ein zweiter Peak in der Kraft. Die Position dieses zweiten Peaks hängt natürlich von der Amplitude der Schwingung ab, wobei der Abstand zwischen den zwei Peaks im untersuchten Modell etwa $2 \cdot A + 0.5$ nm ist.

Wird die in 3.9(b) abgebildete Frequenzverschiebung für eine Amplitude von 4 nm invertiert, so ergibt sich die Situation in Abbildung 3.9(c). Wird für die Inversion mit \mathcal{W}^{-1} die richtige Amplitude von $A = 4$ nm gewählt, ergibt sich selbstverständlich die ursprüngliche Kraftkurve. Wird aber eine leicht verschiedene Amplitude angenommen, ergibt sich für den eigentlichen Peak der Kraftkurve ein falscher Wert, wobei die Form der Kurve erhalten bleibt. Ferner bildet sich bei der Inversion mit falsch gewählten Amplituden ein „Phantom-Peak“ rechts im Abstand von etwa $2 \cdot A$ zum wahren Peak.

Wird die Frequenzverschiebung statt mit dem im Theorie-teil in Abschnitt 2.7.3 beschriebenen Kern w_k mit dem von Giessibl [70] publizierten Kern durchgeführt, ergeben sich kleine Unterschiede (Abb. 3.9(d)). Der eigentliche Kraft-Peak entspricht dem ursprünglichen mit sehr grosser Genauigkeit. Es können also beide Methoden bedenkenlos benutzt werden. Bei normalen Distanzkurven wird die Spitze nur bis zum Objekt hin bewegt; die Resultate des in Abschnitt 2.7.3 hergeleiteten Kerns und des von Giessibl [70] publizierten Kerns liegen kaum unterscheidbar nah beiein-

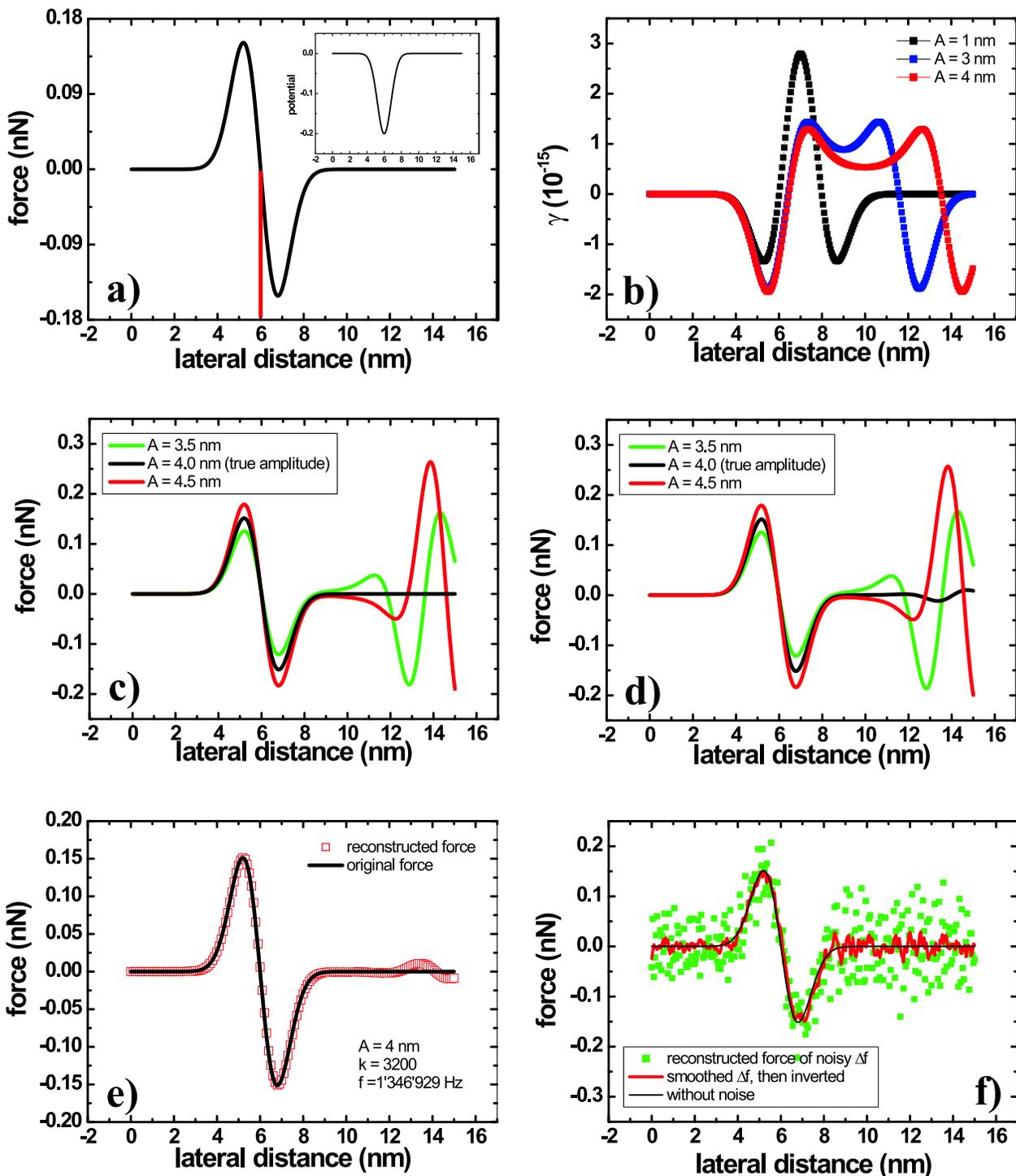


Abbildung 3.9. Inversion eines Gausspotentials, welches in (a) zusammen mit der Kraft dargestellt ist. Daraus ergibt sich durch Anwenden der Matrix \mathcal{W} die normierte Frequenzverschiebung in (b). In (c) ist die Inversion der Δf -Kurve, welche in (b) für $A = 4$ nm erzeugt wurde, für drei verschiedene Amplituden gezeigt. Bei $A \neq 4$ nm treten „Phantom-Peaks“ auf. In (d) wurde die Inversion mit dem von Giessibl [70] publizierte Kern durchgeführt. (e) zeigt den Einfluss einer Halbierung der Messpunkte und in (f) wurde der Einfluss des Rauschens untersucht. Details werden im Text näher beschrieben.

ander. Bei der numerischen Inversion wird der Kern zuerst auf weit von der Probe entfernte Werte mit $\Delta f = 0$ angewandt; dann wird der Kern sukzessive über die gemessene Δf -Kurve bewegt, wodurch sich Schritt für Schritt alle Kräfte F ergeben. Normalerweise werden $\Delta f(d)$ -Kurven gemessen welche monoton abnehmen, wenn die Spitze an die Probe angenähert wird. Im Beispiel des gaussförmigen Potentials liegt jedoch eine Kurve vor, bei welcher sich die Spitze nicht nur bis zum Objekt hin, sondern auch darüber hinaus bewegt. In der numerischen Inversion wird der Kern deswegen nicht nur mit Messwerten bis zum „Objekt“ gefaltet, sondern auch für Messwerte hinter dem Objekt. Die geringfügigen Unterschiede der zwei Kerne machen sich hinter dem Objekt jedoch deutlich bemerkbar: es erscheint ein kleiner „Phantom“-Peak, auch wenn die exakte Amplitude $A = 4$ nm verwendet wird.

In 3.9(e) ist ein weiterer Effekt gezeigt, welcher auftritt, wenn über das „Objekt“ hinaus invertiert wird. Bei der schwarzen Linie handelt es sich um die ursprünglich angenommene Kraft. Wird zuerst die Anzahl der Messpunkte der in 3.9(b) abgebildeten Frequenz-Kurve (für $A = 4$ nm) halbiert und danach erst die Inversion durchgeführt, so ergeben sich die roten, offenen Quadrate. Der eigentliche Peak wird mit sehr hoher Genauigkeit reproduziert. Es zeigt sich aber wiederum ein kleiner „Phantom“-Peak bei $z = 13$ nm, der durch die geringfügigen Unterschiede der Kerne (für N Messpunkte, respektive $N/2$ Messwerte) entsteht.

Wird also eine Frequenz-Distanz-Kurve, wie im Modell des gaussförmigen Potentials angenommen, über das „Objekt“ hinaus aufgenommen, so können durch die numerische Inversion leicht *Artefakte* in der invertierten Kraftkurve entstehen, die als „Phantom-Peaks“ in Erscheinung treten. Diese können schon durch sehr kleine Fehler in den Gewichten des Kerns w_k entstehen. Es empfiehlt sich deshalb, die Inversion nur bis zum Objekt hin durchzuführen. Hinter dem Objekt kann, falls die Frequenzverschiebung dort wieder Null wird, eine zweite numerische Inversion angesetzt werden.

Schliesslich wird in 3.9(f) der Einfluss des Rauschens auf die Inversion des Gausspotentials untersucht. Dazu wird die in 3.9(b) für $A = 4$ nm abgebildete Frequenzkurve mit einem weissen Rauschen von ± 0.3 Hz gefaltet. Die numerische Inversion der verrauschten Kurve ergibt dann die Kraft-Kurve, welche mit den grünen Quadraten symbolisiert wird. Das Rauschen in der Frequenz wird zwar durch die Inversion verstärkt; das Problem kann aber durch eine vorhergehende Glättung minimiert werden. Wird die verrauschte Frequenzkurve geglättet und danach invertiert, so ergibt sich die in rot eingezeichnete Kraftkurve. Der Wert des Peaks stimmt immer noch mit grosser Genauigkeit mit der Vergleichs-Funktion überein. Zudem zeigt sich, dass sich durch das Rauschen kein „Phantom“-Peak bildet, wie er bei falscher Wahl des Kerns entstehen kann.

d. Die numerische Inversion in den Kraftgradienten

Die Inversionstechnik, welche den Kraftgradienten $k_{ts}(z)$ aus der Frequenzverschiebung $\Delta f(z)$ berechnet, sollte im Prinzip die gleichen Eigenschaften und Qualitäten wie die eben beschriebene Inversionsmethode haben. In der Praxis zeigen sich jedoch grosse Probleme. Die Inversion einer vdW- Δf -Kurve in den Kraftgradienten ist in Figur 3.10 gezeigt. Die Inversion, wie sie im Theorie-Kapitel in den

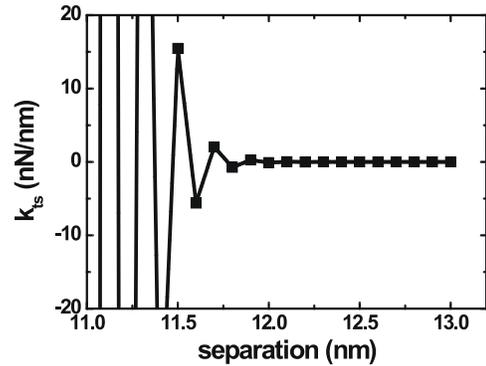


Abbildung 3.10. Dargestellt ist die Inversion einer $\Delta f_{\text{vdW}}(z)$ -Kurve in den Kraftgradienten. Das Ergebnis ist eine nichtkonvergierende, fluktuierende Kurve.

Gleichungen 2.77 und 2.78 beschrieben ist, hat eine divergierende, fluktuierende Kurve zur Folge. Die Fluktuationen können anhand der Gleichung, welche beim Rückwärts einsetzen benutzt wird, erklärt werden:

$$k_{ts,i} = \frac{1}{w'_0} \left(\frac{-\pi k}{f_0} \Delta f_i - \sum_{k=1}^{\min(2M, N-i)} w'_k k_{ts,i+k} \right). \quad (3.1)$$

Da w'_0 eine sehr kleine Zahl > 0 ist und in Gleichung 3.1 im Nenner auftritt, wird $k_{ts,i}$ sehr gross. Dadurch wird die Summe in der grossen Klammer auch viel grösser als der Ausdruck mit der Frequenzverschiebung Δf_i , wodurch die Frequenzverschiebung an Einfluss verliert und sich das Vorzeichen von k_{ts} , aufgrund des negativen Vorzeichen vor dem Summenzeichen, ständig ändert. Die Folge davon ist die fluktuierende, divergierende Kurve für den Kraftgradienten (Fig. 3.10).

Um das Problem der Divergenz, welches durch den kleinen Wert von w'_0 und w'_{2M} aufkommt, zu beheben, wurden verschiedene Auswege untersucht. Eine Möglichkeit besteht darin, zu den Gewichten w'_k einen konstanten Offset zu addieren. Es hat sich gezeigt, dass sich bei geeigneter Wahl des Offsets eine nicht-fluktuierende Folge $k_{ts,i}$ ergibt. Wird der Offset sehr gross im Vergleich zu w'_0 gewählt, so konvergiert die Folge zwar, aber das Resultat weicht stark von der analytischen Lösung ab. Wird der Offset zu klein gewählt, so divergiert und fluktuiert die Kurve. Die optimale Wahl des Offsets scheint sich ein wenig über dem Wert

von w'_0 zu befinden, also $offset = w'_0 + \epsilon$. Es konnte keine Konvergenzbedingung aufgestellt werden, ab welchem minimalen ϵ die Kurve konvergiert.

Da das fluktuierende Verhalten der Inversion von den sehr kleinen Gewichten w'_0 und w'_{2M} herrührt, hat sich noch eine andere Möglichkeit ergeben, die Fluktuationen zu umgehen. Werden die zwei Gewichte w'_0 und w'_{2M} auf denselben Wert wie w'_1 gesetzt, so ergibt sich eine *approximierte* Lösung für k_{ts} , welche sehr nahe beim analytischen Wert liegt. Dies ist in Abb. 3.11 für eine analytische vdW-Kurve mit $M = 6000$ gezeigt. Der modifizierte Kern liefert aber auch für andere Messungen (u.a. mit $M = 1$) Resultate sehr nahe bei der analytischen Lösung.

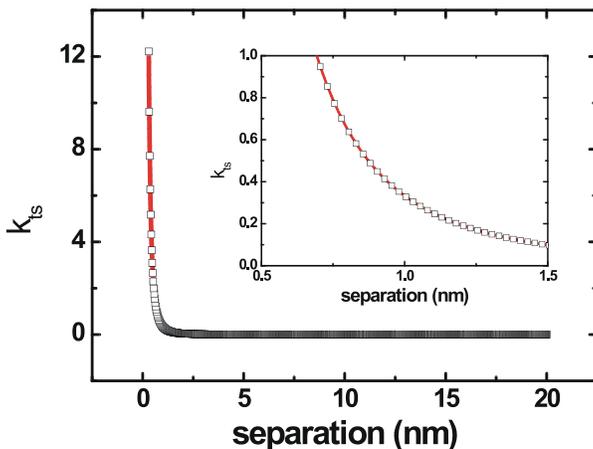


Abbildung 3.11. Werden die Randpunkte w'_0 und w'_{2M} des Kerns durch w'_1 ersetzt, so ergibt sich nach der Inversion der vdW- $\Delta f(z)$ -Kurve die durch schwarze Quadrate dargestellte Kurve. Die rote Kurve stellt die analytische Funktion des Kraftgradienten dar. Unterschiede sind weder im grossen noch im eingebetteten Graphen, welcher einen viel kleineren Bereich zeigt, zu erkennen. ($A = 30\text{nm}, M = 6000$)

3.1.2. Vergleich der Inversionsmethoden an gemessenen Frequenz-Distanz-Kurven

Die verschiedenen Inversionsmethoden werden nun anhand von Frequenz-Distanz-Kurven miteinander verglichen. Diese Art von Spektroskopie wurde in Kapitel 1.2.12 erklärt. Da die numerische Inversion in den Kraftgradienten nur mit einer Näherung zur Konvergenz gebracht wurde und bloss eine zweite Variante der numerischen Inversion darstellt, wird sie in diesem Kapitel nicht erwähnt.

Als erste Vergleichsmessung dient eine Frequenz-Distanz-Kurve, welche auf der Silizium(111)-7x7 Oberflächen-Rekonstruktion aufgenommen wurde und in Grafik 3.12(a) dargestellt ist. Der Cantilever wies eine Federkonstante von $k = 28.5\text{ N/m}$ und eine Resonanzfrequenz von $f_0 =$

160263 Hz auf. Der Lever wurde zu einer Schwingung von 10 nm angeregt. Die drei vorgestellten Inversionstechniken liefern Kraft-Distanz-Kurven, welche sich bis auf geringe Unterschiede in der Stärke der Kraft und einem Offset in der Distanz kaum unterscheiden. Während die numerischen Methoden bloss die totale Kraft F_{ts} rekonstruieren, ist es mit der Separationsmethode möglich, zusätzlich einige interessante Fitparameter zu erhalten: der Spitzenradius lässt sich mit dem Fit der van der Waals Kraft auf $R = 11.2\text{ nm}$ bestimmen und für das Morse-Potential ergibt sich: $\lambda = 1/\sigma = 0.16\text{ nm}$ und $U_{\text{bond}} = 3.1\text{ eV}$.

Eine zweite Vergleichsmessung, welche in 3.12(b) abgebildet ist, wurde auf Kupfer aufgenommen [37]. Auch hier zeigt sich eine gute Übereinstimmung der verschiedenen Inversionsmethoden. Weil die Amplitude $A = 21.8\text{ nm}$ im Vergleich zum Abstand zwischen zwei Messpunkten Δz sehr gross ist, setzt sich der Kern aus über 3'500 Punkten zusammen. Die insgesamt gemessene Distanz ist viel kleiner als die Amplitude, weshalb der „hintere Ast“ des Kerns nicht einmal zur Inversion beiträgt. Dadurch kann das Iterative Verfahren sehr schnell abgebrochen werden. Im gezeigten Beispiel geschah dies bereits nach zwei Iterationen.

Die dritte in Grafik 3.12 dargestellte Messung ist eine Frequenz-Distanz-Kurve, welche auf Al(111) aufgenommen wurde. Der Plot (c) zeigt im eingebetteten Bild die bei kompensiertem Kontaktpotential gemessene $\Delta f(z)$ -Kurve und den langreichweitigen vdW-Fit. Es ergibt sich durch diesen Fit ein Spitzenradius von $R = 7\text{ nm}$. Durch Subtraktion der gefitteten Kurve von den Messdaten ergeben sich die Quadrate im gross dargestellten Graphen in 3.12(c). Dies entspricht damit der Frequenzverschiebung aufgrund kurzreichweitiger Kräfte. Dieser kurzreichweitige Anteil wurde sowohl mit einem Lennard-Jones sowie mit dem Morse-Potential gefittet. Beide Fits zeigen jedoch eine deutliche Abweichung von den Messdaten. Die Inversionen dieser messung sind schliesslich in 3.12(d) abgebildet. Die beiden numerischen Methoden liefern Werte, welche zwischen den zwei kurzreichweitigen Kräfte der Separationsmethode liegen.

Es kann zusammenfassend gesagt werden, dass die drei Inversionstechniken jeweils Kräfte liefern, welche sehr nahe beieinander liegen ($\pm 20\%$). Die Inversion durch Separation der Kraftbeiträge ist sicher die umständlichste der drei Methoden. Sie kann aber zusätzliche Informationen über den Spitzenradius, über die Spitzen-Geometrie und den Beitrag der einzelnen Kräfte liefern. Die zwei numerischen Methoden liefern jeweils Werte, die sehr nahe beieinander liegen. Die iterative Inversion hat den Nachteil des Aufblähens des in der Messung vorhandenen Rauschens. Die rein numerische Inversion ist die flexibelste Methode; sie kann für völlig unbekannte Spitzen-Proben-Kräfte angewandt werden.

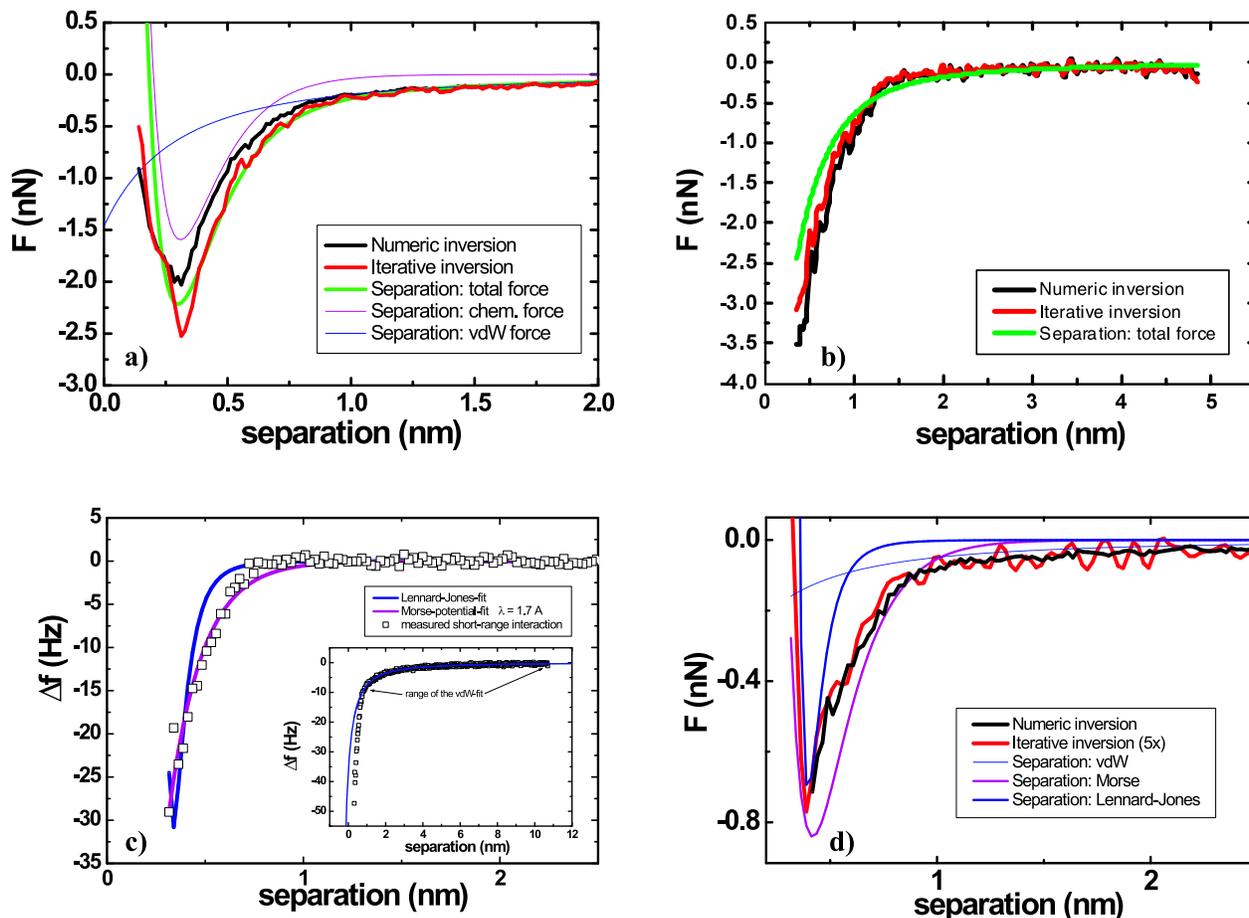


Abbildung 3.12. (a) Vergleich der Inversionsmethoden für eine $\Delta f(z)$ -Kurve auf Si(111)- 7x7. Die rot dargestellte Kurve entstand durch fünffache Iteration nach vorherigem Glätten. Auch die schwarze Kurve wurde vor der numerischen Inversion geglättet. (b) Kraft-Distanz-Kurven auf Cu(100), welche mit Hilfe der drei Inversionsmethoden aus Frequenz-Distanz-Kurven berechnet wurden. Da die Amplitude sehr gross ist, konvergiert das iterative Verfahren sehr schnell. Sowohl die rote wie auch die schwarze Kurve benutzen zur Inversion eine geglättete $\Delta f(z)$ -Kurve. (c) Frequenz-Distanz-Kurve auf Al(111). Das eingebettete Bild zeigt den Fit des langreichweitigen Anteils aufgrund der van der Waals Kraft. Nach Subtraktion der Fitfunktion von den Messdaten ergibt sich die mit offenen Quadraten dargestellte Kurve im grossen Graphen. Für den kurzreichweitigen Beitrag wird sowohl ein Lennard-Jones wie auch ein Morse-Potential für den Fit verwendet. Beide Fits für die kurzreichweitige Frequenzverschiebung zeigen jedoch Unterschiede zu den gemessenen Punkten. (d) Vergleich der drei Inversionsmethoden für die in (c) abgebildete $\Delta f(z)$ -Kurve auf Al(111). Die numerischen Methoden liefern Werte, welche zwischen den Kräften für die zwei verschiedenen Modelle der kurzreichweitigen Kraft der Separationsmethode liegen.

3.2. Phasenvariationsexperimente

In diesem Kapitel werden die dynamischen Eigenschaften der Cantileverschwingung im nc-AFM Modus untersucht, wenn sich die Spitze in der Nähe einer Cu(100)-Probe befindet. Dazu werden sogenannte Phasenvariationsexperimente bei konstanter Amplitude durchgeführt. Die Änderung der Güte beim Annähern an die Probe kann sowohl aus den $f(\varphi)$ -Kurven wie auch aus der $A_{exc}(\varphi)$ -Variation bestimmt werden. Die zwei Methoden ergeben dabei konsistente Werte. Es zeigt sich, dass die optimale Phase zwischen Schwingung und Anregung unabhängig von der Distanz ist. Die Abhängigkeit der Güte von der Distanz steht im Zusammenhang mit „wahrer“ Dämpfung, da Artefakte aus falschen Phaseinstellungen ausgeschlossen werden können. Die gemessenen Resultate werden mit zwei verschiedenen Dissipationsmodellen verglichen (Pfeiffer *et al.* [44]).

3.2.1. Einführung in das Phasenvariationsexperiment

Die bisher gezeigten Messungen beinhalten nur Informationen über die Frequenzverschiebung. Wie in Abschnitt 1.2.12 erklärt, stehen dem Experimentator aber weitere Signale wie das Anregungssignal A_{exc} oder die aktuelle Amplitude A zur Verfügung. In Figur 3.13 ist eine Distanzcurve gezeigt, bei welcher das Frequenz- und das Anregungssignal abgegriffen wurde. Das Anregungssignal

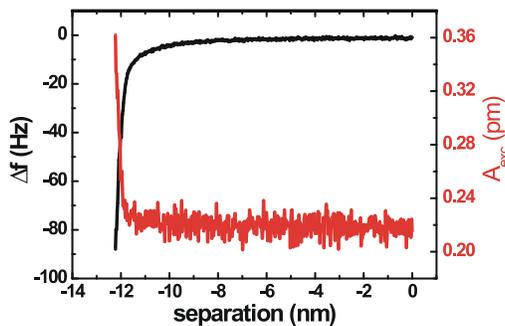


Abbildung 3.13. $\Delta f(z)$ - und $A_{exc}(z)$ -Kurve auf Al(111) mit $Q = 31'500$, $A = 6.5$ nm.

liegt zunächst in Volt vor; es lässt sich jedoch wie folgt in die Anregungsamplitude umrechnen

$$A_{exc} = A_{exc,0} \frac{V_{exc}}{V_{exc,0}} = \frac{A_0}{Q_0} \cdot \frac{V_{exc}}{V_{exc,0}}, \quad (3.2)$$

wobei die Indizes 0 für Messwerte des freien Cantilevers stehen.

Es stellt sich die Frage, ob die Frequenzverschiebung und die Dämpfung der Cantileverschwingung miteinander gekoppelt sind. Die Theorie in Kapitel 2.4.1 besagt, dass

die Frequenzverschiebung eine reine Folge von konservativen Kräften und die Anregungsamplitude eine reine Folge von dissipativen Spitzen-Proben-Kräften ist. Diese Aussage wird in diesem Kapitel mit einem zusätzlichen Experiment überprüft.

Dieses Experiment könnte darin bestehen, die Spitze in einen gewissen Abstand zur Probe zu bringen und die Anregungsfrequenz durchzufahren³⁸, wobei die Änderungen der Schwingungsamplitude A aufgezeichnet werden. Diese Art von Experiment ermöglicht den Zugriff auf das Bifurkationsmuster der Amplitude und der Phase aufgrund des nicht-linearen Verhalten des Oszillators in der Nähe der Probe [50, 73, 74]. In Figur 3.14 ist eine theoretische Resonanzkurve für zwei verschiedene Q -Werte gezeigt; aufgrund des nicht-linearen Verhaltens ist es jedoch schwierig, quantitative Werte aus dieser Art von Experiment zu ziehen [75, 76]. Auch technisch ist ein solches Experiment im

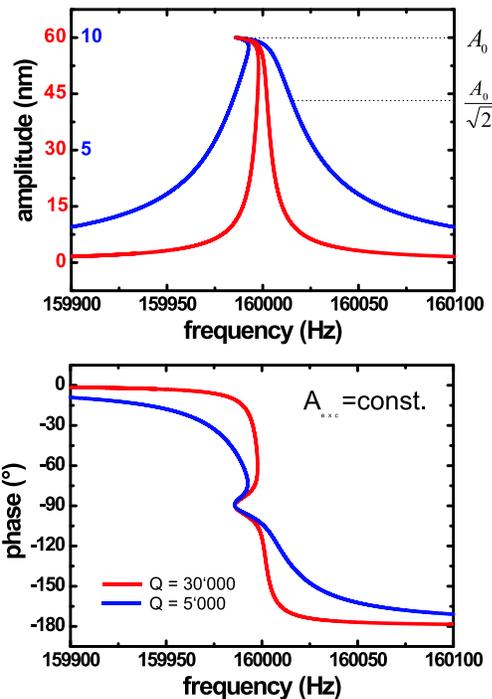


Abbildung 3.14. Theoretische Resonanzkurve der Cantileverschwingung für das Beispiel der nicht-linearen vdW-Wechselwirkung für zwei verschiedene Q -Werte, wenn die Anregungsamplitude A_{exc} und der Abstand $D/A_0 = 1.02$ konstant sind [75].

UHV nicht einfach durchzuführen. Die Cantilevers besitzen im UHV üblicherweise eine sehr hohe Güte ($Q \approx 30'000$), wodurch die Zeitkonstante des Cantilevers ungefähr 400 ms gross ist. Deshalb muss das Durchfahren der Frequenz sehr langsam durchgeführt werden (vgl. Abb. 3.15); die lange

³⁸ im folgenden auch „sweepen“ genannt

Messzeit hat zur Folge, dass thermischer Drift³⁹ die Messung beeinträchtigen kann.

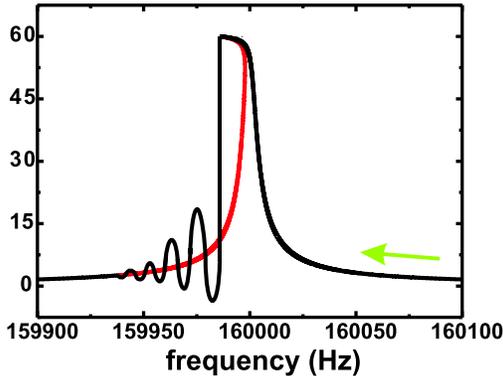


Abbildung 3.15. Wird die Resonanzkurve im Vakuum bei konstanter Anregung $A_{exc} = const.$ aufgenommen, so muss dies aufgrund der grossen Zeitkonstante des Cantilevers äusserst langsam durchgeführt werden, um die eingezeichnete Schwingung zu minimieren.

Um dieses Problem zu umgehen wird hier eine etwas andere Methode angewendet, welche als *Phasenvariationsexperiment* bezeichnet wird [77]. Dabei wird die Phase zwischen Anregung und Cantileverschwingung variiert. Der Distanzregler bleibt, wie bei Distanzkurven oder bei den eben beschriebenen Frequenzsweeps, ausgeschaltet. Der Amplitudenregler bleibt in Betrieb, so dass sowohl die Distanz D wie auch die Amplitude A während einer Messung konstant bleiben. Während der Messung wird die Frequenzverschiebung und die Anregungsamplitude A_{exc} , welche nötig ist um die Amplitude A konstant zu halten, aufgezeichnet. Ist eine Messung abgeschlossen, so wird die Distanz D verändert und eine weitere Phasenvariationskurve kann aufgenommen werden.

Diese Technik hat gegenüber dem Durchfahren der Frequenz zwei entscheidende Vorteile. Erstens wird damit das Problem der grossen Zeitkonstante der Amplitudenantwort durch die hohe Güte gelöst (Albrecht *et al.* [11]). Weil der Amplitudenregler eingerastet ist, kann das Phasenvariationsexperiment vergleichsweise schnell aufgenommen werden: die Aufnahme einer Kurve dauert etwa 3 Sekunden, was den Einfluss von Drift und Creep⁴⁰ minimiert. Zweitens sind die analytischen Gleichungen aufgrund der konstanten Amplitude einfacher anzuwenden als in der Frequenzvariations-Methode. Dies ist in Abbildung 3.16 zu erkennen; sie zeigt die Phasenvariationskurven sowohl für den freien Lever als auch für eine Distanz, in der die ange-

³⁹ Durch thermische Ausdehnungen zwischen Probe und Cantilever können im Verlauf eines Messintervalls Verschiebungen von einigen Nanometern auftreten.

⁴⁰ Ein Piezo zeigt für eine bestimmte Zeit einen Drift in seiner Ausdehnung, wenn eine Spannungsstufe angelegt wurde.

nommene van der Waals-Kraft die Bewegung des Cantilevers beeinflusst.

Zudem bietet das Phasenvariationsexperiment einen direkteren Vergleich zu normalen nc-AFM Messungen, bei welchen ebenfalls eine konstante Amplitude verwendet wird. Dies kann dabei helfen, gemessene Dämpfungsbilder besser zu verstehen und zu interpretieren.

3.2.2. Phasenvariationsexperimente auf Cu(100)

Um einen Tunnelstrom messen zu können, wurden die hier gezeigten *Phasenvariationsexperimente* auf einer metallischen Probe, Kupfer(100), durchgeführt. Um eine saubere Oberfläche zu erhalten, wurde die Kupferprobe fünf Sputter- und Anneal-Zyklen unterworfen. Dabei wird die Probe in der Präparationskammer abwechselnd 30 Minuten lang mit Ar^+ -Ionen mit einer kinetischen Energie von 1 keV bei einem Ionenstrom von $35\mu A$ bombardiert (*Sputtering*). Danach werden die Sputterdefekte durch Erhitzen bei 525° während 30 Minuten ausgeheilt (*Annealing*). Damit auch die Si-Spitze den Strom leitet, wurde sie mehrmals in die Kupferprobe geschlagen bis ein stabiler Tunnelstrom erreicht wurde. Die benutzten Si-Cantilever waren vom Typ 160 kHz (siehe Tabelle auf Seite 12).

Das Phasenvariationsexperiment wurde jeweils für 11 verschiedene Spitzen-Proben-Abstände durchgeführt, wobei die erste Kurve in Tunneldistanz gemessen wird und der Lever danach Schritt für Schritt von der Probe entfernt wurde. Die letzte Phasenvariationskurve wurde in 94nm Entfernung von der Oberfläche aufgezeichnet. Ein ganzer Satz solcher Kurven ist in Abbildung 3.17 gezeigt.

Abbildung 3.17(a) zeigt die Abhängigkeit der Frequenz von der Phase. Es ist dabei eine Abnahme der Frequenz bei Annäherung an die Probe zu erkennen. Bei $\phi = 0^\circ$ weist die in Tunneldistanz gemessene Kurve eine Frequenzverschiebung von etwa -150 Hz gegenüber der Messung bei $d \approx 94$ nm auf. Aus dem selben Satz an Messungen wird aus der Form der Kurven auch eine Abnahme der Güte Q beim Annähern an die Kurve beobachtet. Der effektive Q -Wert ist in grober Näherung umgekehrt proportional zur Steigung der Kurve bei $\phi \approx 0^\circ$. In Abbildung 3.17(a) ist deutlich zu erkennen, wie die Steigung der $\Delta f(\phi)$ -Kurven beim Annähern an die Probe zunimmt; d.h. der Q -Wert nimmt beim Annähern ab. Gleichzeitig kann in der $A_{exc}(\phi)$ -Kurve in Abb. 3.17(b) ein Anstieg der Anregungsamplitude A_{exc} beim Annähern an die Kurve beobachtet werden. Die Phasenvariations-Kurven wurden mit Gleichung 2.47 resp. 2.49 gefittet, wobei für \tilde{F}_c eine vdW-Kraft verwendet wurde. Der Übersicht halber werden die zwei Gleichungen hier nochmals abgedruckt:

$$\tan \phi = -\frac{f_0 Q_{\text{eff}}}{f} \left(\frac{f_0^2 - f^2}{f_0^2} - \frac{2f}{kA} \tilde{F}_c \right), \quad (3.3)$$

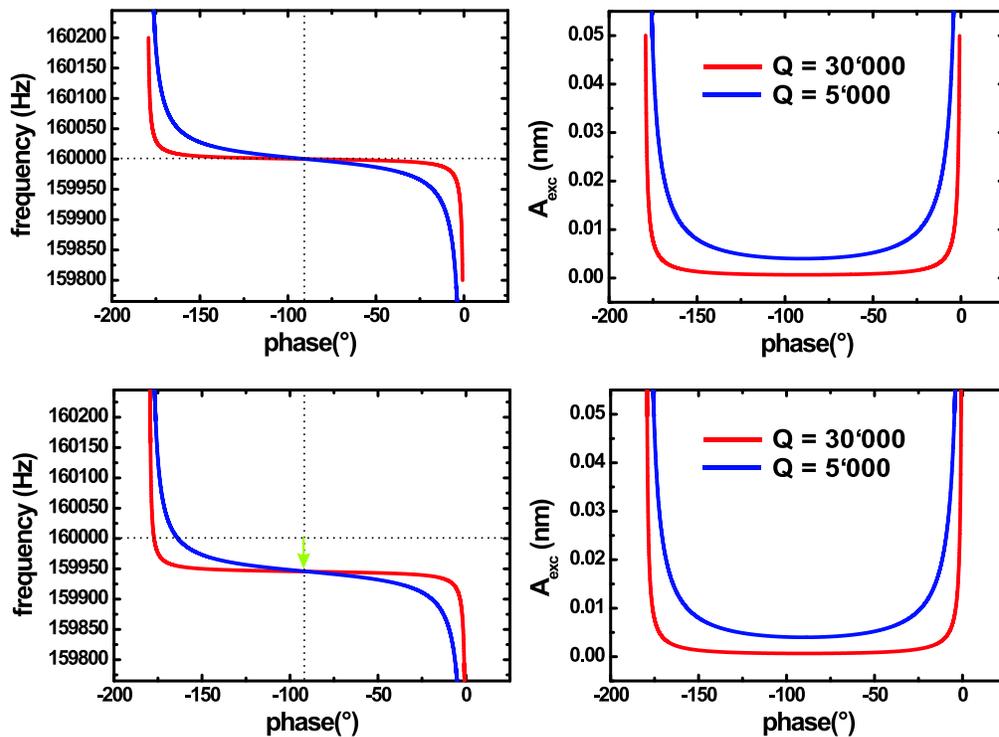


Abbildung 3.16. Theoretische Phasenvariationskurven für zwei verschiedene Q -Werte. Die oberen Graphen zeigen die Phasenvariation für den freien Cantilever; die unteren für einen Cantilever, welcher sich sehr nahe bei der Probe befindet und bei welchem eine van der Waals-Wechselwirkung stattfindet. Die Δf -Kurve verschiebt sich wie erwartet, Verformungen der Kurven treten jedoch nicht auf. Im Modell wurden jedoch keine dissipativen Kräfte berücksichtigt, welche die Q -Werte beeinflussen würden.

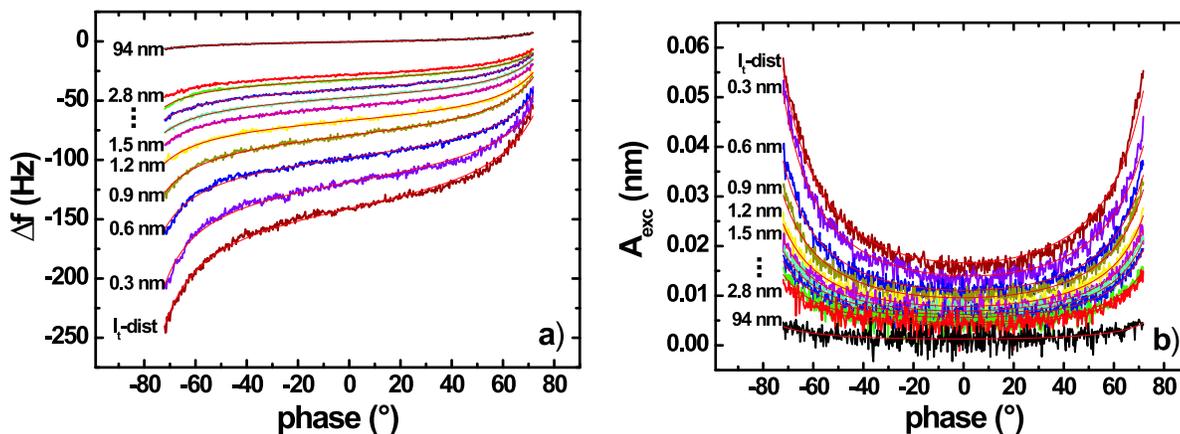


Abbildung 3.17. (a) Frequenzverschiebung Δf und (b) Anregungsamplitude A_{exc} gegen Phase für verschiedene Abstände zur Cu(100)-Probe. Die hier eingezeichnete Phase ist $\phi = \varphi + 90^\circ$. Die feinen roten Linien stellen die Fits der Messdaten mit den Gleichungen 3.3 und 3.4 dar. ($A = 43$ nm, $f_0 = 153'680$ Hz, $k = 27$ N/m, $U_{Bias} = 1.4$ V, $Q_0 = 34'934$)

$$A_{exc} = A \sqrt{\underbrace{\frac{1}{Q_{eff}^2} \left(\frac{f}{f_0}\right)^2}_a + \underbrace{\left[1 - \left(\frac{f}{f_0}\right)^2 - \frac{2f}{kA} \tilde{F}_c\right]^2}_b}. \quad (3.4)$$

Anhand der Qualität der Fits hat sich gezeigt, dass eine gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen Kurven und den theoretischen Gleichungen besteht. Die freien Fitparameter sind der Spitzenradius R und der effektive Q_{eff} -Wert. Die Federkonstante k , die Amplitude A und die Resonanzfrequenz des freien Cantilevers f_0 sind kalibrierte oder bekannte Grössen und werden während der Fit-Prozedur fixiert.

Im Gegensatz zu Messungen der Resonanzkurve mit einer konstanten Anregungsamplitude (Fig. 3.14) erzeugt die Nichtlinearität keine Deformation der Kurve in den Phasenvariationsexperimenten. Die Gleichungen 3.3 und 3.4 sind deshalb über den ganzen Phasen-Bereich eindeutig und können auf dem ganzen Bereich überprüft werden. Zudem erscheinen die theoretischen Gleichungen für die konstante Schwingungs-Amplitude einfacher, obwohl die Theorie die Nichtlinearität beinhaltet (vgl. dazu die Gleichungen 3.3 und 3.4).

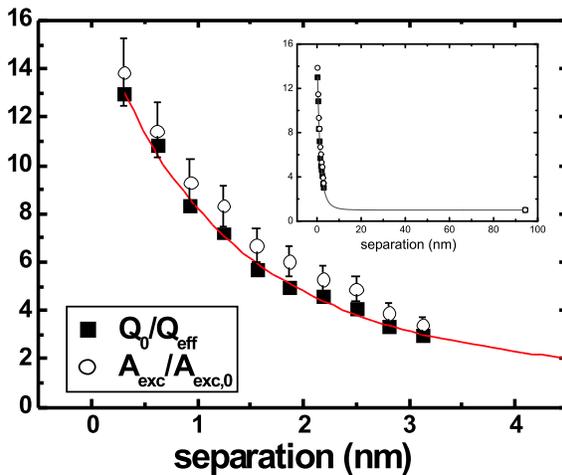


Abbildung 3.18. Vergleich der Distanzabhängigkeit der Anregungsamplitude A_{exc} und des effektiven Q -Werts, welche aus der Abb. 3.17(a,b) entnommen wurden. Der grosse Graph zeigt nur die Messpunkte nahe der Probe während das eingebettete Bild alle Datenpunkte darstellt. Die eingezeichneten Fehlerbalken von $\pm 10\%$ für das Anregungssignal haben ihren Ursprung hauptsächlich in der Ungenauigkeit der Amplitudeneichung. Eine Vorspannung U_{Bias} von 1.4V ist an die Probe angelegt.

In Abbildung 3.18 wird die Distanzabhängigkeit der Anregungsamplitude und der Güte miteinander verglichen. Dazu werden die Verhältnisse der Anregungsamplitude A_{exc} bei einer vorgegebenen Distanz zu der Anregungsamplitude $A_{exc,0}$ des freien Levers, sowie das Verhältnis der Güte Q_0 des freien Levers zum effektiven Q -Wert eingezeichnet.

net. Diese wurden durch Fitten der Kurven in Abb. 3.17(a) mit Glg. 3.3 bestimmt. Für sehr grosse Distanzen ist das Verhältnis für beide Kurven definitionsgemäss eins. Beim Annähern an die Oberfläche steigen beide Verhältnisse in ähnlicher Weise an. Es wird ein Unterschied von ein paar Prozent beobachtet, welcher durch die Ungenauigkeit des Fits des Q -Werts sowie mit der Eichung des A_{exc} -Signals begründet werden kann. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Theorie: In der Nähe der Resonanz wird der Ausdruck für die Anregungsamplitude in Glg. 3.4 von Term (a) dominiert, da der Term (b) bei Resonanz verschwindet.

Die grosse Änderung des in Abb. 3.18 beobachteten Q -Werts widerspricht dem von Giessibl [5] vorgeschlagenen Stabilitätskriterium, welches auf Seite 14 erklärt wurde. Dieses besagt, dass das Regeln der Amplitude schwierig wird, wenn der Energieverlust pro Schwingungszyklus gross ist im Vergleich zum Energieverlust des freien Cantilevers. Wenigstens in dem hier vorgestellten Phasenvariationsexperiment scheint dieses Kriterium zu strikt formuliert. Wie in Abb. 3.17(b) zu erkennen ist, folgt der Amplitudenregler sauber den auferlegten Phasenänderungen; wobei die A_{exc} -Veränderung mit Gleichung 3.4 gefittet werden kann, wenn A als konstant vorausgesetzt wird. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Messung in einer konstanten Entfernung zur Probe und an einem festen Ort aufgenommen wurde. Die Amplitudenregelung kann bei anderen Experimenten problematischer sein; z.B. wenn die Oberfläche gescannt wird, wobei die Problematik von der Scan-Geschwindigkeit, der Korrugation der Probe und den Einstellungen von Amplituden- und Distanz-Regler abhängt.

3.2.3. Distanzabhängigkeit der Frequenzverschiebung und des effektiven Q -Werts

Im vorhergehenden Abschnitt wurde demonstriert, wie die Frequenzverschiebung und die effektive Güte Q_{eff} in Abhängigkeit der Distanz aus den Phasenvariationsexperimenten entnommen werden kann. Der Nachteil dieser Methode besteht darin, dass der entnommene Datensatz nur aus 11 Punkten besteht und der interessante Distanzbereich zwischen 3 und 20 nm nicht mit Messwerten abgedeckt ist. Um einen stabilen Tunnelstrom bei der nächsten Annäherung zu erhalten, wurde zudem eine beträchtliche Vorspannung von +1.4 V an die Cu(100)-Probe angelegt, was das Analysieren der Messdaten erschwert.

Mit der Interpretation der Abbildung 3.18 wurde klar gestellt, dass das Messen des Verhältnisses $A_{exc}/A_{exc,0}$ gleichbedeutend mit dem Bestimmen von Q_0/Q_{eff} ist, so lange die optimale Phase von 90° während dem ganzen Experiment aufrechterhalten bleibt. Dies ist beim Benutzen eines korrekt justierten PLL gewährleistet. Unter diesen Bedingungen werden in nc-AFM-Experimenten konservative und dissipative Wechselwirkungen effizient getrennt. Deshalb ist es legitim, $\Delta f(z)$ - und $A_{exc}(z)$ -Kurven bei

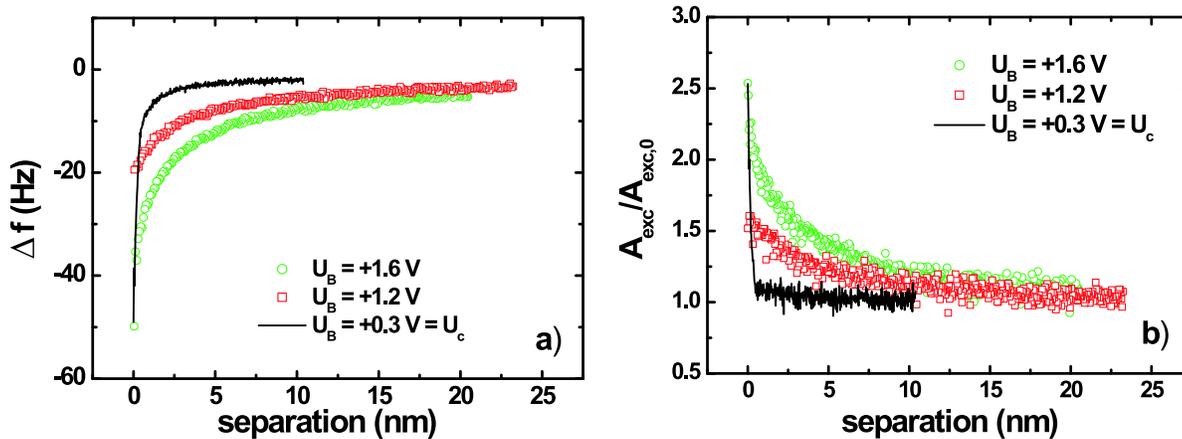


Abbildung 3.19. Frequenzverschiebung und Verhältnis $A_{exc}/A_{exc,0}$ gegenüber der Distanz für verschiedene Bias-Spannungen auf Al(111). Wird $+0.3\text{ V}$ an die Probe angelegt, so ist das Kontakt-Potential kompensiert und die elektrostatische Wechselwirkung minimiert. Die elektrostatische Wechselwirkung fügt beiden Kurven eine langreichweitige Komponente hinzu. ($A = 6.5\text{ nm}$, $f_0 = 162'050\text{ Hz}$, $k = 29.4\text{ N/m}$, $Q_0 = 31'500$)

korrekter Phasen-Einstellung (statt Phasenvariationsexperimente) aufzunehmen, um die erwähnten Probleme zu überwinden. Solche Messungen wurden separat bei verschiedenen Vorspannungen durchgeführt, um die Distanzabhängigkeit der Frequenzverschiebung und der Dissipation zu analysieren (vgl. Abb. 3.19). Dafür wurde die Spitze in Tunnelndistanz gebracht und die Signalaufnahme gestartet. Daraufhin wurde die Spitze über einen vordefinierten Distanzbereich von der Probe zurückgezogen.

Die Form der A_{exc} -Kurve, welche bei einer Bias-Spannung von $+1.6\text{ V}$ auf Al(111) gemessen wurde, gleicht qualitativ der Kurve in Abb. 3.18, welche dem Phasenvariationsexperiment auf Cu(100) entnommen wurde. Durch die „hohe“ Bias-Spannung entstehen in beiden Kurven beträchtliche langreichweitige Effekte. Diese können in beiden Signalen, der Frequenzverschiebung und der Dämpfung, deutlich erkannt werden.

Die Kurven, welche bei kompensiertem Kontakt-Potential gemessen worden sind, zeigen steilere Änderungen bei sehr kleinen Distanzen. Die vorhergesagten Distanzabhängigkeiten von Δf und A_{exc} sind durch inverse Potenzgesetze d^n gegeben, wobei $n < 0$. Vgl. dazu Gleichung 2.53 für Δf_{el} , Glg. 2.52 für Δf_{vdW} und die Gleichungen 2.66, 2.61 und 2.62 für das Anregungssignal. Wie in Guggisberg *et al.* [37] beschrieben, wurden mit Hilfe von doppellogarithmischen Graphen die Exponenten für die gemessenen Kurven bestimmt. Dabei muss dem Ursprung der Distanz höchste Aufmerksamkeit geschenkt werden. Deren Wahl hat einen grossen Einfluss auf die Steigung der Kurve im Log-Log-Plot. Hier wurde der Punkt, welcher mit dem kleinsten Abstand gemessen wurde, auf 0.3 nm festgelegt; eine Distanz in welcher typischerweise Tunnelströme messbar werden [78]. Für die Messungen mit den angelegten Bias-Spannungen (von 1.2 oder 1.6 V) wurde ein Exponent von $n = -1.25$ für den langreichweitigen

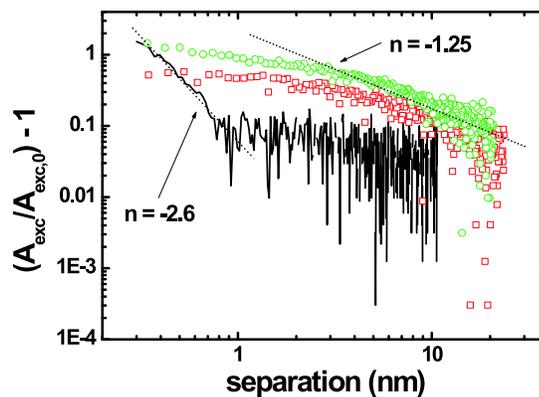


Abbildung 3.20. Doppellogarithmische Darstellung des zusätzlichen Anregungssignals $(A_{exc}/A_{exc,0}) - 1$, welches auf Al(111) gemessen wurde. Die schwarze Kurve stellt die Messung dar, welche bei kompensierter Kontakt-Spannung gemessen wurde; die roten Quadrate sind bei $U_{Bias} = +1.2\text{ V}$ und die grünen Kreise bei $U_{Bias} = +1.6\text{ V}$ gemessen. In den beiden letzten Fällen kann der langreichweitige Anteil der Kurven mit einem inversen Potenzgesetz mit einem Exponenten von etwa $n = -1.25$ gefittet werden. Die Messung, welche bei kompensiertem Kontaktpotential durchgeführt wurde lässt nur einen Fit unterhalb 1 nm mit $n \approx -2.6$ zu, wenn der erste Messpunkt auf $d = 0.3\text{ nm}$ gesetzt ist. ($A = 6.5\text{ nm}$, $f_0 = 162'050\text{ Hz}$, $k_c = 29.4\text{ N/m}$, $Q_0 = 31'500$).

Anteil der Dissipation bestimmt (vgl. Figur 3.20). Dieser Wert liegt nahe bei $n = -1.3$, den Wert den Stipe *et al.* [79] mit einer Anordnung erhielten, bei welcher die Spitze parallel zur Oberfläche schwingt. Der erhaltene Wert von $n = -1.25$ liegt auch nahe zum theoretischen Wert des einfachen Modells für die Joulesche Dissipation von $n = -1.5$ (vgl. Glg. 2.66). Für die langreichweitige Frequenzverschiebung wurde ein Exponent von $n = -0.6$ eruiert, welcher in guter Übereinstimmung mit Gleichung 2.53 steht.

Für die Messung bei kompensiertem Kontaktpotential geht der Anteil der langreichweitigen Dissipation im Rauschen unter. Für Abstände unter 1nm wurde ein Exponent von $n = -2.6$ gefunden. Wie bereits erwähnt, hängt der Wert von so bestimmten Exponenten stark vom Distanz-Nullpunkt ab; grösste Bedeutung hat dieses Problem, wenn der zu fittende Bereich nahe bei 0 liegt, was hier der Fall ist. So kann z.B. ein zusätzlicher Offset von 0.3 nm den Exponenten der kurzreichweitigen Dissipation auf $n = -4.3$ ändern. Diese Problematik macht es auch sehr schwierig, die gemessene Dämpfung einem speziellen Dissipations-Mechanismus zuzuordnen; das viskoelastische Modell der Oberfläche, welches auf Seite 31 beschrieben wurde, gibt für den Exponenten der Distanzabhängigkeit Werte von -3.5 und -4.5 an. Da die Spitze während den gezeigten Messungen sehr nahe an die Oberfläche gelangt, ist es offensichtlich, dass kurzreichweitige chemische Kräfte eine wichtige Rolle spielen. Ein viskoelastisches Modell, basierend auf kurzreichweitigen Kräften, könnte das beobachtete Verhalten eventuell besser beschreiben.

3.2.4. Amplitudenabhängigkeit der effektiven Güte Q_{eff}

Die effektive Güte hängt auch von der Schwingungsamplitude A des Cantilevers ab. Die analytischen Ausdrücke für die Joulesche Dissipation und für die viskoelastische Oberfläche mit den zwei Grenzfällen der langen und kurzen mechanischen Relaxationszeit, zeigen alle eine verschiedene Abhängigkeit von der Amplitude. Um die Abhängigkeit $Q_{eff}(A)$ zu bestimmen, wurde die Anregungsamplitude A_{exc} in Tunneldistanz zur Cu(100)-Probe für verschiedene Amplituden A bei $U_{Bias} = +1.4$ V gemessen.

In Abbildung 3.21 ist $(A_{exc}/A_{exc,0}) - 1$ in Abhängigkeit von A doppellogarithmisch dargestellt. Es wird, wie in den verschiedenen Modellen (Gleichungen 2.61, 2.62 und 2.66) vorausgesagt, eine lineare Abhängigkeit beobachtet; die Steigung der Kurve ist aber -2 , was genau zwischen den zwei Grenzfällen von $A^{-1.5}$ und $A^{-2.5}$ des viskoelastischen Modells liegt [55, 56]. Die im Jouleschen Modell beschriebene $A^{-1/2}$ Abhängigkeit wird nicht beobachtet; die anderen Dissipations-Kanäle sind in Tunneldistanz entscheidender als die Joulesche Dissipation.

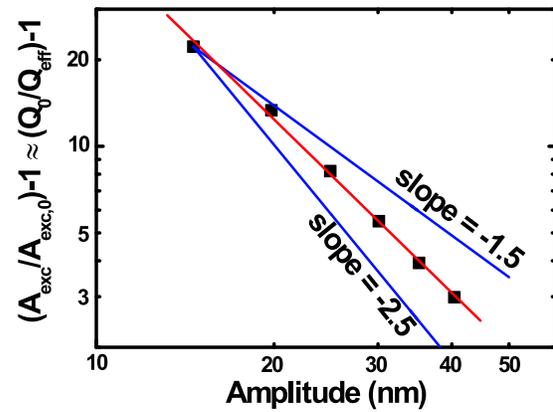


Abbildung 3.21. Doppellogarithmische Darstellung der Amplitudenabhängigkeit von $(A_{exc}/A_{exc,0}) - 1$, wobei sich die Spitze in Tunneldistanz zur Cu(100)-Probe befindet. Die Steigung der gemessenen Abhängigkeit liegt zwischen den Werten -1.5 und -2.5 , welche den Modellen einer kurzen und einer langen Relaxationszeit einer viskoelastischen Oberfläche entsprechen [55, 56]. ($A = 43$ nm, $f_0 = 153'680$ Hz, $k_c = 27$ N/m, $U_{Bias} = 1.4$ V, $Q_0 = 34'934$)

3.2.5. Abhängigkeit der Dissipation von der Spitzengeometrie

Die eben gezeigten Messungen sind stark von der Spitzengeometrie abhängig. Dabei verhält sich die Frequenzverschiebung bei einer vdW- oder elektrostatischen Wechselwirkung linear zum Spitzenradius R ; die Anregungsamplitude A_{exc} hängt für diese Wechselwirkungen aber von R^2 ab. Die Geometrie der Spitze beeinflusst also A_{exc} und Q_{eff} viel mehr als Δf . Wird zum Beispiel das Phasenvariationsexperiment auf der gleichen Probe mit einer anderen, sehr scharfen Spitze durchgeführt, so wird kein signifikanter Anstieg von A_{exc} bei Annäherung bis in Tunneldistanz beobachtet (vgl. Abb. 3.22). Die Dissipationseigenschaften der Spitze können also in Tunneldistanz durch Änderungen der Spitze auch hin- und herwechseln [47]. Solche Änderungen können durch sanfte Zusammenstösse der Spitze mit der Probe entstehen und werden auch als „tip-change“ bezeichnet.

Ein solches Verhalten wurde auch in einem Satz von Frequenz-Distanz-Kurven beobachtet, welcher in Figur 3.23 dargestellt ist. Es handelt sich ebenfalls um Messungen auf Cu(100), wobei die Vorspannung konstant auf +1.1 Volt belassen und die Amplitude von Kurve zu Kurve variiert wurde. Um die bei verschiedenen Amplituden gemessenen Frequenzkurven besser miteinander vergleichen zu können, ist in Abbildung 3.23 die normierte Frequenzverschiebung $\gamma = \frac{\Delta f}{f_0} k_c A^{3/2}$ eingezeichnet. Für die Messung wurde die Spitze in Tunneldistanz gebracht, die Signalaufzeichnung wurde gestartet und die Spitze wurde über eine vorgegebene Distanz zurückgezogen. Der erste Satz von Messungen, die mit (a) gekennzeichneten Gra-

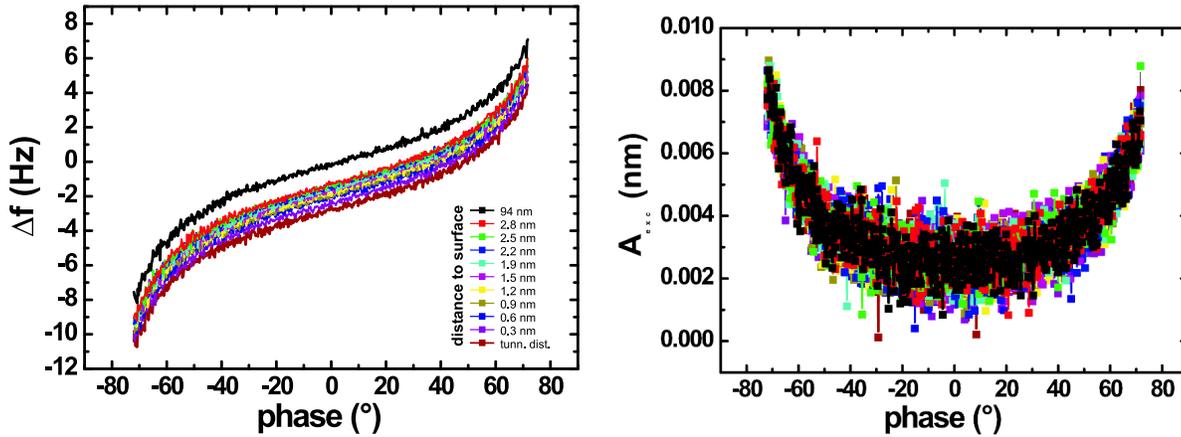


Abbildung 3.22. Phasenvariationsexperiment für eine scharfe Spitze. Es zeigt sich kein Anstieg der Anregungsamplitude oder ein Abfallen der Güte für Distanzen im Tunnelbereich. ($A_0 = 80.6$ nm, $f_0 = 162'492$ Hz, $k = 32$ N/m, $Q_0 = 32'674$, $U_{Bias} = +1.7$ V)

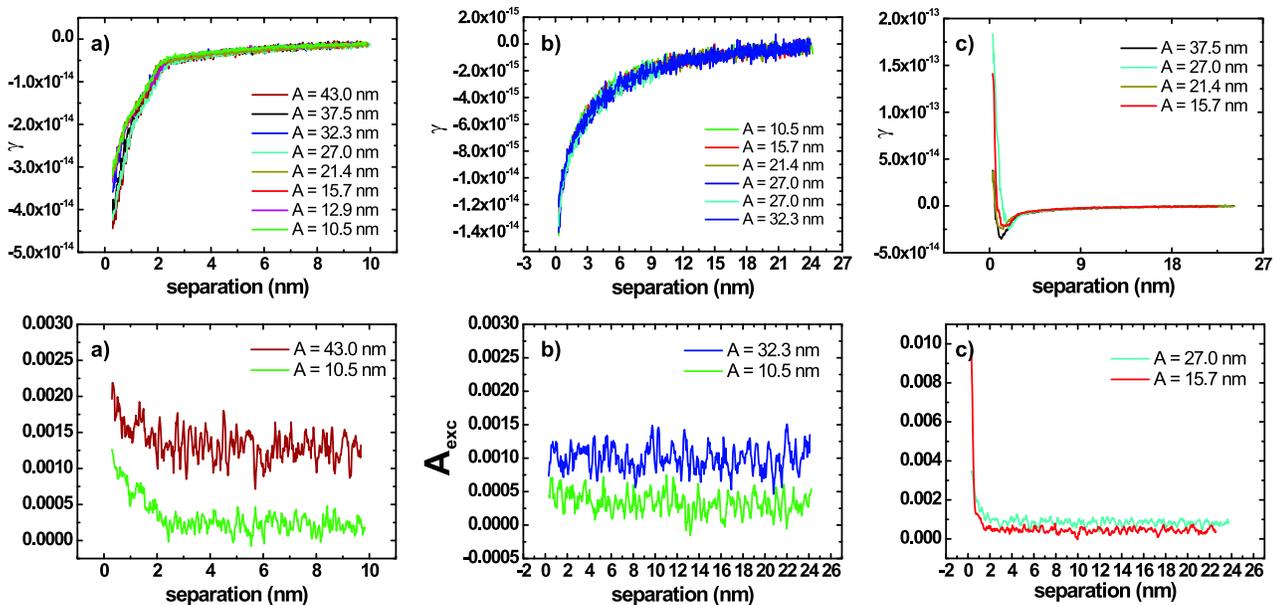


Abbildung 3.23. $\Delta f(z)$ - und $A_{exc}(z)$ -Kurven auf Cu(100) für verschiedene Amplituden. Die Messungen werden jeweils in Tunnelabstand gestartet, worauf die Spitze zurückgezogen wurde. Zwischen den Messungen welche in (a), (b) und (c) dargestellt sind, hat sich jeweils in *tip-crash* ereignet; Vor dem ersten *tip-crash* zeigt sich erhöhte Dissipation in Tunnelabstand. Nach dem *tip-crash* ist in (b) keine erhöhte Dissipation mehr zu erkennen. Nach einem weiteren Spitzen-Wechsel ist abermals erhöhte Dissipation in Tunnelabstand zu beobachten. ($f_0 = 163'286$ Hz, $k = 30.1$ N/m, $Q_0 \approx 33'000$, $U_{Bias} = +1.1$ V).

phen, zeigen eine erhöhte Dämpfung in der Nähe der Oberfläche. Nachdem die 8 ersten Kurven aufgezeichnet waren, ereignete sich ein kleiner „tip-crash“ und die Form der Kurven änderte sich, wie in (b) dargestellt. Es ist zu beachten, dass auch diese Kurve wieder bei Tunneldistanz gestartet wurde, wo sich jetzt jedoch überhaupt keine erhöhte Dämpfung der Cantileverschwingung zeigt. Nach einem weiteren „tip-crash“ zeigt sich bei kleinen Abständen zur Probe wieder ein erhöhtes Anregungssignal, wie in (c) zu sehen ist.

3.2.6. Phasenvariationsexperimente: Zusammenfassung

Ich habe gezeigt, dass die gemessenen $\Delta f(\varphi)$ - und $A_{exc}(\varphi)$ -Abhängigkeiten sehr gut mit den theoretischen Gleichungen übereinstimmen. Das Absinken des Q -Werts ist in den Messungen, wie in der Theorie vorhergesagt, umgekehrt proportional zum Anstieg der Anregungsamplitude A_{exc} beim Annähern an die Oberfläche. Wenn die Phase auf $\varphi = -90^\circ$ gehalten wird, genügt es also, A_{exc} aufzuzeichnen, um die gesamte Information über die dissipative Wechselwirkung zu erhalten. Das Phasenvariationsexperiment zeigt auch, dass die Phase $\varphi = -90^\circ$ für die Resonanzbedingung unabhängig vom Spitzen-Proben Abstand ist, obwohl sich die Frequenz ändert. Werden also Bilder der Anregungsamplitude A_{exc} unter der Resonanzbedingung aufgenommen, so sind diese frei von Artefakten durch eine Phasenverschiebung. Dennoch kann es zu *gewöhnlicher Dissipation* (vgl. Abschnitt 2.2.3) durch die Zeitkonstanten der Regler kommen, wie es Gauthier *et al.* [80] und Couturier *et al.* [81] beschreiben. Das Modell von Boisgard *et al.*, in welchem die vdW-Kräfte zu viskoelastischen Deformationen führen, scheint für die sehr stumpfe Spitze und die Kupfer-Oberfläche teilweise anwendbar. Die Messung zeigt eine Amplituden- und Distanz-Abhängigkeit der Dämpfung, welche zwischen den zwei Lösungen für die elastische und viskose Antwort der Oberfläche liegt. Joulesche Dissipation scheint bei nicht-kompensiertem Kontaktpotential ein wichtiger Dissipationskanal für grosse Distanzen zu sein; die beobachtete Distanzabhängigkeit der Dämpfung ist in guter Übereinstimmung mit dem einfachen Modell der Jouleschen Dissipation [65].

3.3. Dämpfungsregelung als Alternative?

Im vorhergehenden Abschnitt wurden einige Aspekte der Dissipation beschrieben, welche neben der intrinsischen Dämpfung des Cantilevers auftreten können, wenn die Spitze in der Nähe der Probe oszilliert. Es wurde auch gezeigt, dass das gemessene Anregungssignal stärker als die Frequenzverschiebung von der verwendeten Spitze abhängt und sich schon durch sanfte *tip-crashes* grundlegend ändern kann (Abb. 3.23).

Wird im nc-AFM-Modus, bei welchem die Distanz auf eine konstante Frequenzverschiebung geregelt wird, das Anregungssignal A_{exc} mit aufgezeichnet, ergeben sich Mehrinformationen über die nicht-konservativen Kräfte. Dabei zeigen sich jedoch völlig verschiedene Kontraste von A_{exc} . Je nachdem ist sogar in Tunneldistanz kein Kontrast im A_{exc} -Signal vorhanden, es zeigt sich atomare Auflösung [78], es bildet sich ein klarer Kontrast zwischen den verschiedenen Materialien auf heterogenen Oberflächen [31, 82] oder der Kontrast ist vor allem an den Stufen-Kanten der Probe sichtbar [83]. Die Interpretation und erst recht die Quantifizierung der gemessenen Kontraste und die Aufteilung in die verschiedenen Dissipationskanäle fällt sehr schwer. Da die Dissipation stark von der Geometrie der Spitze abhängt, müsste für eine exakte Interpretation die Form der Spitze genau bekannt sein. Auch eine exakte Kenntnis über das Spitzenmaterial, oder vorhandenes Material, welches die Spitze durch Oxidation oder *tip-crashes* bedecken kann, muss für die Interpretation des Dissipationssignals bekannt sein. Ferner wurde im vorherigen Kapitel gezeigt, dass die theoretischen Ausdrücke für die Dissipation stark vom Distanz-Nullpunkt abhängen.

Es ist auch möglich, das Anregungssignal A_{exc} als Eingangssignal für den Distanzregler zu benutzen. Dazu wird ein modifizierter Regelkreis, wie er in Abb. 3.24 gezeigt ist, aufgebaut. Diese Anordnung wird im folgenden als *Dämpfungsregler* bezeichnet. Diese *Dämpfungsregelung*

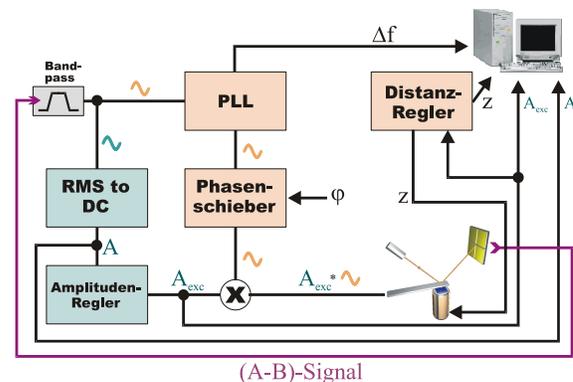


Abbildung 3.24. Modifizierter Regelkreis für *Dämpfungsregelung*. Dabei wird der Ausgang des Amplitudenreglers in einen weiteren Regler gespiesen, welcher A_{exc} durch Anpassen der Distanz konstant hält. Bei unserer Anordnung handelt es sich dabei um einen analogen Regler, welcher an den Ausgang des digitalen Amplitudenreglers angeschlossen wird. Man spricht dann auch von kaskadierten Reglern.

ermöglicht auf grossen Scanbereichen stabiles abbilden. Sie hat sich in unserem Labor so weit etabliert, dass Proben zumeist als erstes in diesem Regelungsmodus abgebildet werden. Sind die zu untersuchenden Oberflächen rau, so hat die Regelung auf eine konstante Frequenzverschiebung Δf auf grossen Scanbereichen oft Stabilitätsprobleme. Bei

kleinen Frequenzverschiebungen, bei welchen nur die langreichweitigen Variationen der Kraft berücksichtigt werden, sind meist keine Details der Oberflächen-Strukturen zu erkennen. Deshalb muss der Sollwert der negativen Frequenzverschiebung erhöht werden. Ist die Spitze jedoch nahe an der Probe, sind Verunreinigungen oder hohe Stufenkanten, welche auf einem grossen Scanbereich nicht unwahrscheinlich sind, oft ein unüberwindbares Problem für die Frequenzregelung. Solche Unregelmässigkeiten sowie Instabilitäten der atomaren Konfiguration der Probe (oder der Spitze) verursachen eine plötzliche Änderung der Kraft-Distanz-Kurve, was eine unkontrollierte Änderung der Schwingung der Spitze zur Folge hat. Die Probe wird grossflächig zerstört und der Referenzoszillator des PLLs rastet aus. Wird auf eine konstantes Dämpfungssignal A_{exc} geregelt, kann der volle Nutzen aus der Monotonität des Anregungssignals gezogen werden. Jegliche Probleme der Cantileverschwingung führen zu einer Erhöhung des Anregungssignal A_{exc} , wodurch die Spitze durch den Distanzregler zurückgezogen wird.

In Figur 3.25 sind die Topographien von einigen Messungen abgedruckt, welche mit dem Dämpfungsregler gemessen wurden. Dabei können sich ähnliche Effekte zeigen, wie sie auch im Dämpfungssignal beobachtet werden, wenn auf eine konstante Frequenzverschiebung geregelt wird. So sind z.B. in 3.25(c) überhöhte Stufenkanten zu beobachten. Diese Überhöhung kann mehrere Ursachen haben. Die elektrostatische Feldverteilung an den Stufenkanten des Ionischen-Kristalls kann elektrische Dissipation verursachen. Andererseits sind die Atome an der Stufe weniger stark gebunden; diese Atome können durch die schwingende Spitze stärker aus ihrer Ruheposition angehoben werden und dissipieren bei der darauf folgenden Relaxation Energie durch Phononen-Anregung [51, 86].

Es ist mit Hilfe der Dämpfungsregelung auch möglich, atomare Auflösung zu erreichen. Dies ist in Abbildung 3.26 gezeigt. Um die atomare Auflösung auf der Si(111)7×7-Oberfläche zu erhalten, wurde eine Nanotube-Spitze benutzt; eine solche ist in Abbildung 3.27 gezeigt. Das Nanotube wird dabei in einem CVD⁴¹-Verfahren auf die Si-Spitze aufgewachsen [87]. Nanotube-Spitzen weisen ein genau definiertes Ende auf und unterdrücken durch die lange, schmale Geometrie die langreichweitigen Anteile der Kräfte. So werden zum Beispiel die langreichweitigen Beiträge der Jouleschen Dissipation effizient unterdrückt. Figur 3.26 zeigt sowohl den Ausgang des Distanz-Reglers z als auch das Tunnelstrom-Signal \bar{I}_t . Das Topographie-Signal zeigt erstaunlicherweise die *Adatome* (siehe z.B. [22, 88]) als Löcher und das *Corner Hole* erscheint erhöht. Über dem *Corner Hole* ist das Anregungssignal also erhöht und über den *Adatomen* niedrig. Dies ist im Einklang mit Messungen, welche im *Constant-Height-Modus* durchgeführt wurden [67]. Es ist bekannt, dass sich

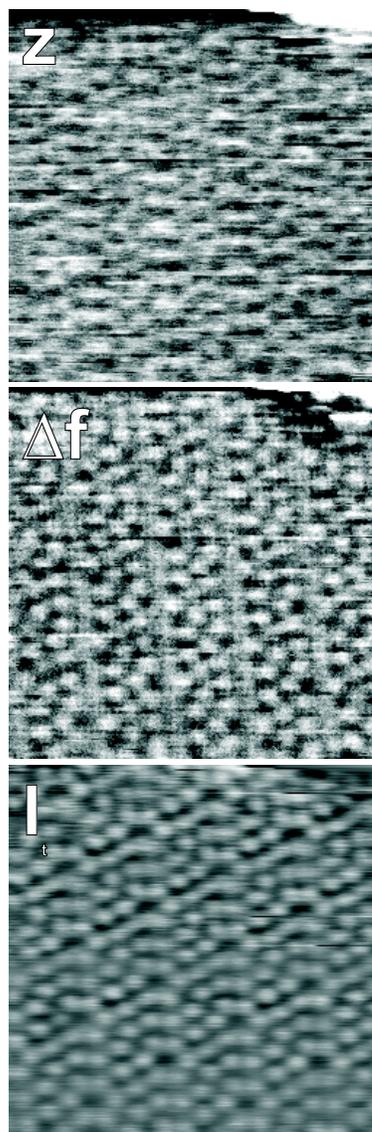


Abbildung 3.26. Atomare Auflösung auf der Si(111)7×7-Oberfläche, wobei die Distanz auf das Dämpfungssignal geregelt wurde. Auf die benutzte Spitze wurde in einem CVD-Verfahren eine Nanotube aufgewachsen [87]. Es ist das Topographiesignal, die gleichzeitig aufgenommene Frequenzverschiebung sowie der Tunnelstrom \bar{I}_t bei $U_B = +1.5V$ dargestellt.

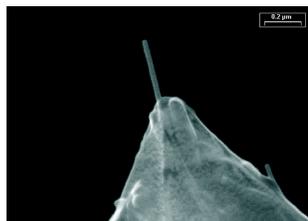


Abbildung 3.27. Auf die Silizium-Spitze wurde in einem CVD-Verfahren eine Nanotube aufgewachsen und anschliessend durch Abbrennen mit einer „hohen“ elektrischen Spannung etwas gekürzt [87].

⁴¹ Abk. für Chemical Vapour Deposition

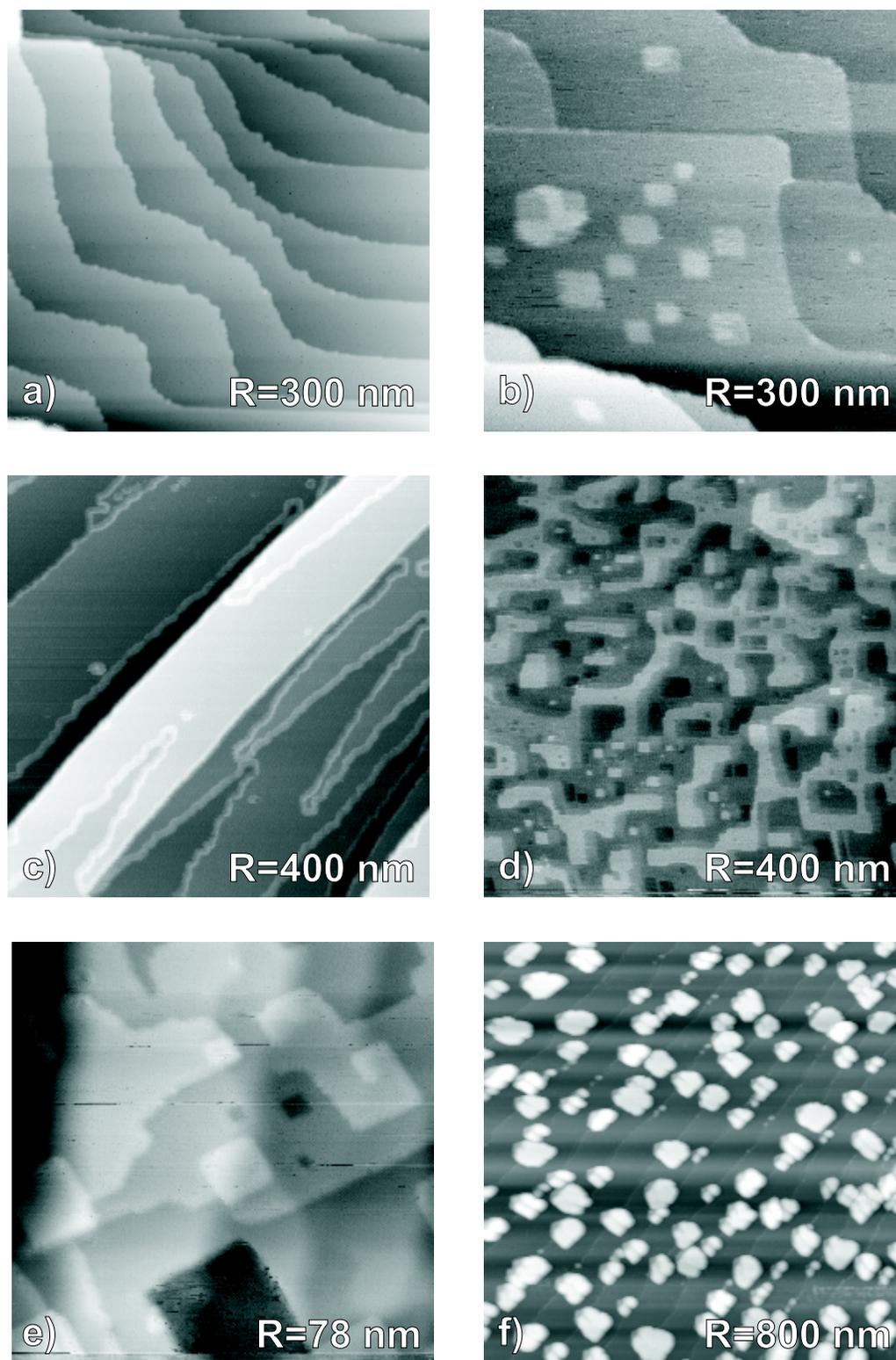


Abbildung 3.25. Topographien von einigen Messungen, welche auf ein konstantes Anregungssignal A_{exc} geregelt wurden. Bei (a,b,c,d) handelt es sich um Messungen auf KBr. Dabei wurden die Proben in (b) und (d) ~ 2 Sekunden mit Elektronen bestrahlt, was zur Desorption von Teilen einer Monolage führt und so regelmässige, rechteckige Löcher mit einer Tiefe von einer Monolage verursacht [84, 85]. Auf die KBr-Probe in Bild (b) wurden zusätzlich Perylen-Moleküle aufgedampft. In (c) ist eine Überhöhung der Stufenkanten zu erkennen. Ähnliche Effekte sind auch aus Bildern des A_{exc} -Signals bekannt, bei welchen die Distanz auf Δf geregelt wird (z.B. [83]). Bild (e) zeigt eine mit mehreren Monolagen NaCl bedeckte Cu(100)-Probe und in (f) sind Carboxy-Perylene auf KBr aufgedampft.

über den *Adatomen* halb-gefüllte Zustände befinden und, dass über den *Corner Holes* und den *Restatomen* sich vollständig gefüllte *dangling bonds*⁴² befinden. Deshalb wird prinzipiell eine erhöhte Dämpfung über den *Adatomen* im Gegensatz zum *Corner Hole* und den *Restatomen* erwartet.

In Abbildung 3.26 ist auch das Tunnelstrom-Signal gezeigt, welches viel klarer als die Topographie ist. Der Tunnelstrom ist über den *Adatomen* deutlich erhöht. Es wurde gezeigt, dass in *constant-height*-Messungen bei positiven Vorspannungen auf den *Adatomen* ein erhöhter Tunnelstrom zu detektieren ist. Im hier gezeigten Experiment ist die Vorspannung ebenfalls positiv ($U_{\text{Bias}} = +1.5\text{V}$); zudem wird die Spitze bei der Dämpfungsregelung über den *Adatomen* noch näher an die Probe gefahren, wodurch der Tunnelstrom gleich nochmals vergrössert wird.

Die gezeigten Bilder auf Silizium waren aber die einzigen Bilder, welche atomare Auflösung im Topographiesignal zeigten, wenn die Distanz auf das Dämpfungssignal geregelt wurde. Es ist damit gezeigt, dass atomare Auflösung prinzipiell möglich ist. Eine etwas andere Methode besteht darin, die *P*- und *I*-Werte des Distanzreglers, welcher mit dem Dämpfungssignal A_{exc} gespiesen wird, sehr langsam zu stellen. Dadurch entsteht quasi ein *Constant-height* Bild, wobei die Höhe jeweils durch den Distanzregler langsam korrigiert wird und so ein Hineindriften in die Probe vermieden wird. Diese Methode wurde bei dem in Abbildung 3.28 gezeigten Bild verwendet. Da in diesem Modus

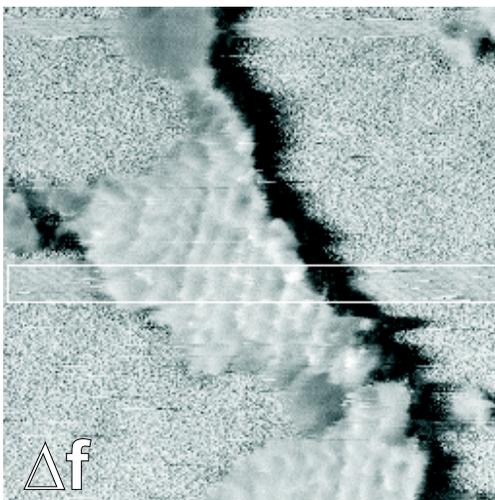


Abbildung 3.28. Frequenz-Signal welches bei einer Messung mit sehr kleinen *P*- und *I*-Werten des Distanzreglers auf Kupfer aufgezeichnet wurde. Die grosse Insel in der Mitte besteht aus Carboxy- C_{60} -Molekülen, auf welche in Kapitel 3.5.3 genauer eingegangen wird. Es macht den Eindruck, dass einige Zeilen zusätzlich zur molekularen Auflösung sogar atomare Auflösung des Kupfer-Substrats zeigen.

im Topographie-Bild kaum etwas zu beobachten ist, ist hier das Δf -Signal gezeigt. Es zeigt molekulare-, evtl. sogar atomare Auflösung auf der mit Carboxy- C_{60} bedampften Kupfer-Probe (vgl. Abschnitt 3.5.3 weiter unten).

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Distanzregelung mit dem Dämpfungssignal auf grosser Skala gegenüber der Δf -Regelung aufgrund der Monotonität des A_{exc} -Signals von Vorteil sein kann. Es wurde auch gezeigt, dass es möglich ist, den Dämpfungsregler zum langsamen *Nachregeln* in einem *Constant-height* ähnlichen Modus zu benutzen. Mit einer Nanotube-Spitze wurde zwar atomare Auflösung auf einer Silizium-Probe erreicht; diese Auflösung wurde jedoch bei keiner anderen Spitze-Proben-Kombination beobachtet. Rein theoretisch sollte die Regelung auf die Dissipation eine bessere Auflösung besitzen; das Auflösungskriterium auf Seite 9 fordert kurze Zerfallslängen und kleine Sondengrössen. Wird bei kompensiertem Kontaktpotential gemessen, so sollte die langreichweitige Joulesche Dissipation unterdrückt und nur die kurzreichweitige und sehr stark distanzabhängige Dissipation vorhanden sein. Das sollte gemäss Auflösungskriterium eine sehr gute Auflösung zur Folge haben.

Trotzdem scheint die Regelung auf eine konstante Frequenzverschiebung oder einen konstanten Tunnelstrom bessere Resultate auf atomarer Skala zu liefern. Im Dämpfungsregler werden zwei Regler, der Amplitudenregler und der Distanzregler, kaskadiert, was zu zusätzlichen Problemen führt. So können sich die beiden Regler gegenseitig beeinflussen. Theoretisch sollte die Zeitkonstante des inneren Reglers, in diesem Fall der Amplitudenregler, eine Grössenordnung schneller sein als der äussere Regler. Ansonsten werden Regelfehler des inneren Reglers durch den äusseren korrigiert, so dass der äussere Regler den Inneren beeinflusst. Der Amplitudenregler arbeitet bei unserem Setup bei 10 kHz und die Geschwindigkeit des analogen Distanzreglers hängt von dessen Gains ab; es ist bei dieser Anordnung deshalb nicht garantiert, dass der innere Regler eine Grössenordnung schneller als der äussere Regler arbeitet.

⁴² Eine solche *dangling bond* tritt auf, wenn einem Atom ein Nachbar fehlt, zu welchem es binden kann.

3.4. Messungen auf einem Alkali-Halogenid Mischkristall

In diesem Kapitel werden Messungen mit atomarer Auflösung auf einem Alkalihalogenid-Mischkristall gezeigt. Der $\text{KCl}_{0.6}\text{Br}_{0.4}$ -Mischkristall besteht zu 60% aus KCl und zu 40% aus KBr, wobei die Ionen dabei zufällig im Kristall verteilt sind. Eine solche Anordnung wird auch als *solid solution*⁴³ bezeichnet [84, 89].

3.4.1. Probenpräparation

Der Kristall wurde uns von Prof. Ken-ichi Kan'no aus Kyoto zur Verfügung gestellt. Durch Spalten des Alkalihalogenid-Kristalls ist es vergleichsweise einfach, atomar flache und saubere Oberflächen zu erhalten. Die Probe wurde in der Spaltstation innerhalb des UHVs ge-cleavt. Das Heizen der Probe, welches nach dem Spalten des Kristalls oft durchgeführt wird um die während der Spaltung entstandenen Ladungen abzubauen, wurde für den hier gezeigten Kristall ausgelassen.

3.4.2. Ergebnisse

a. Topographie-Signal einer Nichtkontakt-AFM-Messung auf $\text{KCl}_{0.6}\text{Br}_{0.4}$

Das Topographie-Signal einer Messung ist in Abbildung 3.29 gezeigt. Wie in den sonst durchgeführten Experimenten auf Alkalihalogeniden zeigt die Topographie die Symmetrie und die Abstände von Ionen gleicher Ladung. Der atomare Kontrast wird also vor allem durch die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Ionen der Oberfläche und einer lokalen Ladung an der Spitze gebildet. Dadurch steuert abwechslungsweise ein attraktiver oder ein repulsiver Beitrag durch die Anionen, resp. die Kationen zur Gesamtkraft bei [84, 85]. Die attraktive Gesamtkraft wird lateral, durch das alternierende kurzreichweitige elektrostatische Potential der Ionen an der Oberfläche, moduliert. Ein erheblicher Anteil des beobachteten Kontrastes entsteht auch durch die Verschiebung der Ionen im Kraftfeld. Dies erhöht nicht nur die atomare Korrugation, sondern erzeugt auch Dipole an der Probenoberfläche. Diese Dipole ermöglichen es, bereits bei „grossen“ Spitzen-Proben-Abständen von etwa 0.5 nm atomare Korrugation zu messen [84].

Es zeigen sich jedoch Unterschiede zu Messungen auf „reinen“ Kristallen. Einerseits variiert die Korrugation sehr stark von Ion zu Ion. Die Änderung scheint jedoch nur die Senken zu beeinträchtigen; d.h. diese entsprechen den

⁴³ Könnte als „Feste Lösung“ übersetzt werden

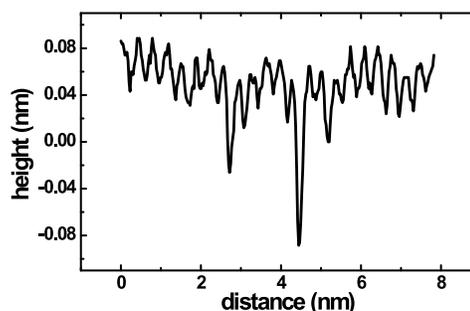
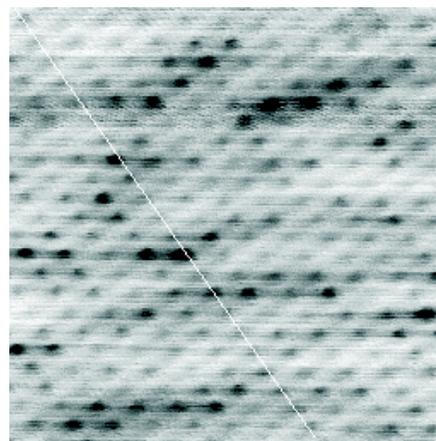


Abbildung 3.29. Topographie einer auf Δf geregelten Messung auf einem $\text{KCl}_{0.6}\text{Br}_{0.4}$ -Mischkristall. Die weiße Linie zeigt die Position des Querschnitts, welcher im unteren Graphen eingezeichnet ist. ($R = 6.5 \times 6.5 \text{ nm}^2$, $f_0 = 336'939 \text{ Hz}$, $Q = 37'900$, $\Delta f = -74 \text{ Hz}$)

sich unterscheidenden Komponenten, den Anionen Chlor und Brom. Der Scheitel der Spitze trägt dadurch eine *negative* Ladung, da die Senken für Orte stehen, an welchen die attraktiven Kräfte durch ein repulsives elektrostatisches Potential reduziert sind. Auszählen der zwei verschiedenen Anionen-Typen ergab bei 200 Atomen etwa 60 bis 90 „spezielle“ Atome. Wird die Verteilung der verschiedenen Vertiefungen mit der Zusammensetzung des Kristalls verglichen, so können die tiefen Senken, in Abb. 3.29 schwarz dargestellt, mit den Br-Ionen in Zusammenhang gebracht werden. Die durch das Auszählen der verschiedenen Ionen erlangte Statistik ist aber nicht sehr gross, so dass diese Zuordnung mit Vorsicht zu geniessen ist. Es ist auch erstaunlich, dass die zufällige Anordnung der Ionen im Kristallinnern auch für die Oberfläche erhalten bleibt. Zudem demonstriert die gezeigte Messung eine eindeutig chemische Sensitivität des Nichtkontakt-AFM's auf atomarer Skala.

Zweitens zeigt die Messung im Gegensatz zu Messungen auf unvermischten Kristallen ein *buckling*⁴⁴ der Oberflächen über Gebiete von 1-2 nm mit Amplituden von etwa 0.05 nm. Die Topographie in Abb.3.30 zeigt solche Effekte.

⁴⁴ engl. für Einbeulen

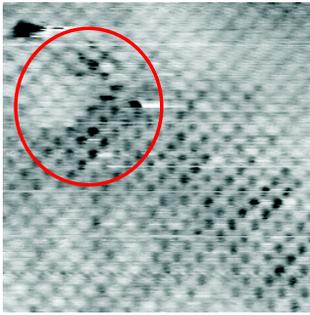


Abbildung 3.30. Im roten Kreis ist deutlich ein „Einbeulen“ der Probe zu sehen. Solche Effekte können auch ein Artefakt einer vorhandenen Ladung sein; aus diesem Grunde wurden zusätzlich Messungen im Kontakt-Modus durchgeführt.

b. Reibungsmessungen auf dem Mischkristall

Da der Effekt des *Bucklings* im Topographie-Signal im nc-AFM aber auch durch elektrische Ladungen verursacht werden kann, wurden zusätzlich einige Messungen in Kontakt-Modus durchgeführt. Kontaktmessungen sind weniger anfällig auf die vorhandene Ladungen. In Figur 3.31 ist das Reibungssignal ($C - D$), welches die Verdrehung des Federbalkens repräsentiert, für zwei verschiedene Messungen abgebildet. Auch die Reibungsmessungen scheinen

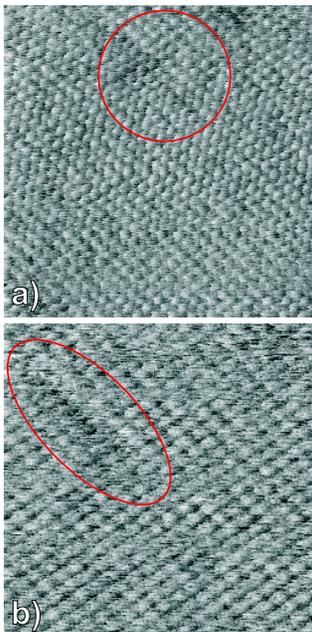


Abbildung 3.31. Reibungssignal bei Kontaktmessung auf dem KBr-KCl-Mischkristall, wobei der Scanbereich in (a) 10 nm und in (b) 7.5 nm beträgt. Innerhalb des roten Kreises in (a) scheint das *Buckling* der Probe deutlich sichtbar. Der rote Kreis in (b) zeigt eine „Kette“ von Atomen, welche sich eindeutig von den meisten sonstigen Atomen der Oberfläche unterscheiden.

das Phänomen des *Bucklings* der Oberfläche und der Un-

terscheidbarkeit der zwei verschiedenen Ionen, wie es in Abbildung 3.31 durch die roten Kreise hervorgehoben ist, zu bestätigen.

c. Simulation des Mischkristalls mit SciFi

Um die beobachteten Kontraste auf dem Alkalihalogenid-Mischkristall besser zu verstehen, habe ich den Mischkristall mit SciFi⁴⁵ simuliert. Dieses Computer-Programm wurde entwickelt, um selbstkonsistent die Wechselwirkung zwischen der Spitze und der Probe zu berechnen. Das Programm berücksichtigt dabei die langreichweitige vdW-Wechselwirkung, die elektrostatische Wechselwirkung, die Polarisation der metallischen Spitze durch feste Ladungen auf der Probe [57], sowie die kurzreichweitige Wechselwirkung, welche mit Hilfe von Paar-Potentialen zwischen Spitzen- und Proben-Atomen berechnet wird.

In der Simulation wurde eine Probe aus 600 Ionen konstruiert, wobei die 60% Chlor- und die 40% Brom-Anionen zufällig verteilt wurden. Gitterkonstanten für KCl-KBr-Mischkristalle, welche aus Röntgenspektroskopie-Daten entnommen werden, gibt es eine ganze Reihe [90, 91, 92] und sind in Landolt-Börnstein [93] zusammengefasst. Um die Gitterkonstante des verwendeten $\text{KCl}_{0.6}\text{Br}_{0.4}$ -Kristalls zu bestimmen, wurden sämtliche für verschiedene Mischungsverhältnisse existierende Daten in Abb. 3.32 aufgetragen, gefittet. Mit diesem Fit wurde dann die Gitter-

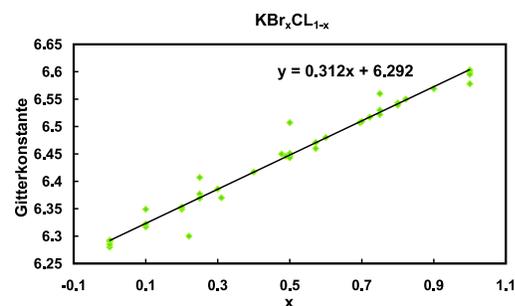


Abbildung 3.32. Gitterkonstanten aus [93] für verschiedene Mischungsverhältnisse von KBr-KCl. Der Fit wurde benutzt, um den Wert für $x = 0.4$ zu bestimmen.

konstante für ein Mischungsverhältnis von $x = 0.4$ bestimmt. Die Wechselwirkung zwischen den Ionen ist durch Paarpotentiale bestimmt, welche in [94] tabelliert sind. Die mit der gefitteten Gitterkonstanten konstruierte Probe wird daraufhin in SciFi relaxiert, um die totale Energie zu minimieren. Dabei sind die Atome an den unteren und seitlichen „Wänden“ des Würfels auf ihren Positionen fixiert, während alle anderen Atome relaxieren. Das Resultat dieser Relaxation ist in Abbildung 3.33 gezeigt. Auch die si-

⁴⁵ SciFi steht für *Self Consistent Image Force Interaction* und wurde von Lev Kantorovich und Adam Foster entwickelt.

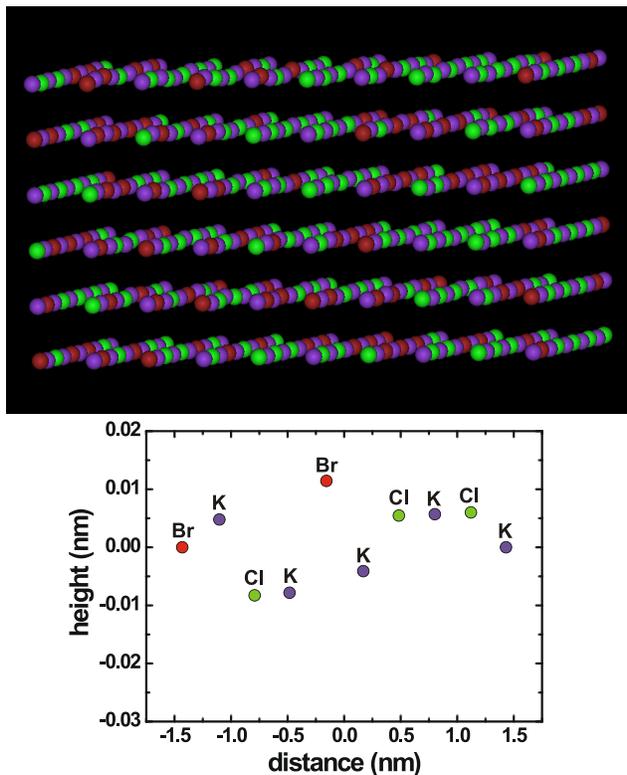


Abbildung 3.33. Mit SciFi simulierter $\text{KCl}_{0,6}\text{Br}_{0,4}$ -Mischkristall aus 600 Ionen. Nach der Relaxation kann ein *buckling* der Oberfläche beobachtet werden. Die Ionen in den Seitenflächen und im Boden der Probe sind auf ihren Gitter-Positionen starr fixiert. Die dunkelroten Kugeln entsprechen den Br-Ionen, die violetten Kugeln den Kalium-Ionen und die grünen repräsentieren die Cl-Ionen. Der gezeigte Graph zeigt einen Querschnitt durch eine Reihe von Atomen der Oberfläche, wobei die sechste Zeile von vorne dargestellt ist.

mulierte Oberfläche zeigt ein deutliches *buckling* der Oberfläche, welche die in der Messung beobachteten Variationen der Höhe ansatzweise erklären kann. Wird der Querschnitt durch eine Reihe der Oberfläche betrachtet, so fällt das Br-Ion in der Mitte auf, da es deutlich aus der Probe hervorsteht. Die Bindungslängen K-Br und K-Cl versuchen sich denen der reinen Kristalle anzupassen, wobei die Bindungslänge K-Br grösser als diejenige von K-Cl ist (vgl. auch Fig. 3.32). Die tatsächliche Bindungslänge im Innern der Mischkristalle ist etwa in der Mitte zwischen den Werten der reinen Kristalle und der linearen Interpolation zwischen den zwei Werten der reinen Kristalle (*Vegard's Gesetz*) [95, 96].

Wird mit SciFi zusätzlich zur Probe eine Spitze simuliert, so ergibt sich der Zustand in Abbildung 3.34. Dabei handelt es sich um eine Spitze, welche aus KBr aufgebaut ist und am vorderen Ende durch ein Kalium-Kation abgeschlossen ist. In der gezeigten Messung wird die Spitze über einem Kalium-Atom in der Mitte der Oberfläche angenähert (sechste Reihe von vorne und sechste Reihe von links). Dabei wird das Annähern der Spitze in kleinen Schritten

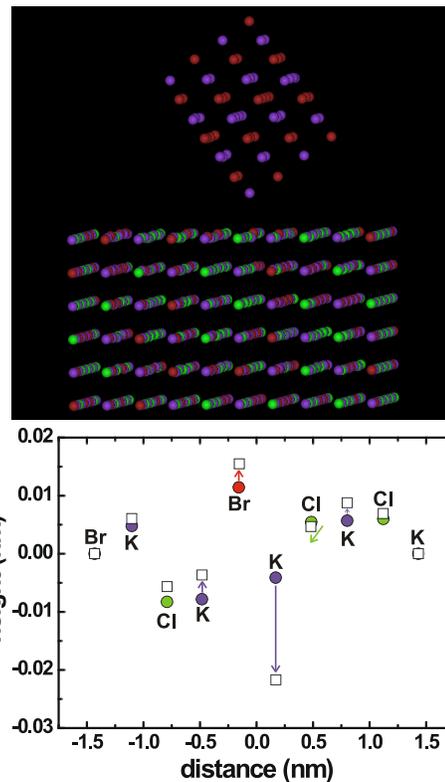


Abbildung 3.34. Simulation des KCl - KBr -Mischkristalls mit KBr -Spitze mit SciFi. Der Graph zeigt abermals den Querschnitt der Ionen an der Oberfläche für die sechste Zeile von vorne. Die ausgefüllten Kreise stehen dabei für die relaxierten Ionen-Positionen, wenn keine Spitze in der Nähe ist. Die offenen Quadrate zeigen die Position der Ionen, nachdem die Spitze angenähert wurde, wobei das vorderste Spitzenatom ein Kalium-Ion ist. Die Farbgebung entspricht derer von Abb. 3.33.

durchgeführt, wobei die Ionen nach jedem infinitesimalen Schritt relaxieren können. Durch die repulsive elektrostatische Wechselwirkung wird das K^+ -Ion der Probe, welches sich direkt unter der Spitze befindet, weit in die Probe hinein gedrückt. Das ist im abgebildeten Querschnitt in Abb. 3.34 durch den langen violetten Pfeil markiert. Das benachbarte Chlor-Ion wird erstaunlicherweise auch etwas in die Probe hinein geschoben, was einerseits durch die Wechselwirkung mit der nächsten, anionischen Schicht der Spitze begründet wird. Andererseits wird es auch durch die starke Relaxation des Kalium-Ions in der Mitte beeinflusst.

d. Dissipationssignal des Nichtkontakt-AFM-Experiments und Schlussfolgerungen

In Abbildung 3.35 ist das Dämpfungssignal dargestellt, welches gleichzeitig zur Topographie in Abb. 3.29 aufgenommen wurde. Der atomare Kontrast ist in diesem Signal sehr deutlich, wobei die Unterschiede der zwei Anionensorten noch deutlicher als in der Topographie zum Vorschein treten. Die erhöhte Dämpfung kann aufgrund der

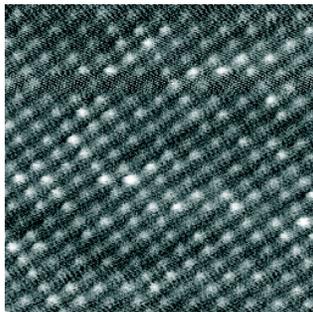


Abbildung 3.35. Dämpfungssignal während Δf -Regelung auf dem $\text{KCl}_{0.6}\text{Br}_{0.4}$ -Mischkristall, welches simultan zur Topographie in Abb. 3.29 aufgenommen wurde.

Statistik wiederum mit den Br-Ionen in Zusammenhang gebracht werden. Eine Erklärung des beobachteten Dissipationskontrasts ist aber schwierig.

Einerseits erscheinen die Br-Ionen als tiefste „Löcher“ im Topographiesignal. Andererseits sagt die Simulation mit SciFi voraus, dass die Br-Ionen aufgrund der etwas grösseren Bindungslänge gegenüber K-Cl etwas aus der Oberfläche herausstehen (rote Atome in Abb. 3.33). Durch die repulsive elektrostatische Wechselwirkung zwischen der negativen Ladung an der AFM-Spitze und den Anionen der Probe, erscheinen diese dadurch als Vertiefungen; das heisst auch, dass sich die Spitze über den Anionen (Br, Cl) näher an einer gedachten Oberflächenebene als über den Kationen (K) aufhält. D.h. die Spitze wird durch die repulsive Kraft nicht weggedrückt, sondern sie wird näher zur Probe geregelt. Befindet sich die Anionen-terminierte Spitze über einem Anion der Probe, so wird dieses durch die repulsiven Kräfte zudem stark in die Probe hineinverschoben, ähnlich wie es in Abb. 3.34 für die Simulation gezeigt wurde. Da die KBr-Bindung im Vergleich zur KCl-Bindung länger, und dadurch auch weniger stark ist, werden die Br-Ionen stärker aus ihrer Ruheposition versetzt als die Cl-Ionen. Wird bei der anschliessenden Relaxation durch Phononen-Anregung Energie frei, so kann damit auch die erhöhte Dissipation über den Br-Ionen begründet werden.

3.5. Dynamische nc-AFM Messungen organischer Moleküle

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Adsorption von verschiedenen organischen Molekülen, Kupfer-Porphyrinen (Cu-TBPP), Perylene (PTCDA) und Sub-Phthalocyaninen (SubPc's), welche auf diverse Isolatoren (wie KBr, Al₂O₃, oder NaCl) aufgedampft werden. Ziel des Kapitels ist der Aufbau und die Messung einer molekularen Ordnung auf den Isolatoren bei Raumtemperatur. Auf metallischen Oberflächen ordnen sich verschiedene organische Moleküle zu grösseren Inseln an und können gut mit dem AFM/STM abgebildet werden. Auf Isolatoren hingegen ist die Messung einer solchen Ordnung schwierig; erstens scheint das Abbilden von molekularen Filmen mit dem nc-AFM von geringerer Qualität. Zweitens hat sich gezeigt, dass die Moleküle oftmals kleine, ungeordnete Cluster an Stufenkanten formieren. Messungen auf KBr zeigen, dass rechteckige, monoatomare Gruben in der Oberfläche als Falle zur Formierung von kleinen molekularen Anordnungen dienen können. Die Adsorption der Moleküle auf strukturierten Oberflächen eröffnet faszinierende Perspektiven für elektronische Bausteine auf Nanometer-Skala.

3.5.1. Einleitung

Für die Entwicklung von kleineren elektronischen Bausteinen sind geordnete Filme von organischen Molekülen auf flachen und strukturierten Substraten von grossem Interesse. Die Hoffnung, elektronische Strukturen auf molekularer Skala herzustellen, basiert auf der Selbstorganisation bei molekularen Wachstumsprozessen sowie der Möglichkeit, die elektronischen Eigenschaften von einzelnen Molekülen zu kontrollieren. Die Funktionen molekularer elektronischer Bausteine würden durch die elektronischen Eigenschaften eines einzelnen, oder einiger weniger Moleküle beherrscht. Modellsysteme, welche aus organischen Molekülen auf atomar flachen, metallischen Oberflächen aufgebaut wurden, wurden mit STM und LEED untersucht. In STM-Experimenten zeigen sich faszinierende Eigenschaften, wie z.B. das Elektronentunneln entlang einem molekularen Draht [97], spontanes Formieren von molekularen Drähten [98] oder die Rekonstruktion des darunterliegenden Metallsubstrats durch die adsorbierten Moleküle [99]. Neben dem Auflösen auf atomarer Skala kann das STM auch als Hilfsmittel zur Positionierung und Orientierung der Moleküle dienen, um ein elektronisches Bauteil aufzubauen [100].

Der Grossteil dieser Studien wurde auf metallischen Oberflächen durchgeführt. Deren grosse elektrische Leitfähigkeit verhindert aber den Aufbau eines transistorähnlichen Bausteins. Um die Moleküle elektronisch vom Substrat zu entkoppeln, wurden spezielle Moleküle mit integrier-

ten Abstandshaltern entworfen (wie z.B. die sogenannten „Lander“-Moleküle [97]). Andere Studien beschäftigen sich mit Molekülen, welche auf dünnen isolierenden Filmen adsorbiert wurden [101, 102].

In dieser Arbeit werden die Moleküle auf elektrische Isolatoren aufgedampft, wodurch die eben erwähnten Probleme ebenfalls vermieden werden. Da diese isolierenden Oberflächen nicht mit dem Tunnelmikroskop abgebildet werden können, muss man versuchen, mit dem Rasterkraftmikroskop ähnlich gute Auflösung auf molekularen Filmen wie mit dem STM zu erhalten. Der dynamische Nichtkontakt-Modus scheint für diese Anwendung am vielversprechendsten, da damit Abbildungen der Topographie mit atomarer Auflösung auf Metallen, Halbleitern und auf Isolatoren, im speziellen auf Oxiden und Alkali-Halogeniden, gelangen [12, 45, 78, 103, 104]. Verschiedene Studien zeigen auch molekulare Auflösung auf metallischen Substraten [105, 106, 107, 108].

In diesem Kapitel werden sowohl Messungen auf Metallen wie auch auf Isolatoren gezeigt, wobei wir Teile dieser Arbeit bereits publiziert [109] oder eingereicht [110] haben. Auf Isolatoren wurde bis anhin in der Literatur keine Auflösung einzelner physisorbierter⁴⁶ Moleküle beobachtet, da Isolatoren im Gegensatz zu Metallen weniger reaktiv sind. Durch die geringere Wechselwirkung sind die Moleküle auf den Isolatoren sehr mobil. Das ist der Grund, weshalb bisher vor allem entweder chemisorbierte⁴⁷ Moleküle oder komplette molekulare Filme untersucht wurden.

Im nachfolgenden Abschnitt wird zunächst eine Übersicht der verschiedenen benutzten Moleküle gegeben. Danach werden Messungen auf Metallen gezeigt, welche demonstrieren, mit welcher Qualität es möglich ist, organische Moleküle mit dem AFM abzubilden. Schliesslich beschäftigt sich dieses Kapitel mit der Adsorption von organischen Molekülen auf Isolatoren.

3.5.2. Die verwendeten organischen Moleküle

a. Cu-Porphyrin (Cu-TBPP)

Bei den Porphyrinen handelt es sich um ringförmige Moleküle mit einem Metallkomplex im Zentrum, welcher meist aus Eisen, Zink, Nickel, Kobalt oder Kupfer besteht. Einerseits spielen Porphyrine in der Natur eine grosse Rolle; sie kommen im Hämoglobin vor und Derivate davon im Chlorophyll. Auch das Vitamin B12 enthält

⁴⁶ Physisorption ist die einfachste Form von Adsorption; sie basiert auf schwachen attraktiven Kräften wie der vdW-Kraft.

⁴⁷ Chemisorption liegt vor, wenn für die Adsorption eine chemische Bindung geformt wird, d.h. wenn Elektronen ausgetauscht werden.

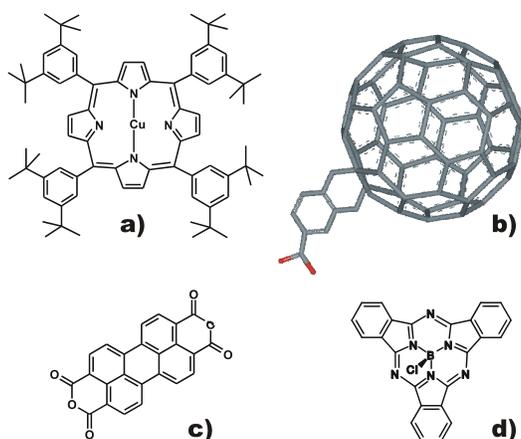


Abbildung 3.36. Strukturformeln der untersuchten organischen Moleküle. (a) zeigt ein Kupfer-Porphyrin: Cu-tetra[3,5-di-tert-butylphenyl]porphyrin, (b) ein „Carboxy-Fulleren“ $C_{69}H_8O_2$. Die roten Enden stellen ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom sowie eine OH-Gruppe dar. (c) zeigt ein Perylen-3,4,9,10-Tetra-Carbonsäure-Dianhydrid (PTCDA) und (d) ein chloro[subphthalocyaninato]boron(III) (SubPc).

z.B. eine Porphyrin-ähnliche Einheit. Andererseits werden sie auch in technischen Anwendungen verwendet: So finden sie z.B. in der Photovoltaik Anwendung. Loppacher *et al.* [106] beschreiben die Verwendung von Cu-Porphyrinen als molekulare Schalter, in welcher eine di-butyl-phenyl-Endgruppe mit einer AFM-Spitze rotiert werden kann. Liu *et al.* [111] demonstrieren die Fähigkeit eines porphyrin-basierten Moleküls, Informationen durch diskrete Redox-Zustände zu speichern. Die in dieser Arbeit gezeigten Experimente wurden mit Cu-tetra(3,5-di-tert-butylphenyl)porphyrinen durchgeführt, bei welcher das Zentrum aus einem Kupferatom besteht. Die vier di-butyl-phenyl-Endgruppen sind symmetrisch um das Porphyrinmolekül verteilt, stehen senkrecht zur Ebene des Porphyrin-Rings und erscheinen in STM-Bildern deutlich als „Beinchen“. Diese Beinchen sind stark aber flexibel an den Porphyrin-Ring gebunden. Diese Keulen sind elektrisch schlecht leitend und heben den Porphyrin-Ring um etwa 0.6 nm an, wodurch der Ring elektronisch vom Substrat entkoppelt ist. Der Durchmesser des Moleküls beträgt etwa 1.3 nm.

b. Carboxy-Fulleren

Das nächste Molekül, dessen Struktur in Abbildung 3.36(b) abgedruckt ist, besteht aus einem Fulleren und einer Carboxyl-Säuregruppe. Es wird deshalb im folgenden als „Carboxy-Fulleren“ bezeichnet. Die Summenformel ist $C_{69}H_8O_2$. Carboxy-Fullerene finden vor allem in der Medizin Anwendung: z.B. beschreiben Fumelli *et al.* [112] die schützende Wirkung von Carboxy-Fullerenen auf menschliches Keratinozyt gegen Schäden, welche durch ultravio-

lettes Licht verursacht werden. D.h. diese Fullerene können vor Sonnenbrand schützen. Es wird weiter berichtet [113], dass Carboxy-Fullerene effizient in der Behandlung von gram-positiven und -negativen Infektionen sind.

c. Perylen (PTCDA)

Das PTCDA-Molekül (Perylen-3,4,9,10-Tetra-Carbonsäure-Dianhydrid) ist ein ebenes, starres und sehr stabiles Molekül, welches die Summenformel $C_{24}H_8O_6$ besitzt [114]. PTCDA zeichnet sich durch seinen niedrigen Dampfdruck bei Raumtemperatur und seine thermische Stabilität bei Temperaturen bis $500^\circ C$ aus und eignet sich deshalb gut als Aufdampfmaterial im Ultrahochvakuum. Das PTCDA-Molekül wurde für unsere Experimente ausgewählt, da dieses Molekül keine Abstandshalter besitzt und dessen aromatischer Kern dadurch näher an der Oberfläche ist. Durch die backsteinartige Form des PTCDA Moleküls entstehen auf diversen Substraten geordnete Filme. Werden mehrere Monolagen aufgedampft, tendiert das Molekül dazu, in Stapeln auf dem Substrat zu wachsen; es entsteht ein organischer Kristall mit hoher Qualität.

d. Sub-Phthalocyanin (SubPc)

Beim SubPc-Molekül, welches in 3.36(d) dargestellt ist, handelt es sich um ein polares Molekül mit einer dreifachen Symmetrie. Das zentrale Bor-Atom besitzt eine sp^3 -Anordnung und ist damit an das Chlor-Atom an der Spitze und an drei Isoindol-Gruppen gebunden. Dadurch hat das Molekül die Form eines Federballs. Die Höhe des Moleküls beträgt ungefähr 5 \AA und der Durchmesser $\approx 1.3 \text{ nm}$. Da das Bor-Atom einen Elektronenmangel aufweist, ist bei den benachbarten elektronegativen Atomen ein Überschuss an negativer Ladung zu finden. Diese Ladung wird durch einen Mangel an Elektronen bei den sechs zentralen Kohlenstoff-Atomen kompensiert [115, 116]. Dadurch entsteht die Polarität des Moleküls mit der negativen Ladung beim Chlor und der positiven Ladung im Innern des Phthalocyanins. Das berechnete permanente Dipolmoment beträgt 1 e\AA . Das stimmt gut mit dem gemessenen Wert von 1.1 e\AA [116] überein.

In STM-Experimenten auf Metallen erscheinen die SubPc-Moleküle als Objekte mit drei Keulen. Die individuellen Phenyrringe können im STM mit intra-molekularer Auflösung erkannt werden [117]. Die Moleküle adsorbieren auf Ag(111) selbstorganisierend in einem Honigwabemuster [118]. Technisch werden sie in Zusammenhang mit DVD-R und optischen Datenspeichern gebracht. Claessens *et al.* [119] gibt einen Überblick über die Eigenschaften und die potentiellen Anwendungen von SubPc's.

3.5.3. Organische Moleküle auf Metallen

Die nächsten zwei Abschnitte beschäftigen sich mit dynamischen STM-Messungen von organischen Molekülen auf Kupfer (100). Dabei zeigt sich, dass die Moleküle einerseits geordnet an das Substrat gebunden sind, und sie sich andererseits mit molekularer Auflösung abbilden lassen. Für die Experimente werden n-dotierte Silizium-Cantilever mit integrierter Spitze benutzt, welche zum Schwingen mit einer konstanten Amplitude bei Resonanzfrequenz angeregt werden. Die Distanz wird in den folgenden zwei Experimenten auf einen konstanten, über die Schwingung gemittelten Tunnelstrom \bar{I}_t geregelt.

a. Cu-TBPP-Moleküle auf Kupfer(100)

In einem ersten Versuch wurde eine halbe Monolage Kupfer-Porphyrine auf Kupfer (100) bei einer Proben temperatur von 150°C aufgedampft. Es ist bekannt, dass sich in diesem System geordnete und stabile Inseln in der Höhe einer Monolage bilden [120]. Aus diesem Grund erschien dieses System als einleitendes Experiment sehr geeignet. Abbildung 3.37(a,b) zeigt die Topographie von nc-AFM-Bildern, bei welchen die Frequenzverschiebung für die Distanz-Regelung benutzt wurde. Es bilden sich rechteckige Molekül-Inseln, welche in 3.37(a) deutlich sichtbar sind. In Abbildung 3.37(b), in welcher ein kleiner Scanbereich gezeigt ist, sind Reihen von einzelnen Molekülen zu erkennen. Als Vergleich zeigt Abbildung 3.37(c) ein Bild, welches mit derselben oszillierenden Spitze gemessen wurde, wobei hier der über die Schwingung gemittelte Tunnelstrom \bar{I}_t zur Distanz-Regelung dient. Die Erhöhungen durch die vier Beinchen, welche in Abbildung 3.37(c) bei STM-Regelung deutlich erkennbar sind, können auch bei Δf -Regelung am linken Rand in Abbildung 3.37(b) beobachtet werden. Der grosse Unterschied in der Qualität des Kontrasts zwischen STM und nc-AFM Bildern von molekularen Filmen scheint ein reproduzierbares Phänomen zu sein, welches weiter unten diskutiert wird.

In einem weiteren Experiment wurden die Porphyrin-Moleküle bei Raumtemperatur aufgedampft. Das Ergebnis ist in Figur 3.38 gezeigt. Im Gegensatz zur Messung, in welcher die Moleküle bei einer Substrattemperatur von 150°C aufgedampft wurden und sich in Inseln anordneten, sind in diesem Experiment viele einzelne Moleküle zu finden. Sie sind sowohl an den Stufenkanten als auch auf den Terrassen adsorbiert. Die vier Keulen der Porphyrine sind schon im Übersichtsbild mit einem Bereich von $R = 100$ nm erkennbar. Die Messung auf einem kleinerem Rasterbereich (Abb. 3.38(b)) zeigt die intermolekulare Auflösung noch viel eindrücklicher. Dabei ist zu bemerken, dass die Distanz bei diesen Messungen auf einen konstanten Tunnelstrom geregelt sind. Das gleichzeitig aufgenommene Frequenzsignal in 3.38(c) weist jedoch ebenfalls eine

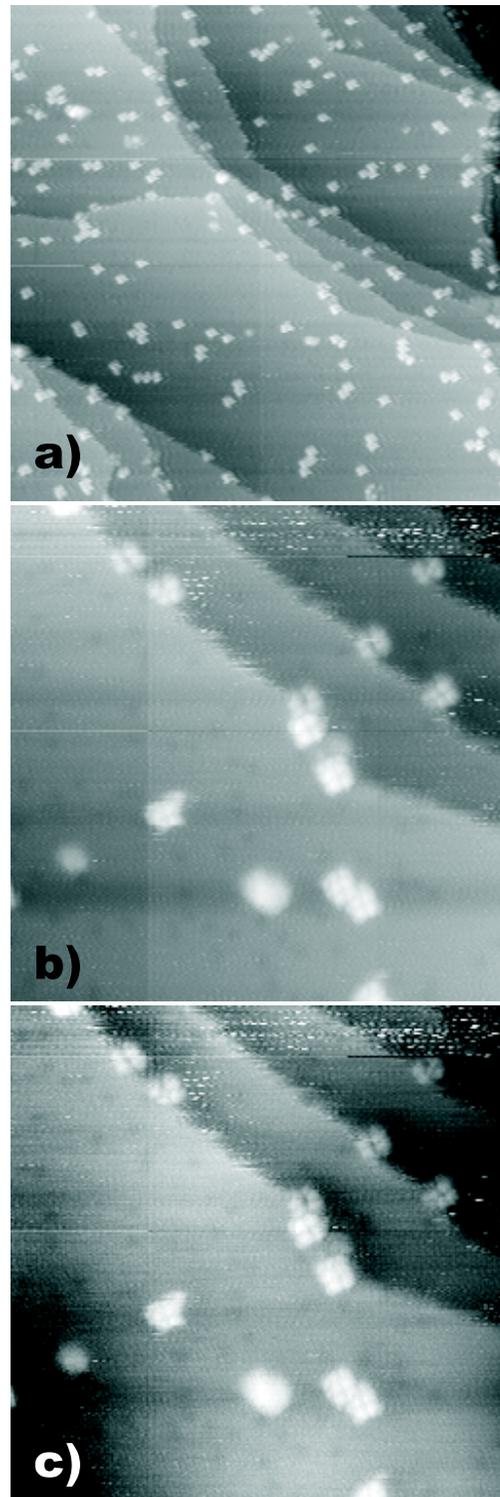


Abbildung 3.38. Einzelne Cu-TBPP-Moleküle auf Cu(100). Die Distanz wird auf einen konstanten Tunnelstrom \bar{I}_t geregelt. (a) zeigt die Topographie für $R = 100$ nm. (b) und (c) zeigen die gleichzeitig aufgenommene Topographie respektive die Frequenzverschiebung für einen Scanbereich von $R = 33$ nm. Die Moleküle sind auch im Δf -Signal gut zu erkennen. ($U_{\text{Bias}} = +1$ V, $A \approx 13$ nm, $f_0 = 159'392$ Hz, $Q = 20'000$)

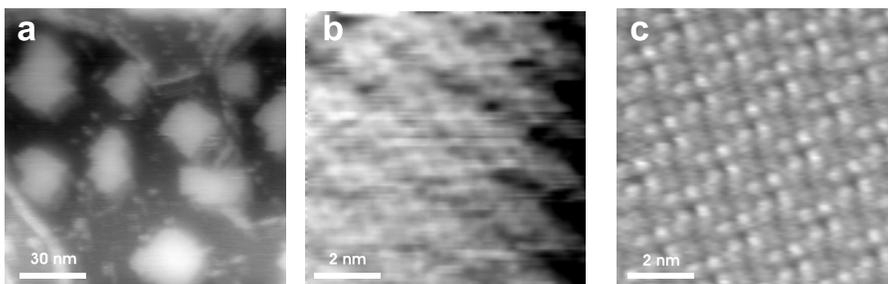


Abbildung 3.37. Topographische Bilder auf der Kupfer(100)-Oberfläche, welche teilweise von geordneten Inseln aus Porphyrin-Molekülen bedeckt ist. (a) zeigt ein Übersichtsbild ($R = 127$ nm), wobei die Distanz auf eine konstante Frequenzverschiebung geregelt ist. ($f_0 = 161'040$ Hz, $A = 9$ nm, $\Delta f = -50$ Hz.) (b): Beim Reinzoomen zeigen sich Reihen von Molekülen und einige intramolekulare Strukturen ($R = 8.1$ nm, $\Delta f = -50$ Hz). Im hochaufgelösten Bild (c) dient der über die Cantilerverschwingung gemittelte Tunnelstrom als Regelsignal. Die vier herausragenden Keulen der Porphyrine sind deutlich zu erkennen ($U_{\text{Bias}} = +1$ V, $R = 8.1$ nm).

sehr hohe Qualität auf. Es wäre mit dieser Spitze vermutlich möglich gewesen, die Probe auch mit Frequenz-Regelung stabil und detailliert abzubilden.

b. Carboxy-C60 auf Kupfer

In diesem Unterkapitel wird ein weiteres Experiment auf einer metallischen Probe gezeigt. Dabei werden „Carboxy-Fullerene“ abermals auf Kupfer(100) aufgedampft. Mit dieser Messung wird nochmals gezeigt, welche Qualität mit dem Instrument erreicht werden kann, wenn das Substrat ein Metall ist und auf einen konstanten Tunnelstrom \bar{I}_t geregelt wird. Die einzelnen Fullerene sind deutlich zu sehen. Es gibt aber keine Anzeichen, dass die „Ärmchen“ der Carboxyl-Säuregruppe speziell sichtbar sind. Ich vermute, dass diese Carboxy-Gruppen aufgrund der katalytischen Aktivität des Kupfers deprotonieren und an das Substrat binden (vgl. Abbildung 3.40) [121, 122]. Zusätzlich zur erwarteten Chemisorption der Carboxyl-Säure an die Kupfer-Probe besteht auch zwischen C₆₀ und Cu(100) eine starke Bindung. Vermutlich liegt das Molekül auf der Kupfer-Probe sowohl auf dem Fulleren wie auch auf der Carboxy-Gruppe auf.

Die reine C₆₀-Kupfer-Wechselwirkung wurde kürzlich von Abel *et al.* [123] genauer untersucht. C₆₀ hat die allgemeine Neigung Elektronen vom Substrat zu akzeptieren; dieser Ladungstransfer ist teilweise für die strukturellen und elektronischen Eigenschaften des molekularen Films verantwortlich. Abel *et al.* haben Fullerene bei Raumtemperatur mit dem STM abgebildet und haben ähnliche Beobachtungen wie in Abbildung 3.39 gemacht: Erstens diffundieren die Fullerene zu den Stufen. Dort findet die Nukleation statt und es bilden sich molekulare Inseln. Zweitens beobachten sie „helle“ und etwas „dunklere“ Moleküle. Der Höhenunterschied zwischen den zwei Arten beträgt etwa 0.6 Å. Diese verschiedenartigen Moleküle, welche sich in Reihen organisieren, sind auch in Abb. 3.39(c) zu erkennen, wo die Distanz auf den über die Cantilerverschwin-

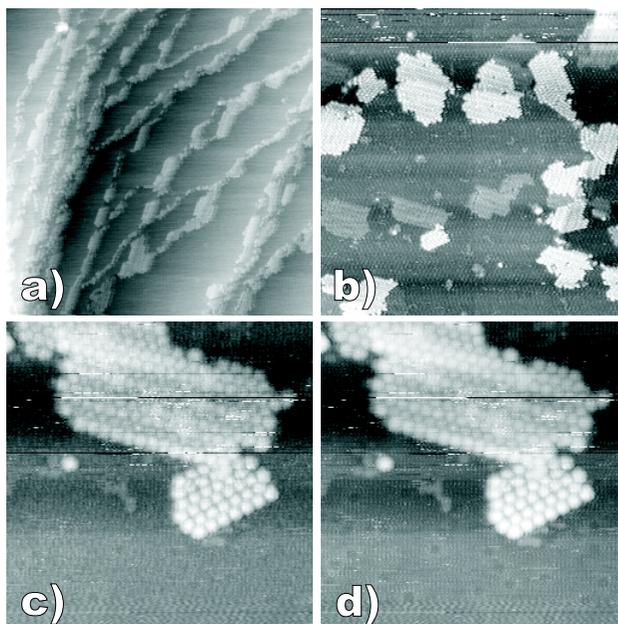


Abbildung 3.39. Carboxy-Fullerene auf Cu(100) mit dem dynamischen STM abgebildet. In (a) ist deutlich die Dekoration der Stufenkanten des Kupfer-Substrats zu erkennen ($R = 150$ nm, $U_{\text{Bias}} = +1.9$ V, $\bar{I}_t \approx 4$ pA, $A \approx 60$ nm), $f_0 = 162'115$ Hz, $Q \approx 31'000$.) (b) zeigt, dass Inseln von zwei verschiedenen Höhen existieren. Die Höhe der Inselns ist mit etwa 0.4 nm resp. 0.2 nm weit unter dem theoretischen Wert (der Durchmesser der Fulleren-Kugel ist etwa 0.7 nm) ($R = 100$ nm). (c) und (d) zeigen die Topographie respektive das Δf -Signal einer einzelnen Insel. Im oberen Teil der Insel sind Molekül-Reihen mit zwei verschiedenen Höhen zu unterscheiden.

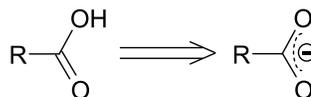


Abbildung 3.40. Illustration der Deprotonierung der Carboxyl-Säure. Nach Abspalten des Wasserstoffs bindet die Säure vermutlich an das Kupfer-Substrat.

gung gemittelten Tunnelstrom geregelt wurde. Der gemessene Höhenunterschied in dieser Messung beträgt etwa 1 Å. Drittens sind die gemessenen absoluten Höhen der Fullere-ne etwas zu tief. Abel *et al.* [123] berichten von einer Höhe von ≈ 6.6 Å. Die in Abbildung 3.39(b) und (c) gemessenen Höhen betragen jedoch nur 2 – 4 Å. Dies ist jedoch ein typisches Ergebnis und wurde auch auf anderen C₆₀-Systemen gemessen [124, 125]. Der Ursprung des Höhenunterschieds der „hellen“ und der „dunklen“ Fullerene ist nicht einfach zu erklären. Es ist nicht klar, ob es ein Effekt der Oberflächengeometrie oder ob es ein elektronischer Effekt ist (Erhöhung der lokalen Zustandsdichte). Es könnte auch sein, dass der Ladungstransfer zwischen C₆₀ und der Kupfer-Oberfläche für die „hellen“ und die „dunklen“ Moleküle ungleich ist [123]. Ähnliche Resultate wurden auch für C₆₀ auf Au(111) gemessen [126]. Es ist gut möglich, dass die Substrat-Atome sich bei der Bildung der Molekül-Reihen umordnen, um die Bindungsgeometrie für die Moleküle zu optimieren [123].

3.5.4. Organische Moleküle auf Isolatoren

Die oben gezeigten dynamischen STM-Messungen von organischen Molekülen auf einem Metall-Substrat zeigen eine hohe Qualität. Wie in der Einleitung dieses Kapitels erwähnt, ist es für den Aufbau molekularer Elektronik aber wichtig, dass die funktionellen elektronischen, molekularen Bausteine vom Metall-Substrat elektrisch isoliert werden können. Anstatt Moleküle mit Abstandshaltern zu verwenden, wird hier das Substrat gegen elektrisch isolierende Materialien ausgetauscht. Dies macht auch die Messung mit dem Kraftmikroskop notwendig. Die meisten hier gezeigten Experimente wurden auf einem KBr-Kristall durchgeführt. Dieser ist relativ leicht zu präparieren und seine Oberfläche kann durch Elektronenbeschuss noch leicht modifiziert werden [127, 128].

a. Cu-TBPP auf KBr

Um geordnete Inseln auf Isolatoren zu erhalten, wurde in einem ersten Anlauf eine halbe Monolage Kupfer-Porphyrine auf ein KBr-Substrat aufgedampft. Die KBr-Probe wurde in UHV gespalten und anschliessend für 20 Minuten bei 380°C geheizt [129, 130]. Bei diesen Temperaturen dampfen Ionen von den Stufenkanten ab, so dass sich um Schraubenversetzungen herum Spiralen aus monatomaren Stufen mit regelmässig grossen Terrassen ausbilden [36]. Während dem darauffolgenden Aufdampfen der Moleküle wurde die KBr-Probe auf Raumtemperatur gehalten.

Die Bilder der Oberfläche sind in Figur 3.41 gezeigt. Dabei zeigt (a) die saubere Probe vor dem Aufdampfen mit den

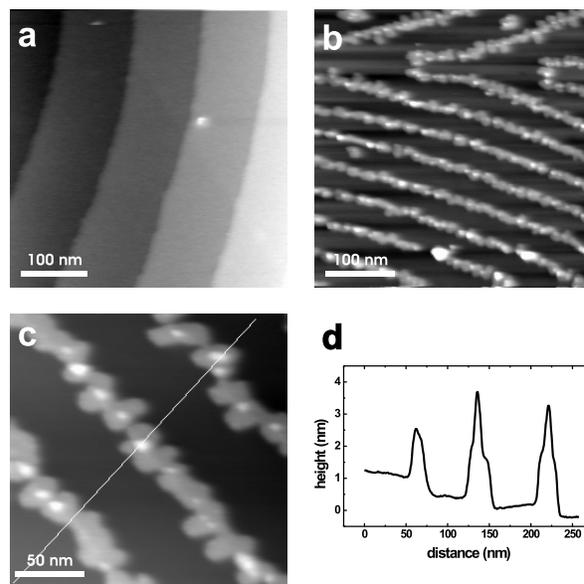


Abbildung 3.41. (a) zeigt die Topographie einer sauberen KBr(100) Oberfläche. Die Terrassen werden durch äquidistante monoatomare Stufen getrennt, welche Teil eines Spiralwachstums sind. (b) zeigt die gleiche Oberfläche, nachdem Cu-Porphyrine aufgedampft wurden. Die Moleküle dekorieren die Stufenkanten. In (c) ist eine vergrösserte Ansicht der dekorierten Stufen zu sehen. Die weisse Linie markiert dabei die Position des Höhenprofils, welches in (d) dargestellt ist. Alle Bilder wurden mit den gleichen Einstellungen des nc-AFMs durchgeführt ($f_0 = 324'331$ Hz, $A = 8$ nm, $\Delta f = -5$ Hz).

äquidistanten Stufen. (b) und (c) sind topographische Bilder nach dem Aufdampfen. Es ist ersichtlich, dass sich die Moleküle an den Stufen ansammeln. Das Höhenprofil in Figur 3.41(d) zeigt, dass die Höhe der Anhäufung mindestens drei Monolagen beträgt. Wird das Bild und das Höhenprofil in Abb. 3.41(c) resp. (d) betrachtet, so fällt es schwer zu beurteilen, ob in der Ansammlung der Moleküle eine spezielle Ordnung vorhanden ist. Der Versuch, eine bessere Auflösung durch Einstellen einer grösseren negativen Frequenzverschiebung zu erhalten, schlug fehl. Das damit verbundene Annähern der Spitze an die Probe führte zu Instabilitäten während dem Abbilden.

b. Cu-TBPP auf Al₂O₃

Ein ähnliches Experiment wurde auf einer Saphir-Oberfläche durchgeführt. Der Kristall wurde durch Heizen an Luft auf 1400°C während 24 Stunden präpariert. Danach wurde er in die UHV-Kammer transferiert und im UHV dreimal während 20 Sekunden auf 1200° Grad „geflasht“. Die Oberfläche weist dann (0001)-Terrassen auf, welche durch parallel zueinander verlaufende Stufen voneinander getrennt sind. Die Situation vor dem Aufdampfen der Moleküle ist in Abb. 3.42(a) dargestellt. Die Höhe der Stufen beträgt 0.7 nm, was der Hälfte der Gitterkonstante

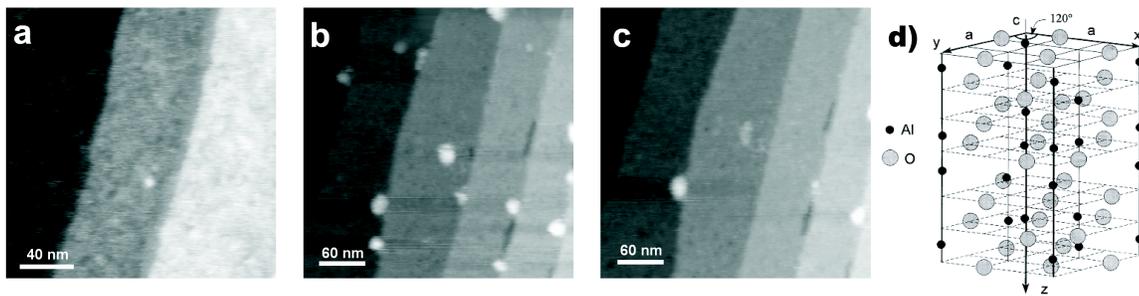


Abbildung 3.42. (a) zeigt die Topographie der frisch präparierten $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ - Oberfläche ($f_0 = 324'331$ Hz, $A = 8$ nm, $\Delta f = -7$ Hz); die Stufenhöhe ist $c/2$, d.h. 0.7 nm. (b) und (c) zeigen zwei nacheinander aufgenommene Topographie-Bilder, nachdem ein Bruchteil einer Monolage Cu-TBPP Moleküle aufgedampft wurden. ($A = 10$ nm, $\Delta f = -18$ Hz). (d) Idealisierte Korundum-Struktur, welche die Lage der Aluminium- und Sauerstoff-Ionen in der hexagonalen Einheitszelle zeigt (aus [131]).

in Richtung der c -Achse entspricht (vgl. dazu die Gitterstruktur in Abb. 3.42(d)). Auf den Terrassen sind auch einige verschwommene Objekte mit Höhen unter einem Nanometer zu erkennen. Deren Ursprung könnte in elektrischen Ladungen liegen. Wird ein Teil einer Monolage Kupfer-Porphyrine aufgedampft, so ergibt sich die in Abb. 3.42(b) gezeigte Topographie. Ähnlich wie zuvor sammeln sich die Moleküle in runden Clustern an den Stufen an. Es gelang auch auf dieser Oberfläche kein Abbilden mit molekularer Auflösung. Es kann aber beobachtet werden, wie sich einige Cluster lateral verschieben oder von der Spitze aufgesammelt werden. Die Abbildungen 3.42(b,c) zeigen direkt nacheinander aufgenommene Messungen. Dabei wurde (b) aufwärts und (c) abwärts gerastert. Das Bild 3.42(c) zeigt, dass dabei 6 von 10 Clustern entfernt wurden. Das gibt auch einen Hinweis auf die Mobilität der Porphyrine auf der Saphir-Oberfläche.

c. Perylene auf einer strukturierten KBr-Oberfläche

Um dem Ziel, regelmässige molekulare Anordnungen zu erhalten, näher zu kommen, wurde die Tatsache ausgenutzt, dass die Stufen anziehend auf die Moleküle wirken. Deshalb wurden quadratische und rechteckige Gruben auf KBr(100) mit der Tiefe einer Monolage (d.h. 3.3 \AA) und einer Ausdehnung von einigen Nanometern erzeugt [127]. Diese Löcher, welche durch atomar gerade Stufen begrenzt sind, können durch Elektronen-Bestrahlung der Probe während etwa einer Sekunde erzeugt werden (Elektronenenergie 1 keV). Um, im Gegensatz zu den zuvor benutzten Porphyrinen, die Wechselwirkung zwischen dem Molekül und der Probe zu erhöhen, wurden flache PTCDA-Moleküle benutzt.

Nach dem Aufdampfen einer 1/10-Monolage auf die zuvor mit Elektronen bestrahlte KBr-Oberfläche wurden die Moleküle in den Gruben gefangen aufgefunden. Der Versuch molekulare Auflösung innerhalb der Löcher zu erreichen schlug fehl. Es wurden keine Moleküle auf den

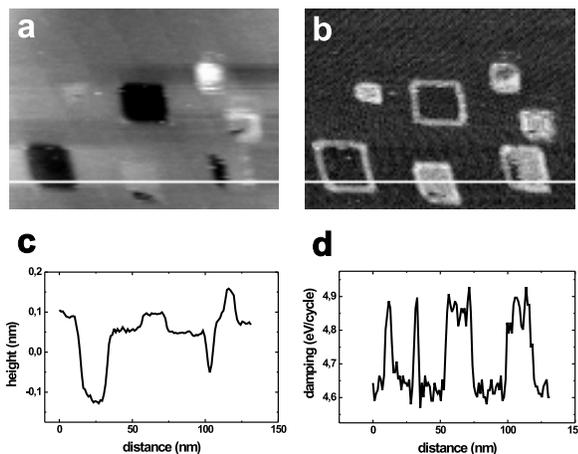


Abbildung 3.43. KBr(100)-Oberfläche mit rechteckigen Löchern, welche durch Elektronenbeschuss hergestellt wurden. Auf die Probe wurde ein Zehntel einer Monolage PTCDA- Moleküle aufgedampft. In (a) ist das Topographie-Signal der Nichtkontakt-Messung dargestellt. ($R = 132 \times 98 \text{ nm}^2$, $f_0 = 162'134$ Hz, $A = 17$ nm, $\Delta f = -15$ Hz). (b) zeigt das gleichzeitig aufgenommene Dämpfungssignal. Die weiße Linie zeigt die Position des Höhen-Profiles in (c) und des Dämpfungs-Profiles in (d).

KBr-Terrassen gefunden. Im Dämpfungssignal in Abbildung 3.43(b) sind sieben rechteckige Löcher deutlich zu erkennen. Die fünf kleineren Löcher weisen ein erhöhtes Dämpfungssignal über der gesamten Fläche auf. Die zwei grösseren Gruben zeigen nur an den Stufenkanten eine erhöhte Dämpfung. Im entsprechenden Topographie-Signal in Abbildung 3.43(a) erscheinen die zwei grossen Gruben wirklich als Löcher, während die kleineren kaum sichtbar sind und nur etwas Kontrast an den Kanten aufweisen. Die kleineren Löcher scheinen mit Molekülen aufgefüllt zu sein, was zu einer nahezu flachen Topographie und einer erhöhten Dämpfung führt. Bei den grösseren Löchern scheinen nur die Kanten mit Molekülen dekoriert zu sein. Diese Beobachtung der Dekoration der Kanten muss allerdings mit Vorsicht interpretiert werden, da eine ähnliche Überhöhung der Topographie und eine Verstärkung der

Dämpfung auch schon auf KBr ohne aufgedampfte Moleküle beobachtet wurde [47]. Es ist deshalb nicht möglich, die zusätzliche Dämpfung an den Stufenkanten eindeutig dem Vorhandensein von Molekülen zuzuschreiben. Die erhöhte Dämpfung im Innern der Löcher wurde aber noch nie beobachtet und ist deshalb wahrscheinlich durch die Moleküle verursacht. Die Profile in Abbildung 3.43(c) und (d) quantifizieren die Beobachtungen. Die gemessene Tiefe der grösseren Gruben beträgt etwa 0.2 nm. Das ist etwas weniger als eine Monolage des KBr-Kristalls, welche einer Höhe von 3.3 Å besitzt. Diese reduzierte Tiefe des Lochs kann durch die Faltung der Topographie mit dem Spitzenradius erklärt werden, welcher in der selben Grössenordnung wie die Breite der Gruben ist. Die gefüllten Löcher erscheinen als Überhöhung von etwa 0.5 Å. Die Dämpfung des Cantilevers überschreitet die intrinsische Dämpfung um etwa 0.25 eV pro Schwingungszyklus.

Im hier gezeigten Experiment scheinen nur Löcher, welche bis etwa 20 nm×20 nm gross sind, effiziente Fallen zu sein. Die Anzahl der Moleküle in einem Loch kann aufgrund der Grösse der Einheitszelle der PTCDA-Moleküle [114] auf etwa 300 abgeschätzt werden. Obwohl die Dichte und die Ordnung der Moleküle im Innern der Grube unbekannt ist, ist die erhöhte Dämpfung von 0.25 eV pro Schwingungszyklus über Hunderten von Molekülen verständlich. Eine hohe Dämpfung kann als Eigenschaft des Molekül-Kollektivs verstanden werden. Es wird in diesem Zusammenhang von *soft modes* gesprochen; es existieren viele weiche⁴⁸ Freiheitsgrade der schwach gebundenen Molekül-Ansammlung. Dennoch ist die Quantifizierung des Dämpfungssignals wie auch die ihr zugrunde liegenden Mechanismen immer noch in reger Diskussion [46].

d. Weitere Molekül-Substrat Kombinationen

Es wurden einige weitere Molekül-Substrat Kombinationen getestet. So zeigten z.B. Carboxy-Fullerene auf strukturierterem KBr wie das eben gezeigte Experiment eine Dekoration der Stufenkante und das Füllen von kleinen KBr-Löchern. Es konnte in den nc-AFM-Experimenten jedoch keine Ordnung der Moleküle erkannt werden und es gelang keine molekulare Auflösung.

Abbildung 3.44 zeigt eine weitere Molekül-Substrat Kombination. Dabei wurden Perylene (PTCDA) auf ein mit acht Monolagen NaCl bedecktes Kupfer-Substrat aufgedampft. Wiederum herrschte eine Dekoration der NaCl-Stufenkanten mit Molekülen vor. Zudem bildeten sich einige stabile Strukturen auf den Terrassen. Leider konnte auch auf dieser Oberfläche keine molekulare Auflösung erreicht werden, wodurch auch keine molekulare Ordnung festgestellt werden konnte.

⁴⁸ Bei *soft modes* handelt es sich um tieffrequente Antworten des Kollektivs.

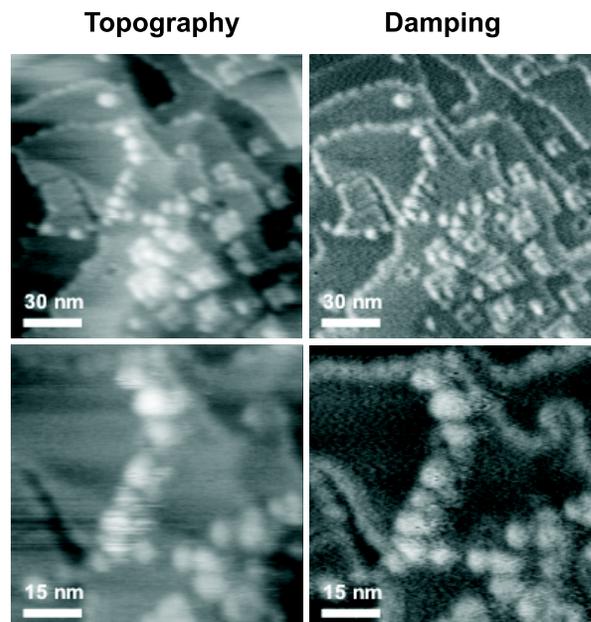


Abbildung 3.44. Auf Cu(100) wurden etwa acht Monolagen NaCl aufgedampft und anschliessend bei 120° annealt. Dabei bilden sich die quadratischen Inseln. Auf diese Oberfläche wurde ein Bruchteil einer Monolage PTCDA aufgedampft. Es ist eine Dekoration der NaCl-Stufen zu beobachten. Molekulare Auflösung wurde leider nicht erreicht. ($f_0 = 167\,615$ Hz, $\Delta f = -10$ Hz). Das Dämpfungssignal zeigt ebenfalls deutliche Kontraste an den Stufenkanten sowie an den Molekülen.

3.5.5. Diskussion der bisherigen Resultate

Die hochaufgelösten nc-AFM-Bilder weisen im Gegensatz zu STM-Bildern eine bedeutend geringere Qualität auf. Dies ist ein allgemeines Ergebnis für die Studien über molekulare Filme auf metallischen Leitern. Um den Qualitätsunterschied zu verstehen, werden hier drei unterschiedliche Ursachen diskutiert. Diese stammen von den zwei Wechselwirkungen ab, welche für die beobachteten Kontraste verantwortlich sind.

- Erstens ist die kurze Zerfallslänge des Tunnelstroms dafür verantwortlich, dass nur sehr wenige Atome für die elektronische Überlappung zwischen dem Spitzeende und der Oberfläche verantwortlich sind. Im Gegensatz dazu tragen bei der Kraftmikroskopie auch Teile der Spitze, welche in einigen Nanometern Entfernung zur Probe sind, zur Wechselwirkung und so zum Kontrast bei. Die Kraftmikroskopie ist deshalb, wie bereits in der Einführung beschrieben, viel mehr als das STM auf eine scharfe Spitze angewiesen, um einen hohen vertikalen sowie lateralen Kontrast auf heterogenen Oberflächen messen zu können.
- Zweitens beeinflussen instabile atomare Konfigurationen des Spitzeendes nc-AFM-Experimente mehr als STM-Experimente. Solche Instabilitäten können zwar grosse Fluktuationen des Tunnelstroms erzeugen; oft-

mals bilden sich dadurch aber stabilere Neuordnungen. Im Gegensatz dazu führen Instabilitäten der Spitze auf atomarer Skala zu Variationen der Gesamtkraft, wodurch das Abbilden des nc-AFM gestört wird.

- Ein weiteres Problem des Nichtkontakt-Kraftmikroskops auf heterogenen Oberflächen ist die Variation der langreichweitigen Kräfte zwischen Substrat und AFM-Spitze, respektive zwischen den Molekülen und der Spitze. Solche Unterschiede entstehen z.B. aufgrund von unterschiedlichen Austrittsarbeiten [132]. Regelparameter, welche für hochaufgelöstes Abbilden des Substrats passend sind, können für das Abbilden der Moleküle unangemessen sein.

Zusätzlich zum allgemeinen Sachverhalt der verschiedenen Abbildungsqualität von STM und nc-AFM spielt für die Experimente auch das unterschiedliche Adsorptionsverhalten der grossen aromatischen Moleküle auf Isolatoren resp. Metallen eine zentrale Rolle. Das Wachstum von solchen Molekülen zu geordneten Mehrfachschichten auf verschiedenen Substraten wurde bis anhin vor allem mit Beugungsexperimenten untersucht [133]. In den meisten Fällen wird nur quasi-epitaktisches Wachstum beobachtet; d.h. das molekulare Gitter und dasjenige des Substrats entsprechen sich nicht. In einigen Fällen bilden sich Kristallite aus Molekülen, welche senkrecht zur Oberfläche wachsen. Diese Beobachtungen wurden in Bezug auf die van der Waals, die elektrostatische und die räumliche Wechselwirkung untersucht. Moleküle, welche einen aromatischen Kern parallel zur Oberfläche aufweisen, formen bei Raumtemperatur nur dann geordnete Monolagen auf Edelmetallen, wenn sie genügend gross sind [134] oder wenn sie Wasserstoff-Brücken bilden können [135], wodurch eine genügend grosse intermolekulare Wechselwirkung entsteht. Zusätzlich können sich lokalisierte π -Bindungen bilden, wenn sich der aromatische Kern nahe bei einer ebenen Metalloberfläche befindet (z.B. PTCDA auf Ag(111) [136]). Alternativ dazu kann sich eine genügend grosse Anzahl von flexiblen Beinchen besser rauhen Metalloberflächen anpassen [120], wobei jedes Beinchen durch vdW-Wechselwirkung gebunden wird. Intermolekulare Wechselwirkungen, welche die relative Orientierung der Nachbarmoleküle beeinflussen, und die Bindung an spezifische Stellen des Substrats führen also zu den geordneten Monolagen.

Die eben besprochenen Wechselwirkungen werden auf ionischen Kristallen schwächer als auf Metallen erwartet. Die grosse Energielücke der Isolatoren impliziert eine geringere Polarisierbarkeit und schwächere van der Waals-Wechselwirkungen. Diese sind um etwa einen Faktor 2 kleiner als auf den Metallen [19]. Auf den ionischen Kristallen können Bindungen entstehen, wenn die Beinchen der Moleküle geladene oder polarisierte Gruppen aufweisen. Diese Voraussetzung ist beim Kupfer-Porphyrin nicht gegeben. Auch die Sauerstoff-Endgruppen von PTCDA weisen

eine zu kleine Elektronegativität auf. Deshalb muss nach geeigneteren Molekülen Ausschau gehalten werden (Abschnitt 3.5.6). Auf jeden Fall ist die effektive Korrugation, welcher die aromatischen Moleküle ohne angemessene Beinchen ausgesetzt sind, so schwach, dass sie frei herum diffundieren. Dies ist oftmals sogar auf Metallen der Fall, wenn auch nur entlang von „einfachen Richtungen“. Dieser Effekt ist noch drastischer für Moleküle auf Isolatoren. Die intermolekularen Wechselwirkungen können bei Abwesenheit der metallischen Abschirmung auch stärker sein. Dies würde die Formierung von geordneten molekularen Clustern begünstigen. Es könnte jedoch schwierig sein, diese Cluster mit einem Rastersondenmikroskop zu detektieren, weil sie wahrscheinlich merklicher thermischer Bewegung unterliegen und auch durch die AFM-Spitze leicht nachgeschleppt werden können.

Die beobachtete Anhäufung von Molekülen an den Stufen entsteht wahrscheinlich aufgrund des lateralen elektrischen Feldes, welches an der Stufe vorherrscht. Dieses Feld wechselwirkt mit einem im π -System des aromatischen Kerns induzierten Dipol. In erster Näherung kann die monoatomare Stufe auf einer Metalloberfläche als eine kontinuierliche Linie von Dipolen beschrieben werden; bei der ionischen Oberfläche entspricht die Stufe einer Linie von alternierenden Ladungen mit einer Periode a . Das resultierende elektrische Feld in einer Distanz x von der Stufe entfernt variiert mit $\approx e/x^2$ im Falle der Metalloberfläche und mit $\approx e/a^2 \exp(-2\pi x/a) \cos(2\pi y/a)$ für den ionischen Kristall [137]. Entspricht nicht zufälligerweise ein Vielfaches der Periode entlang der Stufe dem intermolekularen Ideal-Abstand, so ist die Situation des ionischen Kristalls für die Formierung von geordneten Ansammlungen entlang der Stufe weniger förderlich, da das elektrische Feld rascher abfällt.

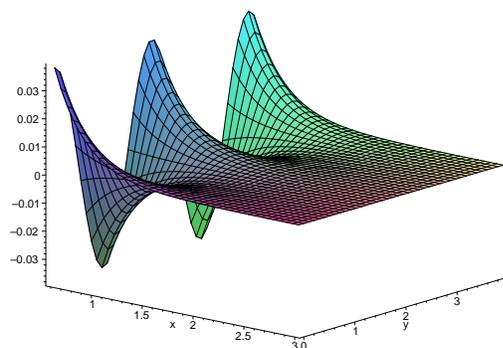


Abbildung 3.45. Einfaches Modell für das elektrostatische Feld entlang einer Stufe auf einem ionischen Kristall [137]. Das Feld verhält sich proportional zu $\approx e/a^2 \exp(-2\pi x/a) \cos(2\pi y/a)$, wobei die y -Achse entlang der Stufe läuft und x senkrecht auf ihr steht.

Mit all diesen Erkenntnissen wird vorgeschlagen, dass für nachfolgende Experimente Moleküle ausgesucht werden

müssen, deren Endgruppen oder Beinchen besser an spezielle Stellen des ionischen Kristalls adsorbieren. Weiter spricht die auf KBr beschriebene Nanostrukturierung eine vielversprechende Möglichkeit kompakte Molekül-Cluster an das Substrat zu binden, wie es für die PTCDA Moleküle, welche in den KBr-Löchern eingefangen wurden, demonstriert wurde. Die erhöhte elektrostatische Wechselwirkung an den Stufen fungiert vermutlich als Barriere, welche die Moleküle im Loch zurückhält. Zudem sollte das stärkere Feld in der Nähe der Ecken eine effizientere Anziehung auf die Moleküle aufweisen.

3.5.6. SubPc auf strukturiertem KBr(100)

a. Probenpräparation und experimentelle Resultate

Die eben gezeigten Erkenntnisse führten zur Wahl der nächsten Molekül-Substrat-Kombination. Als Probe wird wiederum ein strukturierter KBr-Kristall verwendet. Die Probe wurde an Luft gespalten, ins UHV eingeschleust, dort auf 120°C geheizt und während etwa einer Sekunde mit Elektronen von 1 keV bestrahlt, um die Gruben mit einer Monolage Tiefe zu fabrizieren.

Als Molekül wird ein SubPc (chloro[subphthalocyaninato]boron(III)) verwendet. Es handelt sich dabei um ein polarisiertes organisches Molekül, wie es in Abschnitt 3.5.2 beschrieben wurde. Die genaue Struktur und die Ladungsverteilung ist in Abbildung 3.46 gezeigt.

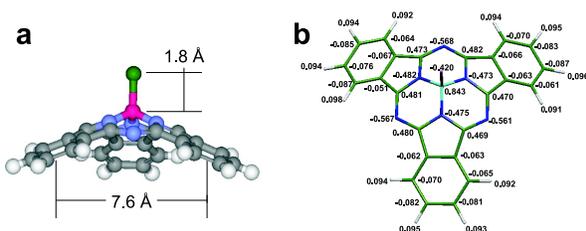


Abbildung 3.46. (a) zeigt die geometrische Struktur des SubPc-Moleküls (aus [138]). (b) Zeigt die atomare Ladungsverteilung, welche an das elektrostatische Potential ausserhalb des Moleküls angefügt wurde (aus [138]).

Es wurde rund eine Monolage Moleküle auf die strukturierte KBr-Oberfläche aufgedampft. Während des Aufdampfens wurde die Probe auf etwa 80°C gehalten und der Druck war tiefer als 10^{-10} mbar. Die Abbildung 3.47(a) zeigt die strukturierte KBr(100)-Oberfläche vor dem Aufdampfen der Moleküle. Das Bild wurde im nc-AFM-Modus bei einer konstanten Frequenzverschiebung von $\Delta f = -10$ Hz aufgenommen. Die monoatomaren Stufen und die rechteckigen Löcher sind deutlich zu erkennen. Atomare Auflösung konnte auf den flachen (100)-Terrassen mit

einer grösseren negativen Frequenzverschiebung erreicht werden. Wie erwartet, wurde dabei nur eine Ionensorte als Erhöhungen abgebildet [84].

Die Abbildungen 3.47(b, c, d) zeigen die Oberfläche nach dem Aufdampfen einer Monolage SubPc. Die Moleküle und die Ionen des Substrats konnten nicht gleichzeitig mit der gleichen Frequenzverschiebung Δf aufgelöst werden. Das Übersichtsbild in Fig. 3.47(b) zeigt, wie die Moleküle auf der Oberfläche verteilt sind. Sie sammeln sich an den Stufenkanten und Ecken von grossen Löchern an und füllen Löcher, welche schmaler als 15 nm sind, komplett aus. Diese gefüllten Löcher erscheinen als leichte Erhöhungen, d.h. sie sind heller im Topographie-Signal. Es kann beobachtet werden, dass auf den KBr-Terrassen keine Moleküle vorhanden sind (Abb. 3.47(c)). Erhöhungen, welche einzelnen Molekülen zugeschrieben werden können, sind in den zwei Löchern und an deren Kanten (d.h. entlang der [100] und der [010]-Richtung) deutlich zu erkennen. Der Pfeil in Fig. 3.47(c) zeigt eine 2 nm breite Grube, welche nur 4 bis 5 Moleküle eingefangen hat. Das steht im Einklang mit dem Nukleationsprozess, der weiter unten beschrieben wird. In Abbildung 3.47(d) zeigt sich *Self-assembly*⁴⁹ der Moleküle im Innern der Grube. Die Moleküle formen regelmässige Reihen, welche unter +45° im oberen Loch und unter -45° im zentralen Loch verlaufen. Der Abstand zwischen zwei Reihen ist 1.4 nm und der Abstand zwischen zwei benachbarten Molekülen in einer Reihe 1.0 nm. Die scheinbare Höhe der Reihen ist etwa 0.6 nm im Bezug zur benachbarten KBr(100)-Terrasse. Das entspricht einer Höhe von etwa 0.9 nm in Bezug auf den Boden der Grube. Die Moleküle scheinen im Innern des Lochs gut geordnet; am Rand des Lochs ist ein Versatz zu erkennen. Ein verschmierter, heller Bereich, welcher mobilen Molekülen zugeschrieben wird, und einige herausragende Moleküle sind auch zu erkennen. Wird die negative Frequenzverschiebung vergrössert, wodurch die Spitze näher an der Probe ist, so zeigen sich horizontale Streifen. Dies lässt darauf schliessen, dass die Spitze beim Rastern Proben-Material bewegt hat.

b. Interpretation der SubPc/KBr(100)-Messung und Schlussfolgerungen

Grafik 3.48(a) zeigt eine mögliche Anordnung der SubPc-Moleküle im Innern der KBr-Löcher. Die SubPc's sind dabei in Reihen angeordnet, welche um $\pm 45^\circ$ gegenüber der [100]-Richtung der KBr(100)-Oberfläche gedreht sind. Die Anordnung der Moleküle kann mit dem darunterliegenden KBr-Gitter übereinstimmen, wenn der Abstand zwischen zwei Molekül-Reihen $3 \times b = 1.40$ nm beträgt und wenn zwei in einer Reihe aufeinanderfolgende Moleküle einen Abstand von $2 \times b = 0.93$ nm aufweisen. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem Experiment: dort be-

⁴⁹ engl. Ausdruck für „Selbstordnung“.

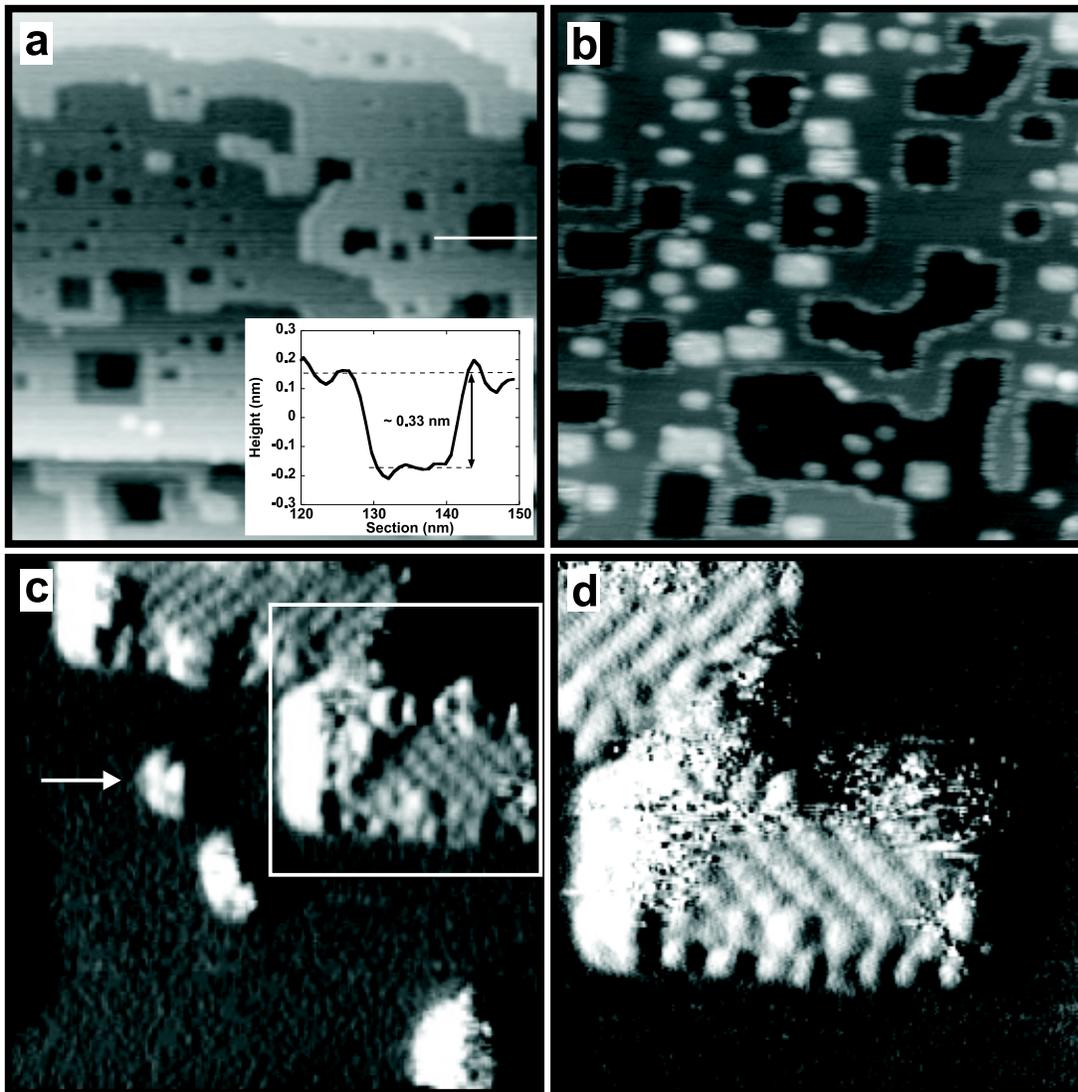


Abbildung 3.47. (a) Nichtkontakt-AFM Messung der KBr(100)-Oberfläche nach dem Bestrahlen mit Elektronen ($R = 150$ nm, $k = 48$ N/m, $Q = 30'800$, $f_0 = 165'513$ Hz, $\Delta f = -10$ Hz, $A \approx 14$ nm). Es werden monoatomare Stufen und rechteckige Löcher mit einer Monolage Tiefe beobachtet. Die weiße Linie zeigt die Lage des dargestellten Profils. (b,c,d) zeigen nc-AFM Bilder der strukturierten Kbr(100) Oberfläche nach dem Aufdampfen von SubPc- Molekülen. (b) zeigt dabei ein Übersichtsbild ($R = 100$ nm, $\Delta f = -5$ Hz). Die Moleküle dekorieren dabei die Stufenkanten und füllen Löcher, welche weniger als 15 nm breit sind. (c) Topographie-Signal eines kleineren Scanbereichs ($R = 27$ nm, $\Delta f = -8$ Hz). Es werden keine Moleküle auf den KBr Terrassen beobachtet. Es zeigt sich molekulares *Self-Assembly* im Innern der gezeigten Löcher. Der Pfeil zeigt ein 2 nm grosses Loch, in welchem einige wenige Moleküle gefangen sind (vermutlich 4 oder 5). Das weiße Quadrat zeigt den Scanbereich, welcher in (d) abgebildet ist. Die molekulare Auflösung in (d) zeigt, dass die Strukturen diagonal zu den Ecken der Löcher verlaufen. ($R = 18$ nm, $\Delta f = -8$ Hz).

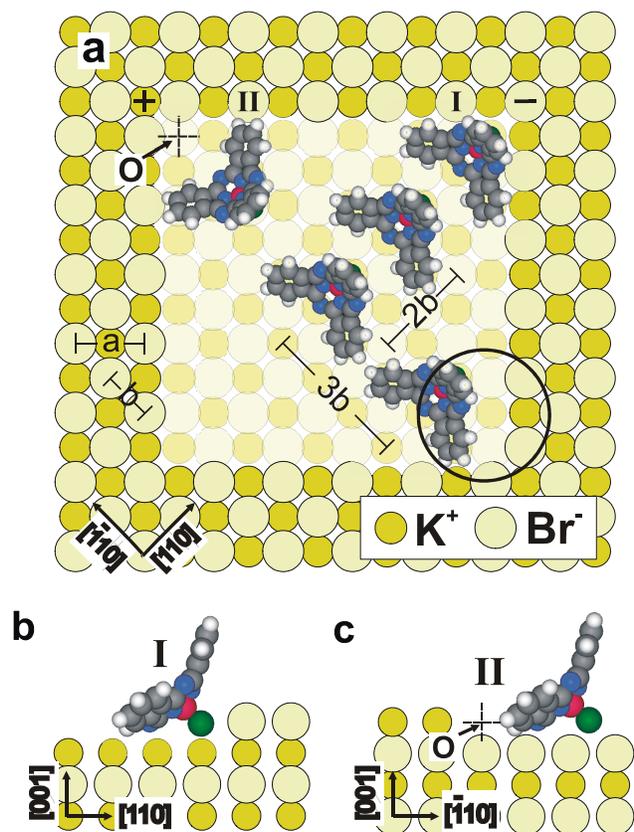


Abbildung 3.48. Mögliche Anordnung der SubPc-Moleküle im Innern des $10 \times 10 \times 1$ grossen Lochs auf KBr(100). Die Gitterkonstante von KBr(100) ist $a = 6.6 \text{ \AA}$ und $b = a/\sqrt{2} = 4.67 \text{ \AA}$. Der Abstand zwischen zwei Molekülen in der Diagonale beträgt $2 \times b \approx 1.4 \text{ nm}$, in Übereinstimmung mit dem Experiment. Das Chlor-Atom an der Spitze des Moleküls wird aufgrund elektrostatischer Wechselwirkung stark an die Ecke des Lochs angezogen (Position I). Dies führt auch zu einer Neigung der Achse des Moleküls. Position II ist energetisch ungünstig. (b) und (c) stellen eine Seitenansicht entlang der $[110]$ resp. der $[\bar{1}10]$ -Richtung dar, in welchen die ungefähre Lage der Moleküle in den Positionen I und II gezeigt sind.

trägt der Abstand zwischen zwei parallelen Reihen 1.4 nm und der Abstand zwischen zwei Molekülen einer Reihe ist etwa 1 nm . Dieses geometrische Argument kann alleine aber nicht erklären, wieso die Moleküle in den kleinen Löchern eingefangen werden, aber nicht auf den Terrassen adsorbieren. Um diese Frage zu klären, muss die Wechselwirkung der SubPc-Moleküle untereinander und mit dem Substrat diskutiert werden. Es wird keine Chemisorption erwartet; deshalb wird jedes Molekül als starr angenommen und kann nur via elektrostatische, van der Waals und räumliche Wechselwirkung mit der Umgebung interagieren. Für die räumliche Wechselwirkung wird ein Lennard-Jones Potential der Form (12-6) angenommen (vgl. Abschnitt 2.1.4a) [139].

Die Ionen der Stufenkanten und Ecken sind von alternierendem Vorzeichen (vgl. Fig. 3.48). Das resultierende elektrostatische Potential Φ oszilliert deshalb parallel zu den Kanten mit einer Periode, welcher der Gitterkonstanten $a = 6.6 \text{ \AA}$ entspricht. Aus der Laplace-Gleichung ergibt sich, dass das oszillierende Potential im freien Raum exponentiell zerfällt (vgl. auch Fig. 3.45). Die Ionen in den Ecken der Löcher verursachen eine zusätzliche Komponente, welche auf der Grössenordnung des Loch-Durchmessers variiert. Diese Eigenschaften sind auch in Abbildung 3.49 zu erkennen, in welcher das Potential Φ in Abhängigkeit von verschiedenen Richtungen ($[\bar{1}10]$, $[100]$ und $[001]$) dargestellt ist. Dabei gehen alle drei gezeigten Potential-Querschnitte durch das erste fehlende K^+ -Ion in der oberen linken Ecke (welches in Abb. 3.48(a) mit „O“ gekennzeichnet ist). Das dargestellte Potential wurde für ein Feld von Punktladungen $\pm q_e$ berechnet, welche sich an den unrelaxierten Positionen der Ionen befinden. Besondere Beachtung sollte dem ausgeprägten Minimum in Abbildung 3.49(a) geschenkt werden, welches durch die drei Br^- -Ionen in der Nachbarschaft des Punktes „O“ verursacht wird.

Die schnelle Variation von Φ über molekulare Dimensionen erfordert eine detaillierte Betrachtung der Ladungsverteilung des SubPc-Moleküls. Die elektrostatischen Wechselwirkungen können durch die Verteilung der atomaren Ladungen beschrieben werden. Diese werden an das elektrostatische Potential eines isolierten Moleküls angefügt. Sogenannte *CHelpG*-Ladungen, welche mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie⁵⁰ in [138] berechnet wurden, sind in Abbildung 3.46(b) gezeigt. Die negative Ladung des Chlor-Atoms führt zu einer starken Anziehung in die rechte obere Ecke der Grube in Abb. 3.48(a, b). Die dadurch entstehende Lage des Moleküls ist in den entsprechenden Abbildungen mit I gekennzeichnet. Diese Anziehung wird allerdings durch die räumliche Repulsion der benachbarten K^+ -Ionen gemildert. Werden die dazugehörigen UFF-Radien⁵¹

⁵⁰ In der DFT ist die Elektronendichte an Stelle der Wellenfunktion bei traditionellen quantenmechanischen Methoden die zentrale Grösse.

⁵¹ UFF ist eine Abkürzung für „Universal Force Field“. Es handelt sich um einen Satz von zweckmässigen Funktionen und Pa-

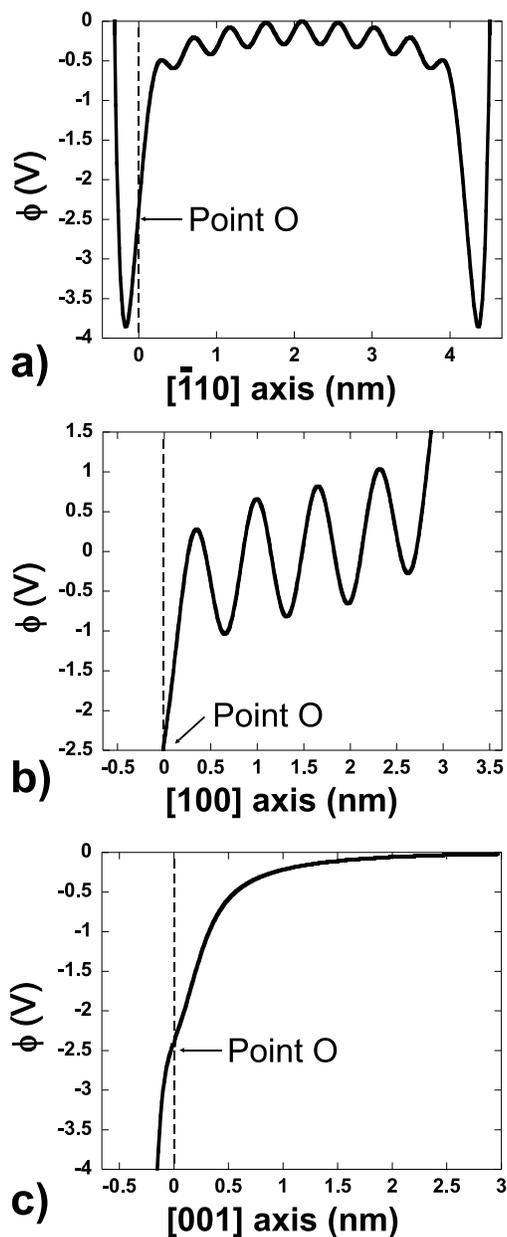


Abbildung 3.49. Elektrostatistisches Potential im Innern des in Abb. 3.48(a) dargestellten Lochs. Die Graphen zeigen Querschnitte, welche durch den mit „0“ gekennzeichneten Punkt verlaufen und bei (a) in $[\bar{1}10]$ -, bei (b) in $[100]$ - und bei (c) in $[001]$ -Richtung verlaufen. Das Potential wurde durch aufsummieren der Coulombbeiträge von $100 \times 100 \times 100$ alternierenden elektrischen Ladungen $\pm q_e$ berechnet. Die Ladungen befinden sich dabei an den unrelaxierten Positionen der Ionen. Die Grube sei quadratisch mit der Grösse von $10 \times 10 \times 1$ Ionen.

berücksichtigt, so kann ein elektrostatischer Energiegewinn von etwa 1 eV für das Chlor-Atom abgeschätzt werden. Durch den starken Zerfall von Φ und durch die alternierenden Vorzeichen der weiter entfernten B, C und N-Atome wird deren Beitrag etwa eine Grössenordnung kleiner vermutet. Zusätzlich bevorzugt die van der Waals-Anziehung auf zwei Isoindol-Gruppen die Adsorption der Moleküle auf den Boden der Grube.

Die resultierende Energie durch das Einfangen (1 eV) ist im Gegensatz zu $k_B T$ bei Raumtemperatur gross, so dass ein Wegdiffundieren der SubPc-Moleküle unterbunden wird. Dadurch können die Ecken aus K^+ -Ionen als effiziente Nukleations-Zentren für Moleküle wie SubPc fungieren. Im Zentrum des Lochs ist die Variation von Φ allerdings nur 0.3 V. Die entsprechende Korrugation der Oberfläche der potentiellen Energie wird durch die elektrostatische Wechselwirkung des herausstehenden Chlor-Atoms dominiert und führt zu einer Barriere von etwa 0.15 eV, d.h. fast $6k_B T$. Das ist jedoch noch immer zu wenig, um die Diffusion von einzelnen Molekülen bei Raumtemperatur während der Zeit, welche für das Abbilden eines Moleküls benötigt wird, zu verhindern. Ein einzelnes Molekül wird mit etwa 12 Scanlinien aufgenommen, wobei das Messen einer Linie etwa 1 Sekunde dauert. Zudem unterliegen die Moleküle im Innern einer Grube einem Drift in die Ecken (Position I und gegenüberliegende Ecke). Dieser Drift basiert auf der langsam variierenden Komponente von Φ , welche in Abb. 3.49(a,b) als „Rampe“ sichtbar ist. Das spricht dafür, dass Moleküle in der Nähe von gegenüberliegenden Ecken um 180° rotiert sind. Es ist jedoch schwierig, diese Aussage anhand des Experiments zu bestätigen. Im Vergleich zu Abb. 3.49(a) ist in Abb. 3.49(b) in der Mitte eine grössere Modulation von $\Phi \approx 2 \times 0.8$ V zu sehen. Dies führt zu einer erheblichen Diffusionsbarriere von ≈ 0.7 eV entlang der Stufenkante. Letztlich stellt Position II in Abbildung 3.49(a,c) eine viel ungünstigere Situation fürs Einfangen der SubPc-Moleküle dar. Die Ladungen oder Atome, von welchen der Grossteil der elektrostatischen oder van der Waals-Anziehung ausgeht, werden durch die räumliche Repulsion der Isoindol-Beinchen von den Ecken der Grube ferngehalten.

Die vorherigen Abschätzungen sind qualitativ konsistent mit den Beobachtungen: so werden z.B. keine Moleküle auf den flachen Oberflächen gefunden. Sie scheinen entlang von Stufen und im Innern von Löchern, welche schmäler als 15 nm sind, gefangen. Die dichte Packung der Moleküle entlang verschiedenen Diagonalen im Innern der zwei Gruben in Abb. 3.47(d) kann erklärt werden, wenn diese Löcher entgegengesetzte Ladungsvorzeichen in den sich entspre-

rametern, welche die Struktur, die Bewegung und die Wechselwirkung von Molekülen mit der Theorie der molekularen Mechanik modellieren. Die Parameter werden empirisch festgelegt oder durch kombinieren von atomaren Parametern mit Hilfe von bestimmten Regeln.

chenden Ecken aufweisen. Um die beobachtete Ordnung besser zu verstehen, wurde die Wechselwirkung zwischen zwei SubPc-Molekülen berechnet. Dabei wurden die CHelpG Ladungen und die UFF-Parameter benutzt. Die Moleküle wurden wie in Abbildung 3.48(a) aufgereiht. Dabei sind die Chlor-Atome sowie die zwei Beinchen in vdW-Kontakt mit der Ebene. Die intermolekulare Bindungsenergie, welche durch den van der Waals-Beitrag dominiert ist, ist nur 0.1 eV bei einem Abstand der Moleküle von $2b$. Die Bindungsenergie erhöht sich jedoch um weitere 0.2 eV, wenn es den Molekülen gestattet wird, ihren Gleichgewichtsabstand von $7.25 \text{ \AA} \simeq 1.5b$ einzunehmen [140]. Dies geht aber mit einer beträchtlichen Fehlanpassung mit der Korrgation des Substrats einher.

Die beobachtete stabile Ordnung im Innern der Löcher, welche an die Korrgation des Substrats angepasst zu sein scheint, ist also vermutlich ein komplexes Zusammenspiel von elektrostatischen und van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den Molekülen, zum Boden sowie den Kanten der Löcher. Abbildung 3.47(d) offenbart auch einige Unregelmässigkeiten, vor allem entlang der Stufenkanten. Wenn ein Molekül in Position I eingefangen ist und sich die weitere Moleküle wie vermutet anordnen, dann verhindert die räumliche Repulsion perfektes Anpassen entlang den Kanten. Dies ist in Abb. 3.46(a) durch den schwarzen Kreis gekennzeichnet.

Die gezeigten nc-AFM Messungen und die theoretischen Abschätzungen lassen schliessen, dass Moleküle mit einem herausstehenden Atom oder einer Atomgruppe, welche eine nennenswerte Ladung trägt, effizient auf einer strukturierten KBr(100)-Oberfläche eingefangen werden können. Um die Wechselwirkung zwischen Probe und Molekül zu erhöhen, wurden auf der KBr(100)-Oberfläche durch Elektronenbestrahlung rechteckige Gruben mit einer Monolage Tiefe hergestellt. Die nächste Herausforderung besteht darin, einzelne „molekulare Drähte“ auf Isolatoren zu adsorbieren und deren leitenden Kern mit Nanoelektroden zu verbinden.

3.6. Torsionsexperimente

Während im normalen nc-AFM-Betrieb immer die senkrecht auf der Probe stehenden Kräfte untersucht werden, beschäftigen sich die Torsionsexperimente, ähnlich wie Reibungskraftexperimente, mit Kräften, welche parallel zur Probenoberfläche sind. Im Gegensatz zu Reibungsmessungen, welche im Kontakt-Modus stattfinden, sind die hier gezeigten Messungen in einem Nichtkontakt-Modus entstanden, in welchem die Spitze durch Anregen einer torsionalen Schwingung des Cantilevers parallel zur Oberfläche schwingt (Pfeiffer *et al.* [141]).

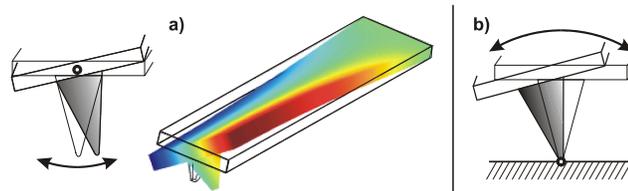


Abbildung 3.50. Torsionale Modi der Cantilever-Schwingung. (a) zeigt die torsionale Schwingung des freien Cantilevers, bei welchem sich die Spitze in Näherung parallel zur Oberfläche bewegt. In (b) ist die Spitze in Kontakt mit der Probe; dann kann eine torsionale Schwingung entstehen, bei welcher sich der Cantilever um den festen Berührungspunkt der Spitze mit der Probe dreht.

3.6.1. Einführung

Die Messung von lateralen Kräften ist im Zusammenhang mit Manipulationsexperimenten von grosser Bedeutung, da laterale Kräfte im Bereich von Nano-Newton aktiviert oder induzierte Bewegungen von molekularen Objekten über Oberflächen verursachen können [142]. Bisherige Experimente, die die Herkunft der Reibungskräfte untersuchen, werden meist im Kontakt-Modus durchgeführt, in welchem die Spitze in sanftem Kontakt über die Oberfläche gleitet und sich der Cantilever aufgrund der lateralen Kräfte verdrillt [143]. Im Kontakt-Modus ist die laterale Auflösung aufgrund der Adhäsion zwischen Spitze und Probe durch eine minimale Kontaktfläche von mehreren Atomen begrenzt. Dieses Problem kann, wie im einführenden Kapitel erklärt, durch die Verwendung des dynamischen Nichtkontakt-Modus behoben werden.

Im üblichen Nichtkontakt-Modus können jedoch nur Kräfte senkrecht zur Probe detektiert werden. Jarvis *et al.* [144] benutzten einen speziell entwickelten Cantilever, um sowohl die normalen⁵², wie auch die lateralen Kräfte zu messen.

In der hier vorgestellten Arbeit werden zur Detektion von lateralen Kräften Torsionsschwingungen von üblichen rechteckigen Cantilevern benutzt. Für kleine Schwingungsamplituden, verglichen mit der Höhe der pyramidalen Spitze, bewegt sich das Spitzenende parallel zur Oberfläche (vgl. dazu Abbildung 3.50). Laterale Kräfte können mit dieser Anordnung durch Verschiebungen der Frequenz der fundamentalen Torsionsschwingung gemessen werden; also ganz analog zum normalen nc-AFM Experiment. In den hier gezeigten Experimenten wird die Distanz zwischen Spitze und Probe auf einen konstanten Tunnelstrom geregelt, wobei der Tunnelstrom über die Schwingung gemittelt gemessen wird.

3.6.2. Versuchsaufbau: Detektion und Anregung der torsionalen Schwingung

Wie in den bisher gezeigten dynamischen Kraftmikroskopie-Messungen wurde die Verbiegung des Cantilevers mit der Lichtzeigermethode detektiert (vgl. Abb. 1.6), wobei das $(C - D)$ -Signal die Information über die torsionale Auslenkung des Levers liefert.

Um einen *jump-into-contact* der Spitze auch in Tunnelndistanz zu vermeiden, wurden relativ harte Cantilever mit normalen Federkonstanten $k_n \gg 25$ N/m verwendet. Die Eigenfrequenz f_t der fundamentalen torsionalen Schwingung ist typischerweise in der Grössenordnung von 1 MHz bis 3 MHz [145]; die Güte Q_t im UHV ist zwischen 20'000 und 40'000 und die torsionale Federkonstante $k_t \approx 3'000$ N/m [146]. Für die meist benutzten Cantilever mit einer normalen Resonanzfrequenz von 160 kHz (siehe auch Tabelle 1.1) liegt die torsionale Resonanzfrequenz meist in der Grössenordnung von 1,3 MHz. Wegen den hohen Resonanzfrequenzen des torsionalen Modus sind auch die Anforderungen an die Detektion entsprechend hoch: das vom Lever reflektierte Licht wird von einer kleinen Photodiode mit einer tiefen Kapazität detektiert. Die gemessenen Ströme der 4-Quadranten Photodiode werden in nur einigen Millimeter Entfernung von der Photodiode durch schnelle Operationsverstärker in Spannungen umgewandelt. Die Verstärker werden bei tiefen Spannungen betrieben, um Probleme des Erhitzens im Vakuum zu verhindern. Direkt ausserhalb der UHV-Kammer wird das Spannungssignal abermals verstärkt, um die kapazitive Last des Ausgangskabels zu kompensieren. Der benutzte PLL kann Schwingungssignale bis 3 MHz mit einer Auflösung von 10 mHz detektiert [147]. Das Signal des Referenzoszillators des PLLs wird auch zum Anregen der torsionalen Cantileverschwingung benutzt. Obwohl der Dickenschwinger den Cantilever-Halter vor allem in senkrechter Richtung schüttelt, kann aufgrund der hohen Güte Q die torsionale Schwingung effizient angeregt werden. Dabei wird wie bei normalen nc-AFM Experimenten die Amplitude A der Schwingung mit dem Amplitudenregler konstant gehalten.

⁵² Als „normal“ werden in diesem Kapitel Kräfte bezeichnet, welche „normalerweise“ im nc-AFM detektiert werden und normal auf der Probe stehen.

3.6.3. Laterale Kräfte an einer Stufe

a. Probenpräparation

Die (100)-Oberfläche eines Kupfer-Einkristalls wurde, wie in Kapitel 3.2.2 für die Phasenvariationsexperimente, durch wiederholtes Sputtern mit Ar^+ -Ionen und anschließendem Annealing gereinigt. Nach der Präparation zeigt die Oberfläche atomar flache Terrassen von 100 nm Breite, welche durch monoatomare Stufen voneinander getrennt sind. Im Auger-Spektrum zeigen sich auch nach der Präparation Spuren von Schwefel, welche in STM-Bildern als Verunreinigungen erscheinen.

b. Experiment

Im gezeigten Experiment wurde die Frequenzverschiebung der torsionalen Schwingung aufgezeichnet, während die Spitze bei einem konstanten Tunnelstrom über die Oberfläche gerastert wurde. Idealerweise verschieben Kräfte, welche normal auf der Probe stehen, die Resonanzfrequenz der torsionalen Schwingung nicht. Kräfte, welche jedoch lateral zwischen der Spitze und einem Objekt auf der Oberfläche wirken, werden detektiert. Abbildungen 3.51(a,b) zeigen die Topographie, resp. die Frequenzverschiebung, welche auf der Cu(100)-Oberfläche gemessen wurde. Darin sind mehrere Schwefel-Verunreinigungen sowie eine monoatomare Stufe, welche in der Mitte des Bildes von oben nach unten verläuft, zu erkennen. Aufgrund der lateralen Schwingung der Spitze erscheinen diese Objekte an beiden Umkehrpunkten der Schwingung, also doppelt. Die halbe Distanz zwischen jedem der gepaarten Objekte entspricht deshalb der Amplitude der lateralen Schwingung; in der gezeigten Messung kann $A = 2$ nm abgelesen werden. Um nachzuweisen, dass es sich bei den gemessenen paarweisen Erscheinungen nicht um Artefakte von der Distanzregelung handelt, wurde auch eine Kontrollmessung unter 90° durchgeführt, bei der die schnelle Scanrichtung in y -Richtung zeigt. Um Effekte einer Doppelspitze auszuschliessen, wurde das gleiche Experiment mit verschiedenen lateralen Amplituden erfolgreich wiederholt.

Die Profile der Topographie und von Δf_t entlang der weissen Linie sind im Graphen 3.51(c) dargestellt. Nähert sich die Spitze von links, d.h. von der unteren Terrasse an die Stufe, so wird eine negative Frequenzverschiebung registriert. Wird die Spitze der Stufe von der oberen Terrasse her angenähert, wird eine positive Frequenzverschiebung gemessen. Bei der Schwefelverunreinigung wird symmetrisch von beiden Seiten her zuerst eine Senkung, gefolgt von einem Anstieg der Resonanzfrequenz beobachtet. Die Schwefelverunreinigung ist in der Topographie, welche durch Regeln auf konstanten Tunnelstrom entsteht, überhaupt nicht zu erkennen. Das zeigt, dass sich die Spitze in

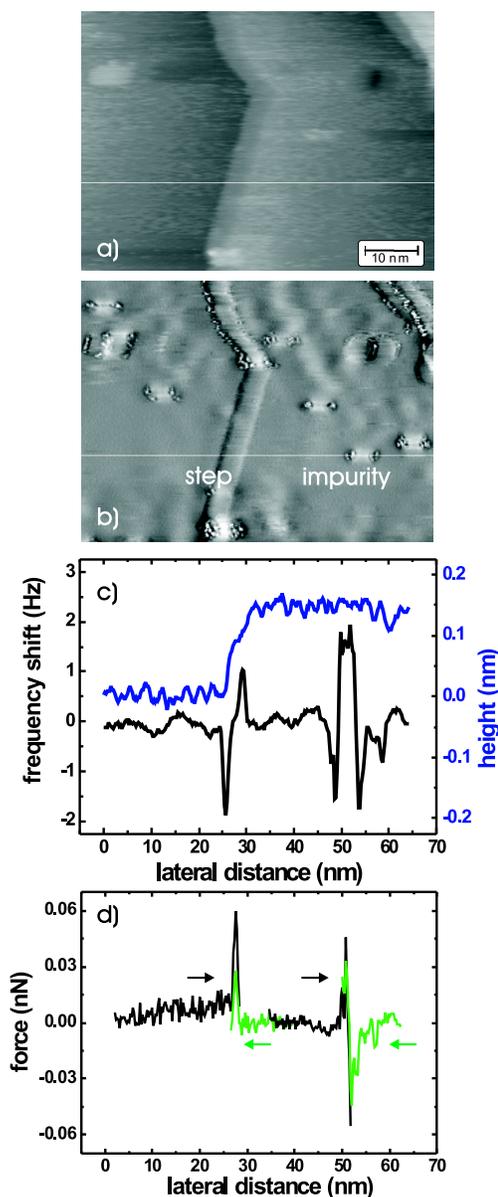


Abbildung 3.51. Torsionsmessung über eine Stufe auf Cu(100). (a) zeigt die die Topographie für eine Messung auf Cu(100), bei welcher die Distanz auf einen konstanten Tunnelstrom geregelt wurde. In (b) ist die simultan dazu aufgenommene Frequenzverschiebung Δf_t der Torsionsschwingung abgebildet. Der Kontrast entspricht einem Bereich von 3.5 Hz. Die monoatomare Stufe, welche in der Mitte des Bildes von oben nach unten verläuft, sowie die Schwefel-Verunreinigungen erscheinen durch die laterale Schwingung der Spitze doppelt. ($R = 64$ nm, $f_0 = 1'346'929$ Hz, $U_{\text{Bias}} = 0.8$ V, $I_t = 10$ pA). Durch das zweifache Erscheinen der Objekte kann eine laterale Amplitude von $A = 2$ nm abgeleitet werden. (c) zeigt den in (a) und (b) durch eine weisse Linie markierten Querschnitt der Topographie (in blau) und der Frequenzverschiebung (in schwarz). Für (d) wurde die laterale Kraft $F(x)$ durch numerische Inversion aus vier lateralen Distanzkurven berechnet, wobei die Richtung durch die Pfeile markiert ist. Positive und negative Werte der Kraft stehen für eine horizontale Achse, welche von links nach rechts verläuft.

sicherer Distanz befindet und die benutzte Technik sehr sensitiv ist.

Die Frequenzverschiebung kann in eine laterale Kraft umgerechnet werden, wie es in Abb. 3.51(d) dargestellt ist. Bei der Umrechnung muss berücksichtigt werden, dass im Gegensatz zu normalen Distanzkurven, bei denen eine Annäherung der Spitze an ein Objekt (Probe) stattfindet, sich die Spitze hier über das Objekt (Stufe, Verunreinigung) hinweg bewegt. Generell manifestiert sich die Kraft in der Richtung der Schwingung der Spitze als Frequenzverschiebung der mechanischen Eigenfrequenz. Die Frequenz wird kleiner, wenn die Wechselwirkung die effektive Federkonstante reduziert. Diese Situation liegt im normalen nc-AFM-Experiment vor, bei der die Spitze senkrecht zur Probe wirkt und die diversen Kräfte beim Annähern an die Probe immer attraktiver werden [39]. Im Gegensatz dazu führen repulsive Kräfte zu einer Erhöhung der Eigenfrequenz. Im normalen Betrieb spürt die Spitze beim Annähern an die Probe zuerst die langreichweitigen attraktiven Kräfte und dann eine Mischung aus attraktiven Kräften, welche auf den makroskopischen Teil der Spitze wirken und repulsiven Kräften, welche auf das Spitzeneinde einwirken. Die gleiche Betrachtung kann auch für die lateralen Kräfte auf die Spitze, welche parallel zur Oberfläche schwingt, angewandt werden. In der gezeigten Messung weist zum Beispiel die negative Frequenzverschiebung beim Annähern von unten her an die Stufe auf eine attraktive Kraft in Richtung der Stufe hin. Als Inversionsmethode wurde die numerische Inversion der Kurve in die Kraft benutzt, wie sie in Kapitel 2.7.3 erklärt wurde. Es muss darauf hingewiesen werden, dass das Vorzeichen von $F(x)$ von der gewählten Richtung der x -Achse abhängt, wohingegen sich die Begriffe *attraktive* und *repulsive* Kraft auf die Position der spezifischen Erscheinung beziehen.

Das Resultat der Inversion ist in Abb. 3.51(d) gezeigt. Die gezeigte Kraft-Kurve ist dabei aus vier einzelnen Stücken zusammengesetzt: eine Kurve nähert sich von der unteren Terrasse an die Stufe, eine weitere von der oberen Terrasse an die Stufe und zwei Kurven nähern sich je von einer Seite an die Schwefel-Verunreinigung an. Diese vier Richtungen sind in der Abbildung mit Pfeilen markiert, wie es auch mit den Pfeilen markiert ist. Dabei stimmen die sich paarweise überschneidenden Kurven gut überein. Die an der Verunreinigung auftretenden Effekte können an einem einfachen Modell, welches in Abb. 3.52 gezeigt ist, genauer erklärt werden. Im obersten Bild ist die theoretische Topographie bei statischem STM-Betrieb über einem Dreck-Partikel gezeigt. Das wechselwirkende Potential kann vereinfacht als Gaußskurve angenommen werden (Abb. 3.52(b)). Bei der Verunreinigung wirken attraktive Kräfte auf die Spitze; dadurch ändert die laterale Kraft das Vorzeichen, wenn sich die Spitze über das Objekt hinweg bewegt, was unter (c) dargestellt ist. Etwas komplizierter wird es für eine Spitze, welche parallel zur Oberfläche oszilliert. Dann sieht die Topographie ähnlich wie unter (d) aus; durch die Bewegung

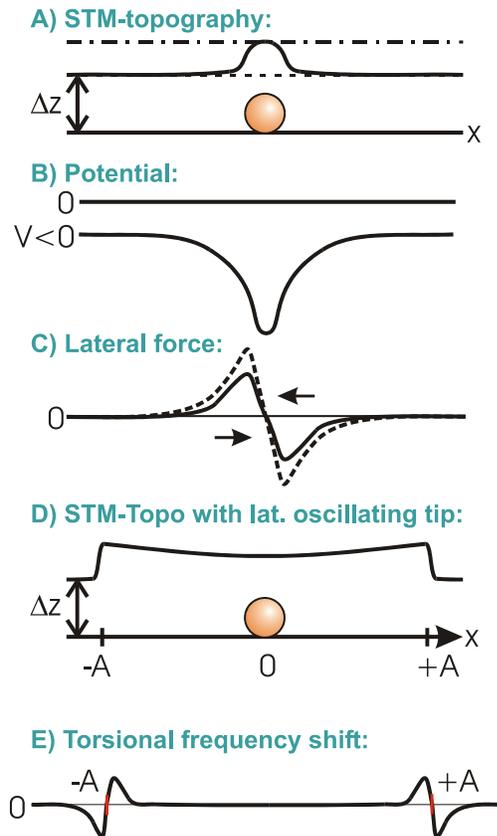


Abbildung 3.52. Modell der lateralen Kraft bei einer Verunreinigung und deren Einfluss auf die torsionale Oszillation. Detaillierte Beschreibung: siehe Text.

der Spitze ist die topographische Erhöhung durch die Verunreinigung ausgedehnt. Die Erhöhung weist in etwa eine Breite von zweimal der Amplitude auf. Charakteristisch sind dabei die zwei Überhöhungen an den Enden, welche durch die längere Verweildauer der Spitze an den Umkehrpunkten erklärt werden kann. Wird nun die Frequenzverschiebung der torsionalen Schwingung betrachtet, so ergibt sich der unter (e) dargestellte Graph, welcher sehr gut mit der experimentell erhaltenen Frequenzverschiebung übereinstimmt. Die Verunreinigung ist in der Frequenzverschiebung im Abstand von $2A$ zweimal zu erkennen. Die Form der Frequenz-Kurve wurde bereits auf Seite 44 hergeleitet. Dort wurde auch beschrieben, welche Probleme auftreten können, wenn die in 3.52(d) dargestellte Kurve in einem ganzen Stück in die Kraft konvertiert wird; durch falsche Wahl der Amplitude haben sich in der Kraft „Phantompeaks“ ergeben. Um diese Probleme zu umgehen, wurde die in 3.51(b) dargestellte Frequenzkurve, wie bereits erwähnt, in mehreren Einzelstücken invertiert. Wird in so einem Fall die Amplitude leicht falsch gewählt, so hat dies keinen nennenswerten Einfluss auf die Form der Kurve.

Die Situation an der Stufe ist komplizierter, da die Spitze stufenweise auf die höhere Terrasse ansteigt (vgl. dazu den Topographie-Querschnitt in Abb. 3.51(c) bei $x \approx 30$ nm).

Die beobachtete Attraktion gegen die Stufe auf der unteren Terrasse, sowie die beobachtete Repulsion von der Stufe weg auf der oberen Terrasse, können durch vergrösserte resp. verminderte Wechselwirkungsbereiche erklärt werden (Figur 3.53). Dieser Effekt wird auch für die normalen Kräfte beobachtet; wobei er dort den Namen Fredul⁵³ erhalten hat [148].

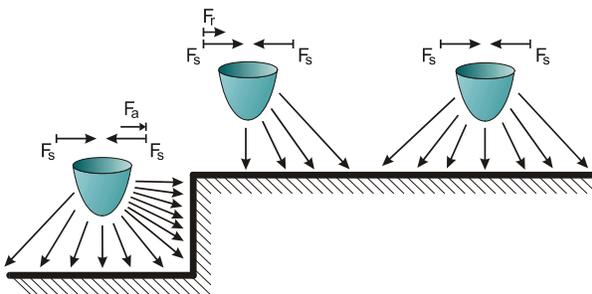


Abbildung 3.53. Illustration des Wechselwirkungsbereichs der Spitze und der resultierenden lateralen Kraft in der Nähe einer Stufe. Da die attraktive Kraft F_a die rücktreibende Kraft F_s verkleinert, ist die Resonanzfrequenz herabgesetzt, wenn sich der rechte Umkehrpunkt der Schwingung von unten der Stufe annähert. Umgekehrt erhöht die repulsive Kraft F_r auf der oberen Terrasse die Resonanzfrequenz.

Ein Vergleich von Torsionsmessungen mit verschiedenen lateralen Amplituden ist in Figur. 3.54 abgebildet. Diese Messungen wurden auf demselben Gebiet wie die vorherige Messung in Abb. 3.51 durchgeführt. Der Scanbereich ist für alle drei Messungen $R = 64$ nm. Die oberen Bilder in Fig. 3.54 zeigen das $\Delta f_t(A_t)$ -Signal, wobei die Amplituden leicht grösser sind als in der vorherigen Messung in Abb. 3.51, nämlich $A = 2.9$ nm resp. $A = 4.5$ nm. Die Amplituden wurden wiederum aus der Abbildung selbst entnommen. Der gesamte Kontrast entspricht für diese grösseren Amplituden nur noch 2 Hz, resp. 1.2 Hz. Die Frequenzverschiebung nimmt also mit zunehmender Amplitude ab; genau wie es auch bei normalen Messungen senkrecht zur Probe festgestellt wurde [66]. Im Graphen in Abb. 3.54 ist die Amplitudenabhängigkeit genauer untersucht. Dazu ist die normierte Frequenzverschiebung $\gamma = \frac{\Delta f}{f} k A^{3/2}$ für die drei verschiedenen Messungen aufgetragen. Es handelt sich dabei um Querschnitte der gleichen Scanlinie; d.h. alle gehen durch die gleiche Verunreinigung. Es ist deutlich zu erkennen, wie die gemessenen Objekte lateral verschieden stark auseinander gezogen werden. Die Ausschläge der normierten Frequenzverschiebungen sind auch nicht exakt gleich gross; sie liegen aber zumindest relativ nahe beieinander. Bei der normierten Frequenzverschiebung handelt es sich aber auch um eine Gleichung, welche eine Approximation für grosse Amplituden darstellt (vgl. Glg. 2.29 und [39]).

⁵³ Fredul ist eine Abkürzung für „Frequency shift difference between upper and lower terrace“

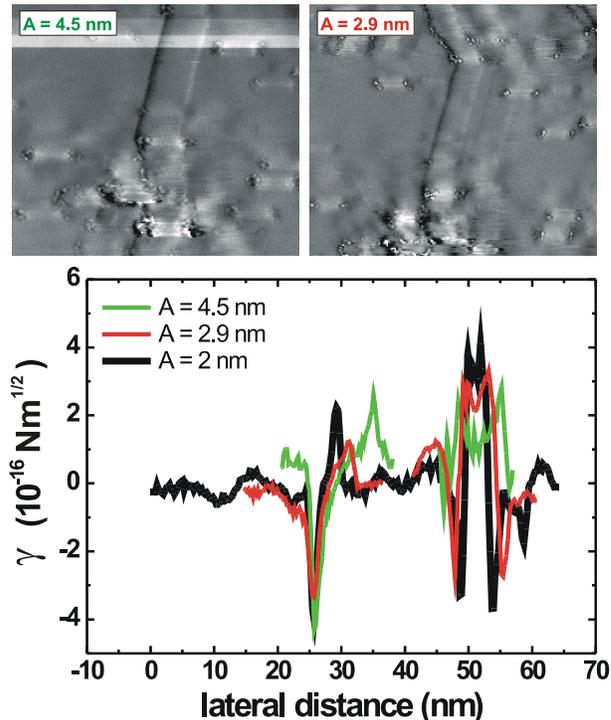


Abbildung 3.54. Δf_t -Signal des Torsionsexperiments auf Cu(100) für verschiedene Amplituden. Der Graph zeigt die normierte Frequenzverschiebung γ für die gleiche Scanlinie. Obwohl diese γ -Kurven nur für grosse Amplituden identisch sein sollten, zeigen sie auch hier für laterale Kräfte eine doch beachtliche Übereinstimmung. Natürlich hängt der Abstand der zwei Signale eines einzelnen Objekts (Stufe, Verunreinigung) von der Amplitude ab.

3.6.4. Kontakt-Bildung

In diesem Kapitel wird beschrieben, wie sich die laterale Schwingung verändert, wenn die Spitze an eine Silizium(111)-Probe angenähert wird. In Abbildung 3.55(b), in welcher die Spitze parallel zur Oberfläche schwingt, kann ein starkes Ansteigen der Anregungsamplitude beim Annähern an die Probe beobachtet werden. Es wird zudem ein Anwachsen der Resonanzfrequenz beobachtet. Ein ähnliches Ansteigen der Dissipation kann auch für Distanzkurven beobachtet werden, in welchen die Spitze in Normal-Richtung schwingt, so wie es in 3.55(a) abgebildet ist. Es ist interessant, dass die Dämpfung und die positive Frequenzverschiebung für die Torsionsschwingung *gleichzeitig* rasant ansteigen. Dies kann so erklärt werden, dass sich bei diesen Änderungen der Kontakt zwischen Spitze und Probe bildet. An die Position, bei welcher sich diese starken Änderungen zeigen, wurde nachträglich auch der Distanz-Nullpunkt gelegt. In Abbildung 3.55(c) schliesslich ist eine Distanzkurve zu sehen, bei welcher ebenfalls die Torsionsschwingung angeregt wurde. Anhand der beobachteten Effekte kann vermutet werden, dass die Spitze jedoch nicht völlig parallel zur Oberfläche schwingt; es

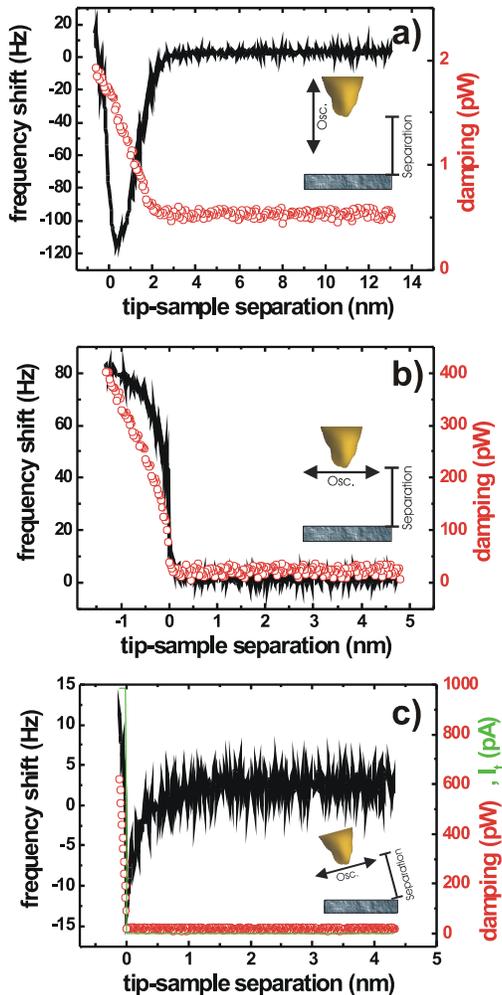


Abbildung 3.55. Abstandskurven für normale und laterale Schwingungen auf Si(111). (a) normale Schwingung ($f_0 = 154'905$ Hz, $A = 30$ nm, $Q = 21'000$, $k_n = 25.7$ N/m, $U_{\text{Bias}} = -U_{\text{CPD}}$). (b) laterale Schwingung parallel zur Oberfläche ($f_0 = 1'270'283$ Hz, $A = 6$ nm, $Q = 19'000$, $k_t = 2925$ N/m, $U_{\text{Bias}} = -U_{\text{CPD}}$). In (c) handelt es sich um eine laterale Schwingung, welche nicht exakt parallel zur Oberfläche ist. Es handelt sich jedoch um einen anderen Cantilever als in (a) und (b): ($f_t = 1'460'128$ Hz, $A_t = 12$ nm, $k_t = 2'770$ N/m, $U_{\text{Bias}} = -U_{\text{CPD}}$). Die Nullpunkte der Distanzachse stimmen nicht überein und sind auf einige Å unbestimmt (siehe Text).

kann sein, dass der Lever nicht ganz horizontal auf den Spitzenhalter aufgeklebt wurde oder, dass die Probe nicht ganz senkrecht zur Spitze angenähert wurde. Es wird zuerst wie bei der normalen Schwingung in (a) eine langreichweitige, attraktive Kraft detektiert. Im (willkürlich festgesetzten) Distanz-Nullpunkt beginnen dann auf einen Schlag alle drei Signale, Tunnelstrom, Frequenz und Dämpfung simultan anzusteigen und es kann gefolgert werden, dass in diesem Punkt die Formierung des Kontakts stattfindet.

Eine ähnliche Distanz-Messung wurde auch auf Kupfer(100) durchgeführt. An die Probe wurde eine Vorspannung von $+0.8$ V angelegt, so dass ein Tunnelstrom fließen kann. Während das Frequenzsignal sowie der Tunnelstrom aufgezeichnet wurden, wurde die Spitze an die Probe angenähert. Überschreitet der Tunnelstrom eine im voraus

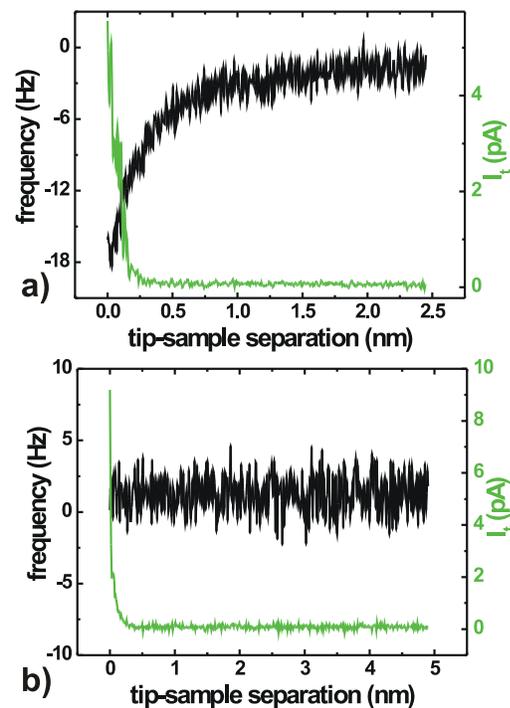


Abbildung 3.56. Abstandskurven für normale und laterale Schwingungen auf Cu(100). (a) normale Schwingung ($f_0 = 159'824$ Hz, $A \approx 40$ nm, $k_n = 28.2$ N/m, $U_{\text{Bias}} = +0.8$ V). (b) laterale Schwingung ($f_0 = 1'346'975$ Hz, $A \approx 5$ nm, $k_t = 3'200$ N/m, $U_{\text{Bias}} = +0.8$ V). (a) zeigt eine deutliche negative Frequenzverschiebung für Distanzen grösser als Tunneldistanz. In der lateralen Frequenzverschiebung in (b) wird keine Frequenzverschiebung bis zur Tunneldistanz gemessen.

definierte Grenze, so wurde das Annähern abgebrochen und die Spitze wieder zurückgezogen. Dieses Experiment wurde sowohl für die normale Schwingung wie auch für die laterale Schwingung durchgeführt. Die gemessenen Signale sind in Abbildung 3.56(a) für die Normalschwingung, respektive in 3.56(b) für die laterale Schwingung abgedruckt. Für den normalen Modus wird eine deutliche Frequenzver-

schiebung in Tunneldistanz beobachtet; im torsionalen Modus ist es möglich, bis in Tunneldistanz keine Frequenzverschiebung zu messen (siehe Abb. 3.56(b)).

Es ist mit dem torsionalen Eigenmodus des Levers auch möglich, elastische Eigenschaften des Kontaktes mit der Probe zu untersuchen [149, 150]. Dazu wird die Spitze in leichten Kontakt mit der Probe gebracht, so dass eine Situation wie in Abbildung 3.50(b) entsteht. Die Eigenfrequenz und die Güte hängen dann von der lateralen Federkonstante des Kontaktes ab, welche durch Erhöhen der Andruckkraft vergrößert wird. Drobek *et al.* [150] berichten, dass die Eigenfrequenz der Spitze im Kontakt leicht höher ist als die Torsionsfrequenz des freien Levers, während die Güte mit zunehmender lateraler Steife des Kontaktes abnimmt. Beide Beobachtungen decken sich mit meinen Ergebnissen (siehe Figur 3.55(b)).

In der Distanzkurve, in welcher die Spitze senkrecht zur Oberfläche angeregt wurde, konnte eine Dämpfung von maximal 2 pW gemessen werden. In einer Entfernung, bei der die Frequenzverschiebung positiv wird, entspricht dies etwa 80 eV pro Schwingungszyklus. Für die laterale Schwingung wird eine maximale Dämpfung von 400 pW beobachtet, wobei sich in der gezeigten Kurve in 3.55(b) bereits der Kontakt bildet. Dies entspricht etwa 2'000 eV pro Schwingungszyklus, was im Vergleich zur Normalschwingung ein sehr hoher Wert ist. Es muss jedoch daran erinnert werden, dass der Kontakt in diesem Schwingungsmodus ein Scharnier darstellt. Auf den Kontakt wirken dadurch Kräfte in der Größenordnung der rücktreibenden Kraft von $k_t A = 18 \mu\text{N}$ mit einer Frequenz von 1.3 MHz, was hohe Dissipation durch Anregen von Transversalwellen verursachen kann.

3.6.5. Torsionale Messungen an Molekülen

Wie bereits in den einleitenden Worten erwähnt, ist die Messung von lateralen Kräften bei Manipulationsexperimenten von grosser Bedeutung. Aus diesem Grund wurde ein Torsionsexperiment im Nichtkontakt-Modus auf Kupfer-Porphyrinen durchgeführt. Als metallisches Substrat diente eine Cu(100)-Probe. Die Probenpräparation ist in Abschnitt 3.5.3a zu finden, da die gleiche Probe dort auch schon für Messungen im normalen dynamischen STM-Modus benutzt wurde (Abb. 3.38). In Abbildung 3.57 ist eine Serie von Messungen der Porphyrine zu sehen; dabei zeigt die linke Spalte die Topographie, welche durch Regeln auf einen konstanten Tunnelstrom erhalten wurde. Die rechte Spalte zeigt die simultan gemessene Frequenzverschiebung. In Abb. 3.57(a) handelt es sich um Vergleichsmessungen im normalen Modus. Es ist zu erkennen, dass die Spitze nicht ideal ist: statt den erwarteten vier Di-t-butylphenyl(dtb)-Beinchen erscheinen vier eindeutige Beinchen, plus einige etwas undeutlichere Kopien der

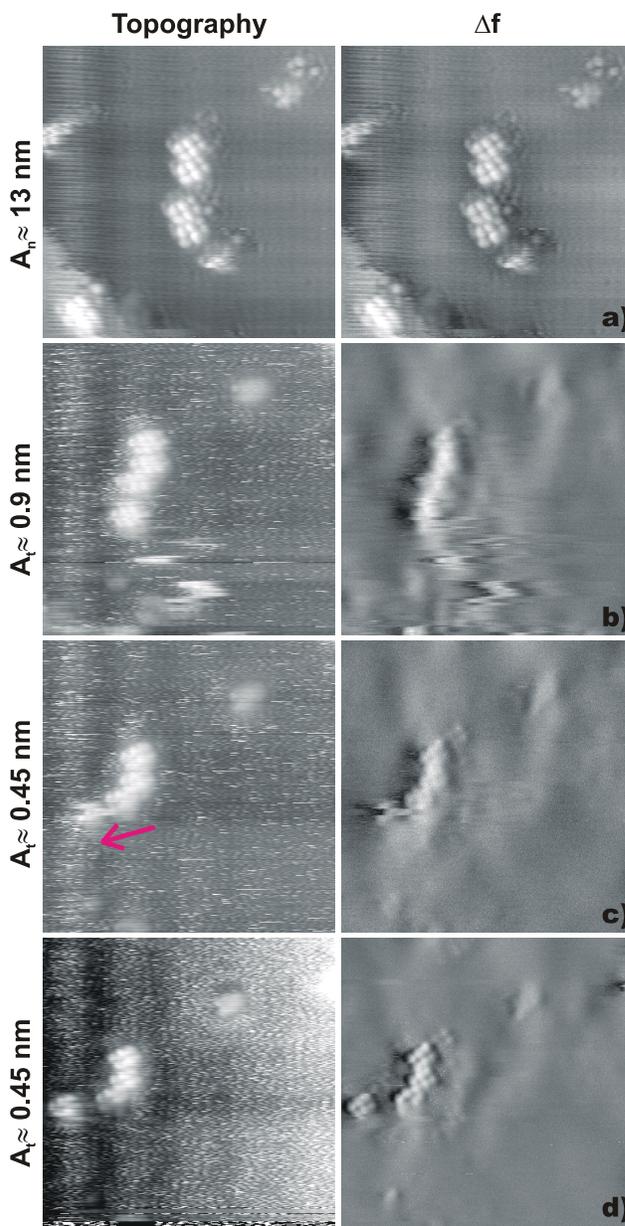


Abbildung 3.57. Torsionsmessung auf Cu-Porphyrinen. Details siehe Text. ($U_{\text{Bias}} = +1 \text{ V}$, $R = 20.4 \text{ nm}$, $f_n = 159'392 \text{ Hz}$, $f_t = 1'362'970 \text{ Hz}$, $Q_n = 20'000$, $Q_t = 20'800$)

Beinchen, welche von einer Mehrfachspitze erzeugt werden. Dennoch wurde an dieser Stelle in den Torsionsmodus gewechselt, da die vier Porphyrine ein schönes Testobjekt darstellen. So entstand gleich darauf die Messung in Abb. 3.57(b). Die vier Moleküle sind in der Topographie noch immer ziemlich gut zu sehen; wobei ihre relativen Positionen zueinander in etwa die gleichen sind wie zuvor. Im Frequenz-Signal ist ein Verhalten zu beobachten, wie es bereits bei der Schwefel-Verunreinigung auf Kupfer zu erkennen war: beidseitig des Moleküls, resp. der Verunreinigung ist ein Absinken der Resonanzfrequenz aufgrund der attraktiven Kräfte messbar. Befindet sich die Spitze näher am Molekül oder über dem Molekül, so wird eine positive Frequenzverschiebung gemessen. Die bei der Messung verwendete torsionale Amplitude von etwa 0.9 nm ist relativ gross, ist doch der Durchmesser der Moleküle etwa in der gleichen Grössenordnung. Es wird an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die Eichung der torsionalen Amplituden an Verunreinigungen stattgefunden hat. In der Abschätzung der Amplitude ist jedoch eine Ungenauigkeit von bis zu 50% vorhanden. Da die Amplitude in dieser Messung im Vergleich zum Molekül relativ gross ist, wurde in der darauffolgenden Messung (Abb. 3.57(c)), welche von oben nach unten gerastert wurde, die Amplitude in etwa halbiert: $A_t \approx 0.45$ nm. In dieser Messung scheinen die einzelnen Beinchen der Cu-Porphyrine sogar in der lateral aufgenommenen Frequenzverschiebung sichtbar zu sein. Interessant ist aber, dass das unterste der vier Moleküle seine Position seit dem letzten Bild gewechselt hat, was mit dem roten Pfeil markiert ist. Leider konnte nicht erkannt werden, zu welchem Zeitpunkt dieses Porphyrin verschoben wurde; es ist weder im vorwärts noch im rückwärts aufgenommenen Frequenz- oder Dämpfungssignal irgend ein signifikantes Merkmal zu erkennen: Zwar verschiebt sich das Molekül in x -Richtung, aber es wurde kein anomales Anwachsen der Frequenzverschiebung oder der Dämpfung beobachtet. Daraus kann geschlossen werden, dass die Kraft, welche zur Verschiebung des Moleküls geführt hat, sehr nahe bei den sonst auch gemessenen lateralen Kräften liegen muss.

Aus diesem Grunde wurde die gemessene Frequenzverschiebung beim lateralen Annähern an die Probe genauer untersucht. Der dazu benutzte Querschnitt, welcher aus dem Δf -Bild in 3.57(c) entnommen wurde, ist in Figur 3.58(a) gezeigt. Das numerische Inversionsverfahren wird zur Berechnung der Kraft benutzt. Wird die Spitze von rechts an das Molekül angenähert, so ergibt sich eine maximale attraktive Kraft von nur 0.1 nN (vgl. 3.58(b)). Der Wert der Kraft kann durch die Unsicherheit des Fehlers der Amplitudeneichung noch etwas variieren. Der Wert der Kraft, welcher über dem Molekül selbst gemessen wird, ist schwer zu interpretieren. Einerseits ist der Abstand zwischen Spitze und Molekül bei der STM-Regelung vermutlich verschieden von der Distanz, welche über dem Kupfer eingenommen wird. Andererseits ist der doppelte Wert der Schwingungsamplitude genau in der Grössenordnung der

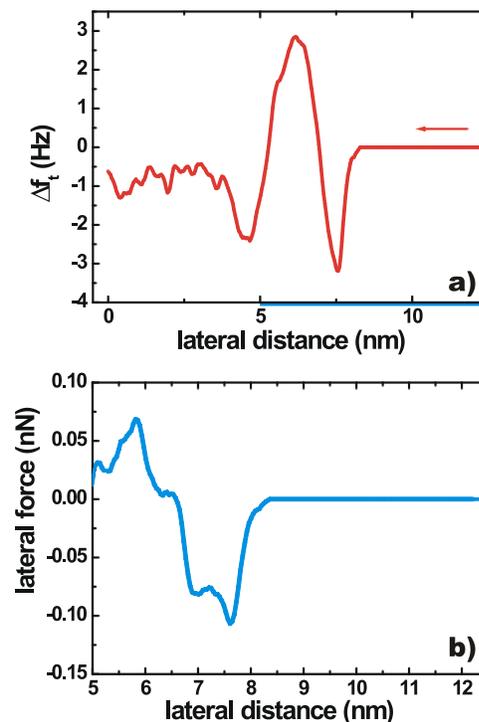


Abbildung 3.58. (a) Querschnitt durch die Frequenzverschiebung der Torsionsmessung in Abb. 3.57(c) auf Cu-Porphyrinen. (b) zeigt die Inversion der zuvor geglätteten lateralen Frequenzkurve in (a). Die beobachteten Kräfte sind dabei von der Grössenordnung, wie sie von Loppacher *et al.* [106] bei normalen Frequenz-Distanz-Kurven auf Cu-TBPP aufgenommen wurden. Die Inversion wurde vom rechten Bildrand her gestartet (siehe Pfeilrichtung). ($U_{\text{Bias}} = +1$ V, $R = 20.4$ nm, $f_n = 159'392$ Hz, $f_t = 1'362'970$ Hz, $Q_n = 20'000$, $Q_t = 20'800$)

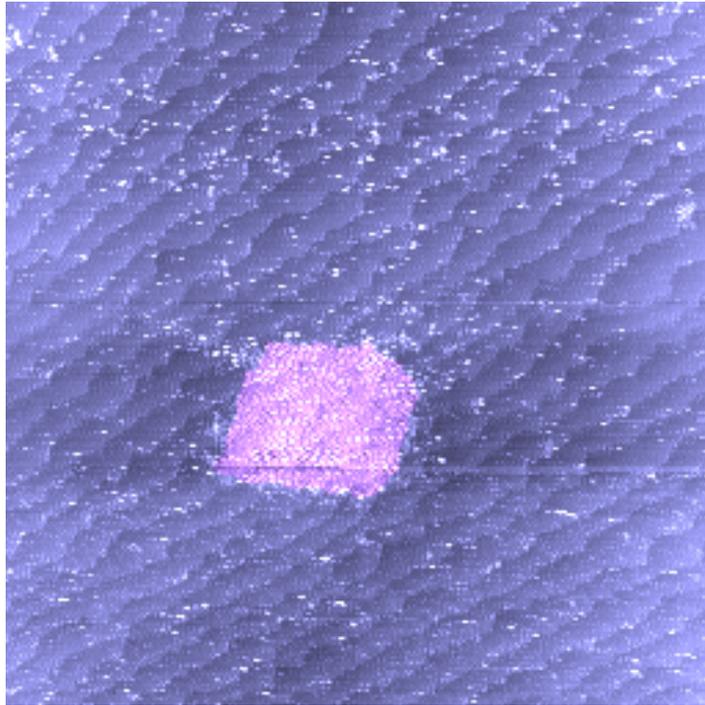
Ausdehnung des Moleküls. Es entsteht dadurch eine Situation zwischen jener an der Stufe und jener an der Verunreinigung. Die für Abbildung 3.58 berechnete Kraft zeigt über dem Molekül in entgegengesetzte Richtung im Vergleich zu vor dem Molekül. Diese Kraft ist von der Grössenordnung 0.06 nN, wobei dieser Wert noch anfälliger auf Fehler in der Amplitudeneichung ist; je nach Amplitude besitzt der Kern der Inversion eine verschieden grosse Ausbreitung und berücksichtigt verschieden viele Punkte. Erstaunlicherweise entsprechen die lateral gemessenen Werte ziemlich genau denjenigen, welche Loppacher *et al.* [106] für normale Kräfte gemessen haben, wenn die Spitze senkrecht über einem Porphyrin-Beinchen angenähert wird und die Beinchen durch repulsive Kräfte zu einem Umklappprozess angeregt werden können.

Jung *et al.* [134] berechnen in einem Modell die Kraft, welche senkrecht auf die AFM-Spitze wirkt, wenn sie ein Cu-TBPP auf Cu(100) lateral verschieben. Je nach Position des Porphyrins berechnen sie Kräfte von 0.2 bis 0.8 nN um das Molekül zu verschieben. Quantitativ lassen sich diese theoretischen Werte nicht mit meiner Messung vergleichen; so benutzen sie z.B. für das Modell einen *constant-height-*

Modus. Qualitativ lässt sich immerhin sagen, dass meine gemessenen lateralen Kräfte von 0.1 nN in der gleichen Größenordnung wie die des Modells sind.

3.6.6. Zusammenfassung

Mit diesem Experiment wurde gezeigt, dass laterale Kräfte mit dem dynamischen Kraftmikroskop durch Anregen von torsionalen Schwingungen von rechteckigen Federbalken detektiert werden können. Wird der Tunnelstrom zur Distanzregelung benutzt, so können attraktive und repulsive laterale Kräfte an einer Stufe sowie an einer Verunreinigung und an Cu-Porphyrinen quantitativ gemessen werden. Laterale Kräfte spielen eine wichtige Rolle in Manipulationsexperimenten auf molekularer Skala [134]. Das Experiment zeigt, dass die benutzte Technik sensitiv genug ist, um Kräfte, welche für die Manipulation von Adsorbaten auf der Oberfläche nötig sind, detektieren zu können. Neben der Messung von lateralen Kräften ist es auch möglich, die Bildung des Kontakts zwischen Spitze und Probe zu untersuchen: Wird die lateral oszillierende Spitze an die Probe angenähert, so geht die torsionale Bewegung des nahezu freien Cantilevers (vgl. Fig. 3.50(a)) in einen anderen Schwingungsmodus über. In diesem agiert der Kontaktpunkt zwischen Spitze und Probe als Scharnier (vgl. Abb. 3.50(b)). Bei Kontakt-Bildung wurde in meinen Messungen ein starker Anstieg der Dissipation und der torsionalen Eigenfrequenz festgestellt, welche mit anderen Messungen konsistent ist, in welchen die Spitze in sanftem Kontakt mit der Probe lateral schwingt.



Zusammenfassung und Ausblick

*Ich denke niemals an die Zukunft. Sie kommt früh genug.
A. Einstein*

4.1. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit verschiedenen Aspekten der Nichtkontakt-Rasterkraftmikroskopie.

Im ersten Teil werden methodische Probleme des Kraftmikroskops untersucht. Die gemessenen Signale, die Frequenzverschiebung der Cantileverschwingung und deren Dämpfung in der Nähe der Probe, werden in Zusammenhang mit den physikalisch interessanten Grössen, der konservativen sowie der dissipativen Kraft zwischen Spitze und Probe, gebracht. Die Ausdrücke für die konservativen Kräfte, sowie die Frequenzverschiebung der Cantileverschwingung aufgrund dieser Kräfte und werden im Theorieteil in Kapitel 2.3 detailliert hergeleitet. Dabei wird ein spezielles Augenmerk auf die dabei benutzten Approximationen gerichtet.

Das dritte Kapitel beschäftigt sich mit den durchgeführten Experimenten. Im ersten Abschnitt 3.1 werden die verschiedenen Inversionsansätze systematisiert. Unter **Inversionsmethoden** werden Techniken verstanden, mit welchen aus der gemessenen Frequenzverschiebung die zwischen Spitze und Probe wirkende Kraft bestimmt werden kann. Die verschiedenen Inversionsmethoden werden anhand von gemessenen Frequenz-Distanz-Kurven miteinander verglichen. Es zeigt sich, dass die verschiedenen Methoden *vergleichbare Resultate mit einer Abweichung von $\pm 20\%$* ergeben. Sie unterscheiden sich jedoch stark in den Voraussetzungen und im Aufwand bei der Anwendung. Jede Methode besitzt auch ihre spezifischen Probleme. Diese Unterschiede werden in Abschnitt 3.1.1 detailliert untersucht. Das von Guggisberg *et al.* [37] eingeführte Separationsverfahren ermöglicht einerseits detaillierte Aussagen über die verschiedenen beteiligten Kräfte. Andererseits müssen dabei viele Annahmen über die involvierten Kräfte, die Spitzengeometrie und den Spitzen-Proben-Abstand gemacht werden, was die Anwendung dieser Methode unmöglich machen kann. Zudem ist diese Methode sehr rechenintensiv.

Das von Dürig [58] vorgestellte iterative Inversionsverfahren, welches zur Berechnung der Kraft einen approximierten Operator benutzt, ist anfällig auf das in der Messung vorhandene Rauschen. Deshalb müssen die Messdaten vor der Inversion geglättet werden.

Das in dieser Arbeit in Abschnitt 2.7.3 eingeführte numerische Inversionsverfahren, welches eine Erweiterung und Vereinfachung der Methode von Giessibl [70] darstellt, scheint für normale Anwendungen am geeignetsten. Es müssen kaum Annahmen über die Kraft gemacht werden, und die Inversion ist sehr schnell durchgeführt. Deshalb findet diese Methode auch im letzten Kapitel, welches sich mit Kräften parallel zur Probenoberfläche beschäftigt, ihre Anwendung.

Um zusätzliche Informationen über die Dynamik der Cantileverschwingung zu erhalten, behandelt Kapitel 3.2 sogenannte **Phasenvariationsexperimente**. Diese Experimente stellen eine Alternative zum Aufnehmen von Resonanzkurven dar, bei welchen die Frequenz variiert wird. Im Phasenvariationsexperiment wird die Phase zwischen Anregung und Cantileverschwingung variiert, während die Amplitude konstant gehalten wird und die Frequenzverschiebung Δf und das Anregungssignal A_{exc} aufgezeichnet werden. Phasenvariationsexperimente besitzen einige Vorteile gegenüber dem Variieren der Anregungsfrequenz: der Abstand zur Probenoberfläche ist konstant und es zeigen sich keine Bifurkationsmuster, so dass die analytischen Gleichungen eindeutig definiert sind und einfacher erscheinen. Das Phasenvariationsexperiment kann viel schneller als das Aufnehmen von Resonanzkurven durchgeführt werden, in welchen der hohe Q -Wert des Cantilevers im Vakuum zu einer langsamen Amplitudenantwort führt.

In Abschnitt 3.2.2 wird gezeigt, dass die gemessenen $\Delta f(\varphi)$ - und $A_{exc}(\varphi)$ sehr gut mit den theoretischen Gleichungen aus Abschnitt 2.4.4 übereinstimmen. Das gemessene Absinken der effektiven Güte Q ist, wie in der Theorie vorhergesagt, tatsächlich umgekehrt proportional zum Anstieg der Anregungsamplitude A_{exc} beim Annähern an die Probe. Wird die Phase zwischen Anregung und Cantileverschwingung auf $\varphi = -90^\circ$ gehalten, genügt es A_{exc} aufzuzeichnen, um die gesamte Information über die dissipative Wechselwirkung zu erhalten. Das Phasenvariationsexperiment zeigt auch, dass die Resonanzbedingung $\varphi = -90^\circ$ unabhängig vom Abstand zwischen Spitze und Probe ist, obwohl sich die Resonanzfrequenz ändert. Der gemessene Anstieg der Dissipation beim Annähern an die Probe wird mit zwei Modellen verglichen. Im ersten Modell führen van der Waal's-Kräfte zu viskoelastischen Deformationen (nach Boisgard *et al.* [56]) und ein zweites Modell berücksichtigt Joule'sche Dissipation (Herleitung in Abschnitt 2.6.2). Die Messung in Abschnitt 3.2.3 mit einer relativ flachen Spitze auf einer Kupferprobe zeigt, dass Joule'sche Dissipation bei nicht-kompensiertem Kontaktpotential ein wichtiger Dissipationskanal für grosse Distanzen ist. Die beobachtete Distanzabhängigkeit ist dabei in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Modell.

Da die Dissipation sehr stark von der Geometrie der Spitze sowie vom Spitzenmaterial abhängt, wäre es in Zukunft sehr sinnvoll, die Form der Spitze mit anderen Mitteln zu untersuchen (z.B. Feld-Ionen-Mikroskopie). Dies würde eine bessere Analyse der gemessenen Dissipation ermöglichen. Zudem wäre es nützlich, das Modell der viskoelastischen Dissipation auf kurzreichweitige Kräfte zu erweitern. Kurzreichweitige Kräfte dominieren die vdW-Kräfte in dem Distanzbereich, in welchem sich die starken Dissipationskontraste typischerweise zeigen. Diese zwei Vorschläge können helfen, die beobachteten Dämpfungseffekte besser zu verstehen und das Dämpfungssignal zu quantifizieren.

Schliesslich wird ein neuer Nichtkontakt-Messmodus eingeführt, bei welchem das Spitzenende parallel zur Probenoberfläche schwingt. Diese Bewegung wird erreicht, indem der Cantilever zu einer **torsionalen Schwingung** angeregt wird (vgl. Abschnitt 3.6). In den gezeigten Experimenten wurde die Distanz dabei auf einen konstanten, über die Schwingung gemittelten Tunnelstrom geregelt. Dieser Messmodus zeigt eine grosse Sensitivität gegenüber lateralen Kräften. So können *laterale Kräfte in diesem ersten Nichtkontakt-Messmodus mit einer pN-Auflösung* detektiert werden. Es werden parallel zur Oberfläche liegende Kräfte an einer Stufe, an Verunreinigungen und an Porphyrin-Molekülen ausgemessen und mit Hilfe der numerischen Inversionsmethode in eine Kraft umgerechnet.

Die bisher mit dem torsionalen Messmodus gewonnenen Erkenntnisse beschränken sich auf konservative laterale Kräfte. In Zukunft wäre es deshalb sehr interessant, eine Messung mit diesem torsionalen Modus auf einer heterogenen Oberfläche durchzuführen und den lateralen Dissipationskontrast zu quantifizieren („*Non-contact friction*“). Es wird eine Messung auf Si(100) vorgeschlagen. Bei der Si(100)-(2 × 1)-Oberflächen-Rekonstruktion binden sich jeweils zwei Atome zu einem Paar, dem sogenannten „Dimer“. Dabei sind die Dimer-Reihen von benachbarten Monolagen um 90° rotiert. Es wäre interessant, ob mit dem lateralen Nichtkontakt-Messmodus ein Kontrast im Dämpfungssignal zu beobachten ist, welcher aufgrund von verschieden starker Joule'schen Dissipation entstehen könnte. Ein allererstes Experiment, welches im Anschluss an das laterale Experiment mit den Cu-Porphyrinen stattfand, konnte diese Frage nicht beantworten. Es hat sich herausgestellt, dass sich vom vorherigen Experiment viele Cu-Porphyrine an der Spitze angesammelt haben, welche sich auf dem reaktiven Si(100) abgelagerten. Der gemessene Kontrast war dabei durch die Porphyrin-Moleküle dominiert. (Die Topographie einer Messung ist auf dem Titelblatt der Zusammenfassung dargestellt. Dabei stellt die in der Mitte des Bildes erscheinende Insel die Ablagerung von Porphyrinen des vorhergehenden Scanbereichs dar.)

Ein zweiter Teil beinhaltet Messungen auf einem **Alkali-Halogenid-Mischkristall** ($\text{KBr}_{0.4}\text{Cl}_{0.6}$) mit atomarer Auflösung. Das Experiment in Abschnitt 3.4 zeigt eine *chemische Sensitivität* des Kraftmikroskops gegenüber den zwei verschiedenen Anionen Br und Cl. Dieser Kontrast zwischen Br-Cl ist auch im Dämpfungssignal deutlich zu erkennen. Um die beobachteten Resultate besser zu verstehen, wurde die Anordnung mit dem Simulationsprogramm SciFi in Abschnitt 3.4.2c modelliert. Die etwas längere Bindung von KBr als KCl kann sowohl die Unregelmässigkeiten in der Topographie als auch in der Dissipation erklären.

Kapitel 3.5 handelt von **organischen Molekülen**, welche auf Isolatoren aufgedampft werden. Es zeigt sich ein deutlicher qualitativer Unterschied zwischen AFM- und

STM-Messungen von organischen Molekülen auf Metallen. Zusätzlich adsorbieren die Moleküle auf den Isolatoren nicht wie auf den Metallen zu geordneten Strukturen. Statt dessen scheinen sich Perylene und Kupfer-Porphyrine zu kleinen Clustern an den Stufenkanten der Isolatoren zu versammeln. Die Wechselwirkung zwischen Molekül und Substrat ist für eine geordnete Adsorption zu gering. Nach der Diskussion und Analyse der ersten Resultate in Abschnitt 3.5.5 wird eine neue Molekül-Substrat-Kombination vorgeschlagen: Sub-Phthalocyanine auf strukturiertem KBr(100). Beim Sub-Phthalocyanin handelt es sich um ein polares Molekül, welches am einen Ende ein negativ geladenes Chlor-Atom aufweist. Das KBr-Substrat wird vor dem Aufdampfen der Moleküle mit Elektronen bestrahlt, wodurch sich nanometergrosse Löcher mit einer Monolage Tiefe bilden [127]. Die so erzeugten Stufenkanten und Ecken verursachen ein elektrostatisches Feld, welches mit dem polaren Molekül interagiert. Mit dieser Kombination gelingt es schliesslich, einen geordneten Film im Innern der KBr-Löcher mit molekularer Auflösung zu beobachten (siehe Abschnitt 3.5.6).

Mit den Ergebnissen dieser Arbeit etabliert sich das Nichtkontakt-Kraftmikroskop als Werkzeug, deren nächstes Ziel die Produktion und Charakterisierung von molekularen Nano-Drähten auf Isolatoren sein sollte.

Literaturverzeichnis

1. G. Binnig und H. Rohrer. Scanning tunneling microscopy. *Helv. Phys. Acta*, **55**: (1982) 726–735.
2. G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel. 7×7 reconstruction on si(111) resolved in real space. *Phys. Rev. Lett.*, **50**(2): (1983) 120–123.
3. G. Binnig und H. Rohrer. Scanning tunneling microscopy - from birth to adolescence. *Rev. Mod. Phys.*, **59**: (1987) 615–625.
4. J. Winterlin, J. Wiechers, H. Brune, T. Gritsch, H. Höfer und R. Behm. Atomic Resolution of Close-Packed Metal Surfaces by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, **62**: (1989) 59.
5. F. Giessibl. Advances in atomic force microscopy. *Rev. Mod. Phys.*, **75**(3): (2003) 949–983.
6. G. Binnig. Atomic force microscope and method for imaging surfaces with atomic resolution. *US Patent*. No. 4,724,318.
7. G. Binnig, C. Quate und C. Gerber. Atomic force microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, **56**(9): (1986) 930–933.
8. G. Binnig, C. Gerber, E. Stoll, T. Albrecht und C. Quate. Atomic resolution with atomic force microscopy. *Europhys. Lett.*, **3**(12): (1987) 1281–1286.
9. F. Ohnesorge und G. Binnig. True atomic resolution by atomic force microscopy through repulsive and attractive forces. *Science*, **260**: (1993) 1451–1456.
10. F. Giessibl und G. Binnig. Investigation of the (001) cleavage plane of potassium bromide with an atomic force microscope at 4.2 k in ultra-high vacuum. *Ultramicroscopy*, **42-44**(1): (1992) 281–289.
11. T. Albrecht, P. Grütter, D. Horne und D. Rugar. Frequency modulation detection using high-q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity. *J. Appl. Phys.*, **69**: (1991) 668.
12. F. Giessibl. Atomic resolution of silicon(111) 7×7 by atomic force microscopy through repulsive and attractive forces. *Science*, **267**(68): (1995) 1451–1455.
13. G. Binnig und H. Rohrer. In touch with atoms. *Rev. Mod. Phys.*, **71**(2): (1999) 324–330.
14. O. Pfeiffer. *Untersuchungen höherer Cantilever-Eigenschwingungen beim dynamischen AFM*. Universität Basel, 1999.
15. S. Rast. *Sensoren mit geringer Dissipation zur Messung kleiner Kräfte*. Universität Basel, 1999.
16. E. Meyer, H. Heinzelmann, H. Rudin und H.-J. Güntherodt. Atomic resolution on lif(001) by atomic force microscopy. *Z. Phys. B - Condensed Matter*, **79**: (1990) 3–4.
17. G. Meyer und N. Amer. Optical-beam-deflection atomic force microscopy: the nacl(100) surface. *Appl. Phys. Lett.*, **56**: (1990) 2100–2101.
18. F. Giessibl und G. Binnig. True atomic resolution on kbr with a low-temperature atomic force microscope in ultrahigh vacuum. *Ultramicroscopy*, **42-44**: (1992) 281–286.
19. J. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, London, 1985.
20. L. Howald, R. Lüthi, E. Meyer, P. Güthner und H.-J. Güntherodt. Scanning Force Microscopy on the Si(111) 7×7 Surface Reconstruction. *Z. Phys. B*, **93**: (1994) 267.
21. L. Howald, R. Lüthi, E. Meyer und H.-J. Güntherodt. Atomic-Force Microscopy on the Si(111) 7×7 Surface. *Phys. Rev. B*, **51**: (1995) 5484.
22. K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi und M. Takahashi. Structure analysis of si(111) 7×7 reconstructed surface by transmission electron diffraction. *Surface Science*, **164**: (1985) 367.
23. F. Giessibl, H. Bielefeldt, S. Hembacher und J. Mannhart. Calculation of the optimal imaging parameters for frequency modulation atomic force microscopy. *Appl. Surf. Sci.*, **140**: (1999) 352–357.
24. Y. Martin, C. Williams und H. Wickramasinghe. Atomic force microscope-force mapping and profiling on a sub 100-Å scale. *J. Appl. Phys.*, **61**(10): (1987) 4723–4729.
25. Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller und V. Elings. Fractured polymer silica fiber surface studied by tapping mode atomic-force microscopy. *Surface Science*, **290**: (1993) L688.
26. G. McClelland, R. Erlandsson und S. Chiang. *Atomic force microscopy: general principles and a new implementation*, in *Review Progress in Quantitative Non-Destructive Evaluation*, edited by D.O. Thompson and D.E. Chimenti, Band 6B, Seite 1307. Plenum, New York, 1987.
27. L. Howald, E. Meyer, R. Lüthi, H. Haefke, R. Overney, H. Rudin und H.-J. Güntherodt. Multifunctional force microscope for facile operation in ultrahigh vacuum. *Appl. Phys. Lett.*, **63**: (1993) 117.

28. L. Howald. *Raster-Kraftmikroskopie an Silizium und Ionenkristallen im Ultrahochvakuum*. Dissertation, Universität Basel, 1994.
29. L. Howald, H. Rudin und H. Güntherodt. Piezoelectric inertial stepping motor with spherical rotor. *Rev. Sci. Instr.*, **63**: (1992) 3909.
30. U. Dürig, O. Züger und A. Stalder. Interaction force detection in scanning probe microscopy: Methods and applications. *J. Appl. Phys.*, **72**(5): (1992) 1778.
31. C. Loppacher. *Nichtkontakt-Rasterkraftmikroskopie mit digitalem Phasenreglerkreis*. Dissertation, Universität Basel, 2000.
32. C. Loppacher. *Entwicklung einer Digitalelektronik für die Nichtkontakt-Raster-Kraftmikroskopie basierend auf PLL-Technik*. Diplomarbeit, Universität Basel, 1995.
33. P. Grütter. Forces, currents and contacts. *Vortrag an der Universität Basel am 6. Mai 2004*.
34. S. Hudlet, M. Saint-Jean, C. Guthmann und J. Berger. Evaluation of the capacitive force between an atomic force microscopy tip and a metallic surface. *Eur. Phys. J. B*, **2**(1): (1998) 5.
35. B. Law und F. Rieutord. Electrostatic forces in atomic force microscopy. *Phys. Rev. B*, **66**: (2002) 035 402.
36. R. Bennewitz. *Kraftmikroskopie an CaF₂(111): Charakterisierung der reinen und der elektronenstrahlmodifizierten Oberfläche*. Verlag Dr. Köster, Wissenschaftliche Schriftenreihe Physik Band 59 (ISBN 3-89574-274-3), Berlin, 1997.
37. M. Guggisberg, M. Bammerlin, C. Loppacher, O. Pfeiffer, A. Abdurixit, V. Barwich, R. Bennewitz, A. Baratoff, E. Meyer und H.-J. Güntherodt. Separation of interactions by non-contact force microscopy. *Phys. Rev. B*, **61**: (2000) 11 151.
38. F. Giessibl. Theory for an electrostatic imaging mechanism allowing atomic resolution of ionic crystals by atomic force microscopy. *Phys. Rev. B*, **45**(23): (1992) 13 815–13 818.
39. F. Giessibl. Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy. *Phys. Rev. B*, **56**(24): (1997) 16010–16015.
40. H. Casimir und D. Polder. The influence of retradiation on the london-vanderwaals forces. *Phys. Rev.*, **73**: (1948) 360–372.
41. M. S. Jean, S. Hudlet, C. Guthmann und J. Berger. Van der waals and capacitive forces in atomic force microscopes. *J. Appl. Phys.*, **86**(9): (1999) 5245.
42. U. Mohideen und A. Roy. Precision measurement of the casimir force from 0.1 to 0.9 μm . *Phys. Rev. Lett.*, **81**(21): (1998) 4549–52.
43. N. W. Ashcroft und N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Harcourt Brace College Publishers, 1976.
44. O. Pfeiffer, E. Gnecco, A. Socoliuc, R. Bennewitz und E. Meyer. *Energy Dissipation in Noncontact Atomic Force Microscopy*, Seiten 654–656. Springer-Verlag, Heidelberg, 2004.
45. M. Bammerlin, R. Lüthi, E. Meyer, A. Baratoff, J. Lü, M. Guggisberg, C. Gerber, L. Howald und H.-J. Güntherodt. True Atomic Resolution on the Surface of an Insulator via Ultrahigh Vacuum Dynamic Force Microscopy. *Probe Microscopy*, **1**: (1997) 3.
46. H. Hug und A. Baratoff. *Measurement of Dissipation Induced by Tip Sample Interactions*, Seiten 395–432. NanoScience And Technology. Springer, Berlin, 2002.
47. C. Loppacher, R. Bennewitz, O. Pfeiffer, M. Guggisberg, M. Bammerlin, S. Schär, V. Barwich, A. Baratoff und E. Meyer. Experimental Aspects of Dissipation Force Microscopy. *Phys. Rev. B*, **62**: (2000) 13 674.
48. J. Aimé, R. Boisgard, L. Nony und G. Couturier. Nonlinear Dynamic Behavior of an Oscillating Tip-Microlever System and Contrast at the Atomic Scale. *Phys. Rev. Lett.*, **82**(17): (1999) 3388.
49. M. Gauthier und M. Tsukada. Damping mechanism in dynamic force microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, **85**(25): (2000) 5348.
50. R. Erlandsson und L. Olsson. Force interaction in low-amplitude ac-mode atomic force microscopy: cantilever simulations and comparison with data from si(111)7 \times 7. *Appl. Phys. A*, **66**: (1998) S879.
51. M. Gauthier und M. Tsukada. Theory of noncontact dissipation force microscopy. *Phys. Rev. B*, **60**(16): (1999) 11 716.
52. L. Kantorovich, A. Foster, A. Shluger und A. Stoneham. Role of image forces in non-contact scanning force microscope images of ionic surfaces. *Surface Science*, **445**: (2000) 283.
53. L. Kantorovich. Stochastic friction force mechanism of energy dissipation in noncontact atomic force microscopy. *Phys. Rev. B*, **64**: (2001) 245 409.

54. J. Aimé, R. Boisgard, L. Nony und G. Couturier. Influence of noncontact dissipation in the tapping mode: Attempt to extract quantitative information on the surface properties with the local force probe method. *J. Chem. Phys.*, **114**(11): (2001) 4945–4954.
55. R. Boisgard, J. Aimé und G. Couturier. Surface mechanical instabilities and dissipation under the action of an oscillating tip. *Surface Science*, **511**: (2002) 171–182.
56. R. Boisgard, J. Aimé und G. Couturier. Analysis of mechanisms inducing damping in dynamic force microscopy: surface viscoelastic behavior and stochastic resonance process. *Appl. Surf. Sci.*, **188**: (2002) 363–371.
57. A. Livshits und A. Shluger. Model of noncontact scanning force microscopy on ionic surfaces. *Phys. Rev. B*, **59**(3): (1999) 2436.
58. U. Dürig. Extracting interaction forces and complementary observables in dynamic probe microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, **76**(9): (2000) 1203.
59. S. Morita, R. Wiesendanger und E. Meyer. *Noncontact Atomic Force Microscopy*. NanoScience And Technology. Springer, Berlin, Germany, 2002.
60. I. Bronstein, K. Semendjajew, G. Musiol und H. Mühlig. *Taschenbuch der Mathematik*. Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt/Main, 1999.
61. M. Abramowitz und I. Stegun. *Handbook of Mathematical Functions*. (Dover Publications, New York), 1970.
62. F. Giessibl und H. Bielefeldt. Physical interpretation of frequency-modulation atomic force microscopy. *Phys. Rev. B*, **61**(15): (2000) 9968.
63. H. Hölscher, B. Gotsmann, W. Allers, U. Schwarz, H. Fuchs und R. Wiesendanger. Measurement of conservative and dissipative tip-sample interaction forces with a dynamic force microscope using the frequency modulation technique. *Phys. Rev. B*, **64**: (2001) 075 402.
64. U. Dürig. Conservative and dissipative interactions in dynamic force microscopy. *Surf. Interface Anal.*, **27**(5-6): (1999) 467.
65. W. Denk und D. Pohl. Local electrical dissipation imaged by scanning force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, **59**(17): (1991) 2171–2173.
66. O. Pfeiffer. *Kraft-Distanz-Kurven und die Bestimmung der Spitzenform beim dynamischen AFM*. Universität Basel, 1998.
67. M. Guggisberg. *Lokale Messung von atomaren Kräften*. Dissertation, Universität Basel, 2000.
68. U. Dürig. Relations between interaction force and frequency shift in large-amplitude dynamic force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, **75**(3): (1999) 433.
69. U. Dürig. Interaction sensing in dynamic force microscopy. *New J. Phys.*, **2**(5): (2000) 1–12.
70. F. Giessibl. A direct method to calculate tip-sample forces from frequency shifts in frequency-modulation atomic force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, **78**(1): (2001) 123.
71. H. Stöcker. *Taschenbuch mathematischer Formeln und moderner Verfahren*. Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt/Main, 1993.
72. W. Press, S. Teukolsky, W. Vetterling und B. Flannery. *Numerical Recipes in C: The art of scientific computing*. Cambridge University Press, 1992.
73. A. B. P. Gleyzes, P.K. Kuo. Bistable behavior of a vibrating tip near a solid-surface. *Appl. Phys. Lett.*, **58**(25): (1991) 2989–2991.
74. J. Polesel-Mariss, A. Piednoir, T. Zambelli, X. Bouju und S. Gauthier. Experimental investigation of resonance curves in dynamic force microscopy. *Nanotechnology*, **14**: (2003) 1036–1042.
75. L. Nony, R. Boisgard und J. Aime. *J. Chem. Phys.*, **111**: (1999) 1615.
76. J. Polesel-Mariss, A. Piednoir, T. Zambelli, X. Bouju und S. Gauthier. An experimental investigation of resonance curves on metallic surfaces in dynamic force microscopy: the influence of frozen versus mobile charges. *Nanotechnology*, **15**(2): (2004) 24–29.
77. C. Loppacher, M. Bammerlin, M. Guggisberg, F. Battiston, R. Bennewitz, S. Rast, A. Baratoff, E. Meyer und H.-J. Güntherodt. Phase Variation Experiments in Non-Contact Dynamic Force Microscopy Using Phase Locked Loop Techniques. *Appl. Surf. Sci.*, **140**: (1999) 287–292.
78. C. Loppacher, M. Bammerlin, M. Guggisberg, S. Schär, R. Bennewitz, A. Baratoff, E. Meyer und H.-J. Güntherodt. Dynamic force microscopy of copper surfaces- Atomic resolution and distance dependence of tip-sample interaction and tunneling current. *Phys. Rev. B*, **62**: (2000) 16 944.
79. B. Stipe, H. Mamin, T. Stowe, T. Kenny und D. Rugar. Noncontact friction and force fluctuations between closely spaced bodies. *Phys. Rev. Lett.*, **87**(9): (2001) 096 801.

80. M. Gauthier, R. Perez, T. Arai, M. Tomitori und M. Tsukada. Interplay between nonlinearity, scan speed, damping, and electronics in frequency modulation atomic-force microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, **89**(14): (2002) 146 104.
81. G. Couturier, R. Boisgard, L. Nony und J. Aime. Non-contact atomic force microscopy: Stability criterion and dynamical responses of the shift of frequency and damping signal. *Rev. Sci. Instr.*, **5**: (2003) 2726–2734.
82. R. Bennewitz, V. Barwich, M. Bammerlin, M. Guggisberg, C. Loppacher, A. Baratoff, E. Meyer und H.-J. Güntherodt. Ultrathin films of NaCl on Cu(111): a LEED and dynamic force microscopy study. *Surface Science*, **438**: (1999) 289.
83. R. Bennewitz, M. Bammerlin, M. Guggisberg, C. Loppacher, A. Baratoff, E. Meyer und H.-J. Güntherodt. Aspects of Dynamic Force Microscopy on NaCl/Cu(111): Resolution, Tip-Sample Interactions and Cantilever Oscillation Characteristics. *Surf. Interface Anal.*, **27**: (1999) 462.
84. R. Bennewitz, O. Pfeiffer, S. Schär, V. Barwich und E. Meyer. Atomic corrugation in nc-AFM of alkali halides. *Appl. Surf. Sci.*, **188**: (2002) 232.
85. R. Bennewitz, S. Schaer, E. Gnecco, O. Pfeiffer, M. Bammerlin und E. Meyer. Atomic structure of alkali halide surfaces. *Appl. Phys. A*, **78**: (2004) 837.
86. R. Bennewitz, A. Foster, L. Kantorovich, M. Bammerlin, C. Loppacher, S. Schär, M. Guggisberg, E. Meyer, H.-J. Güntherodt und A. Shluger. Atomically Resolved Steps and Kinks on NaCl islands on Cu(111): Experiment and Theory. *Phys. Rev. B*, **62**: (2000) 2074.
87. V. Barwich, M. Bammerlin, A. Baratoff, R. Bennewitz, M. Guggisberg, C. Loppacher, O. Pfeiffer, E. Meyer, H.-J. Güntherodt, J. Salvétat, J. Bonard und L. Forro. Carbon nanotubes as tips in non-contact SFM. *Appl. Surf. Sci.*, **157**: (2000) 269.
88. H. Lüth. *Solid surfaces, Interfaces and Thin Films*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, NY, Barcelona, Hong Kong, London, Milan, Paris, Tokyo, 2001.
89. M. Kiguchi, K. Saiki und A. Koma. Dynamic and static disorder of alkali halide solid solutions studied by temperature-dependent extended x-ray-absorption fine structure. *J. Phys. Soc. Japan*, **71**(4): (2001) 1076–1082.
90. M. Sangster, U. Schröder und R. Atwood. Interionic potentials for alkali halides. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **11**: (1978) 1523–1540.
91. P. Luova und P. Tuominen. Changes in composition of initially equimolar kcl-kbr solid solutions due to different degrees of vaporization from melt. *Suomen Kemistilehti B*, **37**(11): (1964) 207.
92. P. Luova, Y. Engberg und L. Haikonen. *Suomen Kemistilehti B*, **35**: (1962) 86–88.
93. Landolt-Börnstein. *Landolt-Börnstein: Band III Condensed Matter*. Springer-Verlag Heidelberg, 1974.
94. T. R. I. of Great Britain. Database of published interatomic parameters. <http://www.ri.ac.uk/Potentials/>.
95. U. Tinivella, M. Peressi und A. Baldereschi. Random pseudobinary ionic alloys: lattice energy and structural properties. *J. Phys.: Condens. Matter*, **9**(50): (1997) 11 141.
96. S. Mohanlal und D. Padiyan. X-ray studies on quaternary system rb(x)k(1-x)br(y)cl(1-y). *Cryst. Res. Technol.*, **38**(6): (2003) 494–498.
97. V. Langlais, R. Schlittler, H. Tang, A. Gourdon, C. Joachim und J. Gimzewski. Spatially resolved tunneling along a molecular wire. *Phys. Rev. Lett.*, **83**: (1999) 2809.
98. M. de Wild, S. Berner, H. Suzuki, H. Yanagi, D. Schlettwein, S. Ivan, A. Baratoff, H.-J. Güntherodt und T. Jung. A novel route to molecular self-assembly: Self-intermixed monolayer phases. *Chem. Phys. Chem.*, **3**(10): (2002) 825.
99. F. Rosei, M. Schunack, P. Jiang, A. Gourdon, E. Laegsgard, I. Stensgaard, C. Joachim und F. Besenbacher. Organic molecules acting as templates on metal surfaces. *Science*, **296**: (2002) 328.
100. C. Joachim, J. Gimzewski und A. Aviram. Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices. *Nature*, **408**: (2000) 541.
101. H. Rauscher, T. Jung, J.-L. Lin, A. Kirakosian, F. Himpsel, U. Rohr und K. Müllen. One-dimensional confinement of organic molecules via selective adsorption on caf_1 versus caf_2 . *Chem. Phys. Lett.*, **303**: (1999) 363.
102. S. Schintke, S. Messerli, M. Pivetta, F. Patthey, L. Li-biouille, M. Stengel, A. D. Vita und W.-D. Schneider. Insulator at the ultrathin limit: Mgo on ag(001).
103. S. Kitamura und H. Iwatsuki. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**: (1995) L145.
104. S. Orisaka, T. Minobe, T. Uchihashi, Y. Sugawara und S. Morita. The atomic resolution imaging of metallic ag(111) surface by noncontact atomic force micros-

- cope. *Appl. Surf. Sci.*, **140**: (1999) 243.
105. C. Loppacher, M. Bammerlin, M. Guggisberg, E. M. H.-J. Güntherodt, R. Lüthi, R. Schlittler und J. Gimzewski. forces with submolecular resolution between the probing tip and cu-tbpp molecules on cu(100) by a combined afm/stm". *Appl. Phys. A*, **72**: (2001) S105.
106. C. Loppacher, M. Guggisberg, O. Pfeiffer, E. Meyer, M. Bammerlin, R. Lüthi, R. Schlittler, J. Gimzewski, H. Tang und C. Joachim. "direct determination of the energy required to operate a single molecule switch". *Phys. Rev. Lett.*, **90**: (2003) 066 107.
107. H. Yamada. *Organic Molecular Films*, Seite 193. NanoSciene and technology. Springer, Heidelberg, 2002.
108. H. Onishi, A. Sasahara, H. Uetsuka und T. Ishibashi. Molecule-dependent topography determined by noncontact atomic force microscopy: Carboxylates on tio/sub 2/(110). *Appl. Surf. Sci.*, **188**(3-4): (2002) 257.
109. L. Nony, R. Bennewitz, O. Pfeiffer, E. Gneco, A. Baratoff, E. Meyer, T. Eguchi, A. Gourdon und C. Joachim. Cu-tbpp and ptcda molecules on insulating surfaces studied by ultra-high-vacuum non-contact afm. *Nanotechnology*, **15**: (2004) 91–96.
110. L. Nony, E. Gneco, A. Baratoff, A. Alkauskas, R. Bennewitz, O. Pfeiffer, S. Maier, A. Wetzel, E. Meyer, T. Eguchi und C. Gerber. Trapping molecules in nanometer-sized containers on an insulator. *to be published*.
111. Z. Liu, A. A. Yasseri, J. S. Lindsey und D. F. Bocian. Molecular Memories That Survive Silicon Device Processing and Real-World Operation. *Science*, **302**(5650): (2003) 1543–1545.
112. C. Fumelli, A. Marconi, S. Salvioli, E. Straface, W. Malorni, A. M. Offidani, R. Pellicciari, G. Schettini, A. Giannetti, D. Monti, C. Franceschi und C. Pincelli. Carboxyfullerenes Protect Human Keratinocytes from Ultraviolet-B-Induced Apoptosis. *J Invest Dermatol*, **115**(5): (2000) 835–841.
113. N. Tsao, T.-Y. Luh, C.-K. Chou, T.-Y. Chang, J.-J. Wu, C.-C. Liu und H.-Y. Lei. In vitro action of carboxyfullerene. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, **49**: (2002) 641–649.
114. M. Stöhr, M. Gabriel und R. Möller. Analysis of the three-dimensional structure of a small crystallite by scanning tunneling microscopy: multilayer films of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic-dianhydride (ptcda) on cu(110). *Europhys. Lett.*, **59**(3): (2002) 423.
115. H. Yanagi, D. Schlettwein, H. Nakayama und T. Nishino. Site-specific physisorption and chemical reaction of subphthalocyanine molecules on silicon(111)-(7x7). *Phys. Rev. B*, **61**: (2000) 1959–1964.
116. V. Ferro, L. Poveda, R. Gonzalez-Jonte, J. G. de la Vega, T. Torres und B. D. Rey. Molecular electronic structure of subphthalocyanine macrocycles. *J. Porhyrins Phthalocyanines*, **4**: (2000) 610–619.
117. M. de Wild. *Novel principle for 2D Molecular Self-Assembly: Self-Intermixed Monolayer Phases of Sub-Phthalocyanin and C₆₀ on Ag(111)*. Dissertation, Universität Basel, 2003.
118. S. Berner. *Molecular Diffusion and Self-Organization on Metal Surfaces: Sub-Phthalocyanin on Ag(111)*. Dissertation, Universität Basel, 2003.
119. C. G. Claessens, D. Gonzalez-Rodryguez und T. Torres. Subphthalocyanines: Singular Nonplanar Aromatic Compoundssynthesis, Reactivity, and Physical Properties. *Chem. Rev.*, **102**: (2002) 835–853.
120. T. Jung, R. Schlittler und J. Gimzewski. Conformational identification of individual adsorbed molecules with stm. *Nature*, **386**: (1997) 696.
121. A. Dmitriev, N. Lin, J. Weckesser, J. Barth und K. Kern. Supramolecular assemblies of trimesic acid on a cu(100) surface. *Journal of physical Chemistry B*, **106**: (2002) 6907.
122. S. Stepanow, M. Lingenfelder, A. Dmitriev, H. Spillmann, E. D. ane N. Lin, X. Deng, C. Cai, J. Barth und K. Kern. Steering molecular organization and host-guest interactions using two-dimensional nanoporous coordination systems. *Nature Materials*, **3**(4): (2004) 229–233.
123. M. Abel, A. Dmitriev, R. Fasel, N. L. an J.V. Barth und K. Kern. Scanning tunneling microscopy and x-ray photoelectron diffraction investigation of c₆₀ films on cu(100). *Phys. Rev. B*, **67**: (2003) 245 407.
124. P. W. Murray, M. Pedersen, E. Laegsgaard, I. Stensgaard und F. Besenbacher. Growth of c₆₀ on cu(110) and ni(110) surfaces: C₆₀-induced interfacial roughening. *Phys. Rev. B*, **55**: (1997) 9360–9363.
125. J. Weckesser, J. V. Barth und K. Kern. Mobility and bonding transition of c[_{sub} 60] on pd(110). *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, **64**(16): 161403.
126. C. Rogero, J. I. Pascual, J. Gomez-Herrero und A. M. Baro. Resolution of site-specific bonding properties of c[_{sub} 60] adsorbed on au(111). *The Journal of Chemical Physics*, **116**(2): (2002) 832–836.

127. R. Bennewitz, S. Schär, V. Barwich, O. Pfeiffer, E. Meyer, F. Krok, B. Such, J. Kolodziej und M. Szymanski. Atomic resolution images of radiation damage in KBr. *Surface Science*, **474**: (2001) L197.
128. R. Bennewitz, M. Bammerlin und E. Meyer. *Alkali halides*, Seiten 93–108. NanoScience And Technology. Springer, Berlin, 2002.
129. H. B. and J. Heidenreich. *Electron Microscopy in Solid State Physics*. Elsevier, New York, 1987.
130. K. Yamamoto, T. Iijima, T. Kunishi, K. Fuwa und T. Osaka. The growth forms of small Au particles grown on KBr and NaCl substrates having monatomic steps. *Journal of Crystal Growth*, **94**(3): (1989) 629.
131. J. Toofan und P. Watson. The termination of the α - Al_2O_3 (0001) surface: a leed crystallography determination. *Surface Science*, **401**: (1998) 162–172.
132. S. Schär, R. Bennewitz, T. Eguchi, E. Gnecco, O. Pfeiffer, L. Nony und E. Meyer. The Cu(100)-c(2 \times 2) n structure studied by combined nc-AFM/STM. *Appl. Surf. Sci.*, **210**(1-2): (2003) 43.
133. S. Forrest. Ultrathin organic films grown by organic molecular beam deposition and related techniques. *Chem. Rev.*, **97**(6): (1997) 1793–1896.
134. T. Jung, R. Schlittler, J. Gimzewski, H. Tamg und C. Joachim. *Science*, **271**: (1996) 181.
135. J. Weckesser, A. D. Vita, J. Barth, C. Cai und K. Kern. Mesoscopic correlation of supramolecular chirality in one-dimensional hydrogen-bonded assemblies. *Phys. Rev. Lett.*, **87**(9): (2001) 096 101.
136. M. Eremtchenko, J. Schaefer und F. Tautz. Understanding and tuning the epitaxy of large aromatic adsorbates by molecular design. *Nature*, **425**: (2003) 602–605.
137. A. Baratoff. private communication.
138. S. Berner, M. de Wild, L. Ramoino, S. Ivan, A. Baratoff, H.-J. Güntherodt, H. Suzuki, D. Schlettwein und T. A. Jung. Adsorption and two-dimensional phases of a large polar molecule: Sub-phthalocyanine on Ag(111). *Phys. Rev. B*, **68**(11): 115410.
139. R. Garcia und R. Perez. Dynamic atomic force microscopy methods. *Surface Science Reports*, **47**: (2002) 197.
140. A. Alkauskas und A. Baratoff. private communication.
141. O. Pfeiffer, R. Bennewitz, A. Baratoff, E. Meyer und P. Grütter. Lateral force measurements in dynamic force microscopy. *Phys. Rev. B*, **65**: (2002) 161 403.
142. J. Stroscio und D. Eigler. Atomic and molecular manipulation with the scanning tunneling microscope. *Science*, **254**: (1991) 319.
143. C. Mate, G. McClelland, R. Erlandsson und S. Chiang. Atomic-scale friction of a tungsten tip on a graphite surface. *Phys. Rev. Lett.*, **59**(17): (1987) 1942–1945.
144. S. Jarvis, H. Yamada, K. Kobayashi, A. Toda und H. Tokumoto. *Appl. Surf. Sci.*, **157**: (2000) 314.
145. U. Rabe, K. Janser und W. Arnold. Vibrations of free and surface-coupled atomic force microscope cantilevers: Theory and experiment. *Rev. Sci. Instr.*, **67**(9): (1996) 3281.
146. O. Pfeiffer, C. Loppacher, C. Wattinger, M. Bammerlin, U. Gysin, M. Guggisberg, R. Bennewitz, E. Meyer und H.-J. Güntherodt. Using higher flexural modes in non-contact force microscopy. *Appl. Surf. Sci.*, **157**: (2000) 337.
147. C. Loppacher, M. Bammerlin, F. Battiston, M. Guggisberg, D. Müller, H. Hidber, R. Lüthi, E. Meyer und H.-J. Güntherodt. Fast Digital Electronics for Application in Dynamic Force Microscopy Using High-Q Cantilevers. *Appl. Phys. A*, **66**: (1998) 215.
148. M. Guggisberg, M. Bammerlin, A. Baratoff, R. Lüthi, C. Loppacher, F. Battiston, J. Lü, R. Bennewitz, E. Meyer und H.-J. Güntherodt. Dynamic force microscopy across steps on the Si(111)7 \times 7 surface. *Surface Science*, **461**: (2000) 255.
149. K. Yamanaka, A. Naguchi, T. Tsuji, T. Koike und T. Goto. *Surf. Interface Anal.*, **27**: (1999) 600.
150. T. Drobek, R. Stark und W. Heckl. Determination of shear stiffness based on thermal noise analysis in atomic force microscopy: Passive overtone microscopy. *Phys. Rev. B*, **64**: (2001) 045 401.

Publikationsverzeichnis

Publikationen

1. O. Pfeiffer, L. Nony, R. Bennewitz, A. Baratoff and E. Meyer. Distance Dependence of Force and Dissipation in NC-AFM on Cu(100) and Al(111). *Nanotechnology* 15(2), 101-107 (2004)
2. O. Pfeiffer, R. Bennewitz, A. Baratoff, E. Meyer, P. Grütter. Lateral-force measurements in dynamic force microscopy. *Phys. Rev. B* 65, 161403(R) (2002)
3. O. Pfeiffer, C. Loppacher, C. Wattering, M. Bammerlin, U. Gysin, M. Guggisberg, R. Bennewitz, E. Meyer, H.-J. Güntherodt. Using higher flexural modes in non-contact force microscopy. *Appl. Surf. Sci.* 157, 337-342 (2000)
4. O. Pfeiffer, A. Socoliuc, R. Bennewitz, E. Gnecco and E. Meyer. Book-chapter: Nanotribology and Nanomechanics - Energy Dissipation in Noncontact AFM. *Springer Handbook of Nanotechnology*, B. Bhushan, ed. Heidelberg, Springer-Verlag (2004)
5. M. Guggisberg, O. Pfeiffer, S. Schaer, V. Barwich, M. Bammerlin, Ch. Loppacher, R. Bennewitz, A. Baratoff and E. Meyer. Contrast inversion in nc-AFM on Si(111)7x7 due to short-range electrostatic interactions. *Appl. Phys. A*, 72(Suppl. 1), 19-22 (2001)
6. R. Bennewitz, O. Pfeiffer, S. Schär, V. Barwich, E. Meyer and L.N. Kantorovich. Atomic corrugation in nc-AFM of alkali halides. *Applied Surface Science* 188, 232-237 (2002)
7. Ch. Loppacher, R. Bennewitz, O. Pfeiffer, M. Guggisberg, M. Bammerlin, S. Schär, V. Barwich, A. Baratoff and E. Meyer. Experimental aspects of dissipation force microscopy. *Physical Review B* 62, 13674-13679 (2000)
8. Ch. Loppacher, M. Guggisberg, O. Pfeiffer, E. Meyer, M. Bammerlin, R. Lüthi, R. Schlittler, J.K. Gimzewski, H. Tang and C. Joachim. Direct Determination of the Energy Required to Operate a Single Molecule Switch. *Phys. Rev. Lett.* 90, 066107 (2003)
9. E. Meyer, R. Bennewitz, O. Pfeiffer, V. Barwich, M. Guggisberg, S. Schär, M. Bammerlin, Ch. Loppacher, U. Gysin, C. Wattering and A. Baratoff. Dissipation mechanisms studied by dynamic force microscopies. *Fundamentals of Tribology and Bridging the Gap Between the Macro- and Micro/Nanoscales* (edited by B. Bhushan), Kluwer Academic Publishers (Dordrecht 2001), p.67-81
10. L. Nony, R. Bennewitz, O. Pfeiffer, E. Gnecco, A. Baratoff, E. Meyer, T. Eguchi, A. Gourdon and C. Joachim. Cu-TBPP and PTCDA molecules on insulating surfaces studied by ultra-high-vacuum non-contact AFM. *Nanotechnology* 15(2), 91-96 (2004)
11. R. Bennewitz, S. Schär, E. Gnecco, O. Pfeiffer, M. Bammerlin and E. Meyer Atomic structure of alkali halide surfaces. *Appl. Phys. A* 78(6), 837-841 (2004)
12. 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.
13. S. Schär, R. Bennewitz, E. Gnecco, O. Pfeiffer, L. Nony and E. Meyer. The Cu(100)-c(2x2) N structure by combined nc-AFM/STM. *Applied Surface Science* 210, 43-48 (2003)
14. R. Bennewitz, S. Schär, V. Barwich, O. Pfeiffer, E. Meyer, F. Krok, B. Such, J. Kolodziej and M. Szymanski. Atomic-resolution images of radiation damage in KBr. *Surface Science* 474, L197-L202 (2001)
15. V. Barwich, M. Bammerlin, A. Baratoff, R. Bennewitz, M. Guggisberg, C. Loppacher, O. Pfeiffer, E. Meyer, H.-J. Güntherodt, J.-P. Salvetat, J.-M. Bonard, and L. Forró. Carbon Nanotubes as Tips in Non-contact SFM. *Appl. Surf. Sci.* 157, 269-273 (2000)

Vorträge

1. O. Pfeiffer, Ch. Loppacher, Ch. Wattering, M. Bammerlin, U. Gysin, R. Bennewitz, E. Meyer and H.-J. Güntherodt. Höhere Schwingungsmoden rechteckiger Federbalken in der dynamischen Kraftmikroskopie. In *DPG-Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik*, 27-31 März 2000, Regensburg (Deutschland)
2. O. Pfeiffer, R. Bennewitz, M. Guggisberg, S. Schär, A. Baratoff, E. Meyer and H.-J. Güntherodt Spectroscopy in non-contact atomic Force Microscopy In *SPG-Annual Meeting of the Swiss Physical Society*, 2-3 Mai 2001, Dübendorf
3. O. Pfeiffer, R. Bennewitz, E. Gnecco, S. Schär, A. Baratoff, E. Meyer and P. Grütter. Investigations of the Torsional Oscillations in nc-AFM. In *4th International Conference on Noncontact Atomic Force Microscopy*, 1-5 September 2001, Kyoto (Japan)
4. O. Pfeiffer, L. Nony, R. Bennewitz, A. Baratoff and E. Meyer Distance Dependence of Force and Dissipation in NC-AFM on Cu(100). In *6th International Conference on Noncontact Atomic Force Microscopy*, 31.8.-3.9. 2003, Dingle (Ireland)

Poster

1. O. Pfeiffer, Ch. Loppacher, M. Guggisberg, M. Bammerlin, R. Bennewitz, 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*
2. O. Pfeiffer, M. Guggisberg, R. Bennewitz, A. Baratoff and E. Meyer Comparison of different methods to calculate the interaction forces in dynamic force microscopy In *4th Hasliberg Workshop on Nanoscience, 16-20 Oktober 2000, Hasliberg*
 3. O. Pfeiffer, S. Schär, R. Bennewitz and E. Meyer. NaCl islands on metals studies by AFM. In *Nano-7 / ECOSS-21, 7th International Conference on Nanometer-scale Science and Technology / 21st European Conference on Surface Science, 24-28 Juni 2002, Malmö (Schweden)*

Abbildungsverzeichnis

1.1	Aufbau eines STMs	9
1.2	Rastern der Oberfläche	10
1.3	REM-Aufnahme eines Silizium-Cantilevers	11
1.4	Schema eines Cantilevers	11
1.5	Die kurz- und langreichweitigen Kraftbeiträge	14
1.6	Die Lichtzeigermethode	15
1.7	Seitenansicht der UHV-Kammer	16
1.8	Schema der benutzten Elektronik	16
2.1	Nomenklatur für die Variablen A, D, d, q und z	20
2.2	Exakte und approximierete elektrostatische Kraft zwischen Kugel und Platte.	21
2.3	Entstehung der Casimir-Kräfte	22
2.4	Lennard-Jones Potential	23
2.5	Morse-Potential für verschiedene Zerfallslängen κ	23
2.6	Hysterese-Prozesse von Spitzen- und Proben-Atomen	25
2.7	Kerne der beiden Integralgleichungen	27
2.8	Frequenzverschiebung für grosse Amplituden	27
2.9	Doppellogarithmische Darstellung der Beziehung $\Delta f(A) \propto A^{-3/2}$	28
2.10	Approximierte und exakte Frequenzverschiebung γ für das Morsepotential	31
2.11	Lokale Deformation der Probe nach Boisgard	31
2.12	Deformation der Probe für verschiedene Relaxationszeiten τ_s	32
2.13	Separationsverfahren für die Frequenzverschiebung	33
2.14	Doppellogarithmische Darstellung einer $\Delta f(d)$ -Kurve	33
2.15	Approximierter Kernel	34
2.16	Schema des iterativen Inversionsprozesses	35
2.17	Diskretisierung von z_i und u_k	36
2.18	Matrixkoeffizienten w_k	36
2.19	Vergleich der exakten Matrixkoeffizienten w_k mit der Trapezregel	36
2.20	Matrixkoeffizienten w'_k	36
3.1	Voraussetzungen der Inversionsmethoden	41
3.2	Problem des Rauschens bei der iterativen Inversion	41
3.3	Iterative Inversion einer geglätteten Frequenzdistanzkurve.	41
3.4	Numerische Inversion einer geglätteten Frequenzdistanzkurve.	42
3.5	Frequenz-Distanz-Kurve für verschiedene Amplituden	42
3.6	Kraft-Distanz-Kurve für verschiedene Amplituden	42
3.7	Einfluss der Fliesskommazahlen-Auflösung auf die Inversion	43
3.8	Einfluss von $\Delta f(z) \neq 0$ für $z > N$ auf die numerische Inversion	43

3.9	Inversion eines Gausspotentials	44
3.10	Fluktuationen bei der Inversion in den Kraftgradienten	45
3.11	Inversion in den Kraftgradienten nach der Approximation	46
3.12	Vergleich der Inversionsmethoden.	47
3.13	$\Delta f(z)$ - und $A_{exc}(z)$ -Kurve auf Al(111)	48
3.14	Theoretische Resonanzkurve des Cantilevers wenn $A_{exc} = \text{const.}$	48
3.15	Durchfahren der Resonanzkurve wenn $A_{exc} = \text{const.}$	49
3.16	Theoretische Phasenvariationskurven für zwei verschiedene Q -Werte	50
3.17	$\Delta(\varphi)$ und $A_{exc}(\varphi)$ -Kurven für verschiedene Distanzen	50
3.18	Vergleich der Distanzabhängigkeit der Anregungsamplitude A_{exc} und des effektiven Q -Werts	51
3.19	Spannungsabhängige $\Delta f(z)$ - und das $A_{exc}(z)$ -Kurven auf Al(111)	52
3.20	Doppellogarithmische Darstellung $A_{exc}(z)$ auf Al(111)	52
3.21	Doppellogarithmische Darstellung der Amplitudenabhängigkeit von $(A_{exc}/A_{exc,0}) - 1$	53
3.22	Phasenvariationsexperiment für eine scharfe Spitze	54
3.23	$\Delta f(z)$ - und $A_{exc}(z)$ -Kurven auf Cu(100)	54
3.24	Modifizierter Regelkreis für <i>Dämpfungsregelung</i>	55
3.26	Atomare Auflösung auf Si(111)7x7 mit <i>Dämpfungsregelung</i>	56
3.27	Si-Spitze mit aufgewachsenem Nanotube.	56
3.25	Topographien von dämpfungsgeregelten Messungen.	57
3.28	Δf -Bild bei Messung mit sehr langsam eingestelltem <i>Dämpfungsregler</i>	58
3.29	Topographie einer auf Δf geregelten Messung auf einem KBr-KCl- Mischkristall.	59
3.30	Buckling des Misch-Kristalls	60
3.31	Reibungssignal bei Kontaktmessung auf KBr-KCl-Mischkristall	60
3.32	Gitterkonstanten des KCl-KBr-Mischkristalls	60
3.33	Simulierter $\text{KCl}_{0,6}\text{Br}_{0,4}$ -Mischkristall aus 600 Ionen.	61
3.34	Simulation des KCl-KBr-Mischkristalls mit KBr-Spitze mit SciFi.	61
3.35	<i>Dämpfungssignal</i> während Δf -Regelung auf dem KBrCl-Mischkristall.	62
3.36	Die untersuchten organischen Moleküle.	64
3.38	Einzelne Cu-TBPP-Moleküle auf Cu(100).	65
3.37	Cu-TBPP-Molekül-Inseln auf Cu(100).	66
3.39	Carboxy-Fullerene auf Cu(100).	66
3.40	Deprotonieren der Carboxy-Fullerene.	66
3.41	Cu-Porphyrine auf KBr(100).	67
3.42	Cu-TBPP auf Al_2O_3	68
3.43	PTCDA Moleküle auf KBr.	68
3.44	PTCDA Moleküle auf NaCl/Cu.	69
3.45	Elektrostatisches Feld entlang einer Stufe auf einem ionischen Kristall.	70

3.46	Struktur des SubPc-Moleküls.	71
3.47	SubPc-Moleküle auf der strukturierten KBr(100)-Oberfläche.	72
3.48	Mögliche Anordnung der SubPc-Moleküle im Innern der KBr-Löcher.	73
3.49	Elektrostatistisches Potential im Innern eine Lochs auf KBr.	74
3.50	Torsionale Modi der Cantilever-Schwingung.	76
3.51	Torsionsmessung über eine Stufe auf Cu(100).	77
3.52	Modell der lateralen Kraft bei einer Verunreinigung.	78
3.53	Illustration des Wechselwirkungsbereichs der Spitze in der Nähe einer Stufe.	79
3.54	Torsionsexperiment auf Cu(100) für verschiedene Amplituden.	79
3.55	Abstandskurven für normale und laterale Schwingungen auf Si(111).	80
3.56	Abstandskurven für normale und laterale Schwingungen auf Cu(100).	80
3.57	Torsionsmessung auf Cu-Porphyrinen.	81
3.58	Querschnitt der Torsionsmessung auf Cu-Porphyrinen.	82

Danksagung

Zahlreiche Leute haben zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Ich bin allen sehr dankbar dafür. Insbesondere möchte ich den folgenden Personen danken:

- Professor Dr. Ernst Meyer für die Ermöglichung dieser Arbeit, für die fruchtbaren Anregungen und für das Schaffen des angenehmen Arbeitsklimas. Herr Prof. Dr Ernst Meyer und Herr Prof. Dr. H.-J. Güntherodt haben die strukturellen und finanziellen Rahmenbedingungen geschaffen, die mir freies Forschen und den Besuch zahlreicher internationaler Konferenzen erlaubten. Zudem danke ich Ihnen, dass sie sich als Referenten dieser Dissertation zur Verfügung gestellt haben.
- Für die finanzielle Unterstützung meiner wissenschaftlichen Tätigkeit danke ich dem Schweizerischen Nationalfonds und dem „NCCR on Nanoscale Science“.
- Prof. Dr. Roland Bennewitz, der sich an dieser Stelle wohl als Regisseur bezeichnen würde, danke ich für die gute Betreuung der Arbeit und seine Hilfe bei den Messungen, bei der Interpretation der Messdaten sowie beim Publizieren. Sein „darf ich mal...?“ nach dem Durchlesen meiner Publikations-Rohversionen werd ich wohl nie vergessen.
- Allen meinen jetzigen und früheren Kollegen der UHV-AFM Gruppe vielen Dank für die tolle Zusammenarbeit. Wir standen gemeinsam schöne aber auch mühsame Labor-Zeiten durch. Alle Forschungsergebnisse, die in dieser Arbeit präsentiert werden, konnten nur Dank unserer kooperativen Arbeit erreicht werden: Laurent Nony, Adrian Wetzler, Sacha Schär, Dominique Schär, Sabine Maier, Enrico Gnecco, Anisoara Socoliuc, Lars Zimmerli, Viola Barwich, Martin „Guggi“ Guggisberg, Christian „Loppi“ Loppacher, Martin „Bämmi“ Bammerlin (besonderer Dank an ihn für die Erfindung der „Bämmi“-Taste) und Abdouxukur Abdurixit.
- Einen besonderen Dank auch Prof. Alexis Baratoff für seine ständige theoretische Unterstützung, für sein herzhaftes Lachen und auch für sein exaktes und präzises Korrekturlesen der Publikationen, welches deren Qualität stark erhöht hat. Sein immenses Wissen beeindruckt mich immer wieder.
- Während meiner Arbeit in der STM/AFM-Gruppe konnte ich von vielen Kolleginnen und Kollegen viel lernen und profitieren: Dr. Regina Hoffmann, Dr. Michael Brunner (oder „Mike de Wilde“), Dr. Simon Berner, Dr. Matthias von Arx, Luca Ramoino, Audrius Alkauskas, Dr. Jing Lü, Dr. Urs Gysin, Dr. Simon Rast, Dr. Tibor Gyalog, Dr. Alex Bouhelier, Julien Toquant, Dr. Pieter van Schendel, Dr. Peter Kappenberger, Manisha Poddar und Dirk Kusch.
- Für die Anregungen und das Interesse an meiner Arbeit von Wissenschaftlern aus der nc-AFM-Community möchte ich mich ebenfalls herzlich bedanken: Prof. Dr. P. Grütter, PD Dr. F.J. Giessibl, Dr. Stefan Hembacher, Ulrich „Schnulli“ Zerweck, Prof. Dr. M. Fujihira, Dr. U. Dürig und Prof. Dr. J.P. Aimé.
- Frau Weaver, Frau Vetter, Frau Kalt und Frau Kammermann danke ich für die geleisteten administrativen Dienste. Die Leute von den mechanischen Werkstätten unter der Leitung von Paul Cattin und Heinz Breitenstein haben zusammen mit Stephan Messmer wertvolle Arbeit geleistet, wenn wieder mal etwas am hochempfindlichen AFM in die Brüche ging oder schlicht ins Alter kam. Auch die diversen elektroni-

schen Geräte verweigern von Zeit zu Zeit gerne ihre Dienste: Herr H.-R. Hidber, Andreas Tonin und Roberto Maffiolini kamen dem Übel aber jeweils in Minutenschnelle auf die Spur und lösten die Probleme dank ihrer riesigen Erfahrung im Handumdrehen. Für die Entwicklung der nächsten Generation von Scan-Software möchte ich mich für den Einsatz von Sacha und Dominique Schär herzlich bedanken. Ich denke ihre Software hat grosses Potential.

- Vielen Dank auch an die Kollegen im Haus, welche immer wieder mal Zeit für eine Kaffee-Pause aufbrachten und mit welchen man gut über die Schwierigkeiten, welche während einer Dissertation aufkommen, diskutieren konnte: Darko Mocalj, Martin Kaufmann, Carla Fröhlich, Ute Dreyer, Giuseppe „Andrea“ Testa, Jolanda „Joli“ Pfrunder, Brigitte Brönnimann.
- Herzlichen Dank D. Schlettwein, M. Michaelis, A. Gourdan, C. Joachim, D. Bonifazi, Prof. Dr. F. Diederich, den Leuten vom benachbarten Nanolab und R. Allenspach und R. Schlittler vom IBM Forschungslabor Zürich für das zur Verfügung stellen der organischen Moleküle.
- Ich danke Herrn Markus Fürholz, der mir seinen Farblaser-Drucker während dem Schlusspurt zur Verfügung stellte.
- Ich danke auch Andreas Immeli, Fränzi Fürholz, Sabine Maier und meiner Mutter für das sorgfältige Korrekturlesen. Sie haben Fehler entdeckt, die ich nie aufgedeckt hätte.
- Schlussendlich möchte ich meiner Fränzi für ihre Geduld danken. Sie hat meine geistige Abwesenheit und mein unpünktliches Erscheinen in den letzten paar Wochen (und Monaten) geduldet.
- Mit besonderem Ausdruck möchte ich auch meinen Eltern und meiner Schwester danken, die den Weg für meine Ausbildung geschaffen haben und mich dabei grossartig unterstützt und begleitet haben.

Curriculum Vitae

Oliver Pfeiffer

Aumattstrasse 112
4153 Reinach

22.1.1974	Geboren in Basel, als Sohn von Jürgen und Gertrud Pfeiffer-Walter.
1981-1986	Besuch der Primarschule Aumatt in Reinach (BL).
1986-1990	Besuch der progymnasialen Abteilung der Sekundarschule Reinach (BL).
1990-1993	Besuch des Gymnasiums Münchenstein mit Maturabschluss (Typus C) am 18.12.1993.
April- Juli 1994	Praktikum in der Ciba AG, Abteilung Materialforschung.
Oktober 1994	Beginn des Grundstudiums Physik an der Universität Basel.
6.11.1996	Vordiplom in Physik.
2.3.2000	Diplom in Physik
Juli - Oktober 1999	Diplomarbeit auf dem Gebiet der Rasterkraft Mikroskopie in der Gruppe von Prof. Dr. E. Meyer am Institut für Physik der Universität Basel.
Seit November 1999	Doktorand und Forschungsassistent in der Gruppe von Prof. Dr. E. Meyer.

Folgenden Dozentinnen und Dozenten verdanke ich meine Ausbildung:

U. Aeschbacher, N. A'Campo, D. Kotschick, C. Bandle, H. Burkhart, J. Escher, H.-J. Güntherodt, J. Jourdan, D. Loss, D. Masser, E. Meyer, H. Mühry, P. Oehlhafen, G.R. Plattner, H. Rudin, Ch. Schönenberger, I. Sick, L. Tauscher, F. Thielemann, D. Trautmann, Ch. Ullrich, H. Walser

