

Rasterkraftmikroskopie und Rastertunnelmikroskopie bei 4.2 K im Ultrahochvakuum

Dissertation der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Franz Josef Gießibl
aus Amerang
am 23. Dezember 1991

Zusammenfassung

In Rahmen dieser Arbeit wurde das erste Rasterkraftmikroskop, welches im Ultrahochvakuum bei 4.2 K erfolgreich arbeitet, aufgebaut. Unter diesen Bedingungen konnte erstmals eindeutig gezeigt werden, daß die Kraftmikroskopie eine lokale Methode mit atomarer Auflösung darstellt. Bisher wurden mit dem Kraftmikroskop nur periodische Strukturen atomar aufgelöst. Die richtige Wiedergabe der Periodizität eines Oberflächengitters ist aber noch kein Beweis dafür, daß die Auflösung wirklich atomar ist, d. h. daß im wesentlichen nur ein Atom der Spitze mit einem Atom der Oberfläche wechselwirkt. Der eindeutige Nachweis für die atomare Auflösung des Kraftmikroskops gelang, indem eine Stufe auf einem Kristall atomar aufgelöst wurde. Außerdem konnte die zwischen Spitze und Oberfläche wirkende Kraft so klein gehalten werden, daß sie von einem Atom übertragen werden kann. Großflächige Bilder mit atomarer Auflösung konnten so oft wie gewünscht reproduziert werden, wobei die Lage der Atome bei nacheinander erfolgten Aufnahmen identisch blieb. Auch der Abstand zwischen Probe und Kraftspitze hat sich nicht verändert, nachdem eine bestimmte Stelle der Probe viele Male abgerastert wurde. Damit ist klar gezeigt, daß die Probe durch das Abrastern nicht zerstört wird.

Die Verbindung zwischen Ultrahochvakuum und tiefen Temperaturen erfordert einen erhöhten experimentellen Aufwand. Einige Funktionseinheiten des Rasterkraftmikroskops mußten neu entwickelt werden, damit sie den kombinierten Anforderungen von tiefen Temperaturen und Ultrahochvakuum gerecht wurden. Es konnte gezeigt werden, daß die Tunnelstromdetektion aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit, geringen Wärmedissipation und einfachen Anwendung optimal dazu geeignet ist, die Verbiegung der Kraftfeder bei tiefen Temperaturen zu messen.

Es wurde ein Mechanismus entwickelt, der es erlaubt, die Probe *in situ* zu spalten, um so eine saubere und klar definierte Oberfläche zu erhalten.

Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Materialien, aus denen das Mikroskop aufgebaut ist, sind bei 4.2 K so klein, daß die bei Zimmertemperatur stark störende thermische Drift nicht mehr wahrnehmbar ist. Besonders ungünstig ist die thermische Drift

bei der Kraftmikroskopie, weil man auf die zwischen einer feinen Spitze und einer Oberfläche wirkende Kraft keinen direkten Zugriff hat. Im Falle der Tunnelmikroskopie läßt sich der zwischen Spitze und Probe fließende Strom direkt messen. Die Kraft zwischen Spitze und Probe muß für eine zerstörungsfreie Abbildung im Bereich von einem Nanonewton liegen. Diese Kraft wird über die Messung der Verbiegung einer weichen Feder (Federkonstante im Bereich 1 N/m) gemessen. Damit die Abtastkraft konstant bleibt, müssen Längen von Bruchteilen eines Nanometers zeitlich stabil eingestellt werden.

Es wird eine neue Theorie für einen Abbildungsmechanismus vorgeschlagen, der auf Alkalihalogeniden atomare Auflösung ermöglicht, ohne daß sich die Spitze des Kraftmikroskops und die Oberfläche berühren.

Das Rasterkraftmikroskop läßt sich auch als Rastertunnelmikroskop einsetzen. Erstmals gelang es, mit dem Rastertunnelmikroskop auf Graphit adsorbierte Stickstoffmoleküle abzubilden.

Bei einer Temperatur von 4.2 K läßt sich die Kraft zwischen einer feinen Spitze und einer Probe über lange Zeiträume (Stunden) konstant einstellen. Damit ist es möglich, die Abstandsabhängigkeit dieser Kraft mit hoher Auflösung und Reproduzierbarkeit aufzunehmen. Über die Charakteristik der attraktiven Kraft zwischen Spitze und Probe werden Rückschlüsse auf die Geometrie der Spitze auf einer Skala von Nanometern gezogen. Ebenfalls zum ersten Mal gelang es, bei einem Alkalihalogenid (KBr) beide Ionensorten abzubilden. Die Analyse der Konturlinie einer KBr Probe nach dem "hard-sphere-model" erlaubt einen Rückschluß auf die Größe des vordersten Atoms der Spitze.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
Referenzen	4
2. Theorie des Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskops	5
2.1. Rastertunnelmikroskop	5
2.2. Theorie der Rasterkraftmikroskopie	10
2.2.1. Kräfte zwischen Atomen im Vakuum	10
2.2.2. Rasterkraftmikroskopie	13
2.2.3. Rasterkraftmikroskopie an Ionenkristallen	18
2.2.4. Elektrostatischer Abbildungsmechanismus für Alkalihalogenide	19
Referenzen zu Kapitel 2	23
3. Experimenteller Aufbau	24
3.1. Vakuumsystem	24
3.2. Schwingungsisolation	28
3.3. Aufbau des Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskops	34
3.3.1. Bewegungseinrichtung	36
3.3.2. Kraftsensor	37
3.3.3. Detektion der Biegung der Kraftfeder	39
3.3.4. Tunnelspitze	40
3.3.5. Mechanischer Aufbau des Mikroskops	41
3.4. Elektronik	45
Referenzen zu Kapitel 3	48
4. Rastertunnelmikroskopie bei tiefen Temperaturen	49
4.1. Rastertunnelmikroskopie auf Graphit	49
4.2. Rastertunnelmikroskopie von N ₂ auf Graphit	52
Referenzen zu Kapitel 4	55
5. Experimentelle Ergebnisse der Rasterkraftmikroskopie auf Kaliumbromid	56
5.1. Überblick der Kraftmikroskopie auf Ionenkristallen	56
5.2. Erste Resultate auf Kaliumbromid bei 4.2 K im Ultrahochvakuum	59
5.3. Kraft - Abstandsmessungen	62
5.4. Atomare Auflösung auf Kaliumbromid bei 4.2 K im Ultrahochvakuum	65
Referenzen zu Kapitel 5	72
Anhang	73
Steuerprogramm in TURBO Pascal für zwei Schrittmotoren zur automatischen Probenannäherung	i
Computerprogramm in TURBO Pascal zur Berechnung der Kraft auf ein Sauerstoffatom im elektrostatischen Feld einer (001) KBr Oberfläche	viii
Danksagung	

1. Einleitung

Als im Jahre 1982 das Rastertunnelmikroskop (in der Literatur meist als STM bezeichnet, aus dem Englischen *Scanning Tunneling Microscope*) der Öffentlichkeit vorgestellt wurde [1], fand es in der Fachwelt [2] zunächst keine besonders große Beachtung. Erst als es gelang, ein bis dahin ungelöstes Problem der Oberflächenphysik, nämlich die 7×7 Rekonstruktion der Silizium (111) Oberfläche aufzuklären [3], wandelte sich die bis dahin anhaltende Gleichgültigkeit in stürmisches Interesse. Seitdem verzeichnete das STM große Erfolge in der Oberflächenphysik. So waren im Jahre 1982 die Konfigurationen der Oberflächenatome bei rekonstruierten Oberflächen nur in wenigen Fällen bekannt. Heutzutage sind die Positionen der Oberflächenatome bei fast allen bekannten Rekonstruktionen elektrisch leitfähiger Oberflächen mit Hilfe des STMs bestimmt [4].

Im Jahre 1986 wurde das Rasterkraftmikroskop (in der Literatur meist als AFM bezeichnet, aus dem Englischen *Atomic Force Microscope*) von Gerd Binnig, Calvin Quate und Christoph Gerber vorgestellt [5]. Mit diesem Gerät ist es möglich, im Gegensatz zum STM auch nichtleitende Proben auf atomarer Skala zu untersuchen. Obwohl die Rasterkraftmikroskopie in den fünf Jahren seit seiner Erfindung eine weite Verbreitung gefunden hat, sind die damit errungenen wissenschaftlichen Erkenntnisse nicht mit denen der Rastertunnelmikroskopie vergleichbar. Mit dem Kraftmikroskop wurde atomare Auflösung lange Zeit nur auf Schichtstrukturen wie Graphit, Molybdändisulfid und Bornitrid [6] erreicht. Rasterkraftmikroskope wurden an Luft [4], unter Wasser [7], eingetaucht in flüssiges Helium [8] und im Ultrahochvakuum [9] betrieben. Die ersten atomar aufgelösten Bilder von klassischen Isolatoren [10,11] zeigten die periodische Struktur, aber keine Fehlstellen oder Stufen.

Die Natur der Kräfte zwischen einer Oberfläche und einer feinen Spitze ist komplizierter und nicht so klar definiert wie der Zusammenhang zwischen Tunnelstrom und Abstand der Tunnelnadel im Falle des STM. Zudem ist der Tunnelstrom leichter zu kontrollieren als die zwischen Probe und Spitze wirkende Kraft. Der Tunnelstrom ist einer Messung direkt zugänglich. Die zwischen Spitze und Probe wirkende Kraft (für eine zerstörungsfreie

Abbildung muß diese im Bereich von 10^{-9} N liegen) dagegen wird in der Regel durch das Ausmaß der Verbiegung einer Blattfeder gemessen. Hält man die Auslenkung dieser Feder durch eine Rückkoppelschaltung konstant, während man die Feder über die Probe rastert, so erhält man ein Abbild der Probenoberfläche. Für gebräuchliche Kraftsensoren (Federkonstanten im Bereich N/m) müssen für die Messung der Kräfte Verbiegungen von Bruchteilen von Nanometern stabil eingestellt werden. Die zeitliche Stabilität einer derartigen Verbiegung ist bei 4.2 K wesentlich einfacher zu erzielen als bei Zimmertemperatur, weil die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Materialien, aus denen das Mikroskop aufgebaut ist, bei 4.2 K viel kleiner sind als bei 300 K (siehe Bild 3.8.).

Es gibt in der Kraftmikroskopie noch wesentlich mehr offene Fragen und technische Probleme als in der Tunnelmikroskopie. Bisher sind z. B. noch keine Resultate veröffentlicht, in denen wohldefinierte Defektstrukturen mit dem Kraftmikroskop atomar aufgelöst wurden. Es liegt die Vermutung nahe, daß zumindest viele der bisherigen Resultate mit Multispitzen erzielt wurden und damit zwar die Periodizitäten richtig wiedergegeben wurden, aber keine echten atomar aufgelösten Bilder erzeugt wurden. Bei einigen der bisher erzielten Resultate mit atomarer Auflösung waren die Abtastkräfte so groß, daß sie von einer Spitze mit einem einzigen Atom an deren Ende nicht übertragen werden können.

Ziel dieser Arbeit war es, die Bedingungen herauszufinden, unter denen mit einem Rasterkraftmikroskop atomare Auflösung erzielt werden kann und beim Abbildungsprozeß im wesentlichen nur ein Atom auf der Spitze des Kraftmikroskops mit einem Atom auf der Probe wechselwirkt. Um saubere, klar definierte Oberflächen zu haben und die Effekte von Kontaminationsfilmen auszuschließen, arbeiten wir im Ultrahochvakuum und haben unsere Probe *in situ* gespalten. Die thermischen Driften und die thermische Anregung der Kraftfeder haben wir auf ein nicht mehr wahrnehmbares Maß verringert, indem wir bei der Temperatur des siedenden Heliums (4.2 K) arbeiten. Durch die Verbindung von Ultrahochvakuum, tiefen Temperaturen und *in situ* Spaltung der Probe ist es gelungen, mit dem Kraftmikroskop Abbildungen von Isolatoroberflächen mit einer neuen Qualität zu erzeugen. Es konnte erstmals klar gezeigt werden, daß die Abbildung bei einer Abtastkraft kleiner als 1 nN zerstörungsfrei ist. Ferner hat das AFM eine "Nagelprobe" bestanden, nämlich die Abbildung

einer Stufe mit atomarer Auflösung. Damit konnte erstmals bewiesen werden, daß das AFM ein Mikroskop mit atomarer Auflösung darstellt.

Referenzen zu Kapitel 1

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 178 (1982); *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982); *Physica* **109/110b**, 2075 (1982).
- [2] G. Binnig, *Aus dem Nichts*, (Piper Verlag, München 1989).
- [3] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 120 (1983).
- [4] R. Feenstra, wird veröffentlicht in *Proc. STM 91, Ultramicroscopy* (1992).
- [5] G. K. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986).
- [6] T. R. Albrecht and C. F. Quate, *J. Appl. Phys.* **62**, 2599 (1987).
- [7] S. Gould, O. Marti, L. Hellemans, C. E. Brecker, P.K. Hansma, N.L. Keder, M.M. Eddy, and G.D. Stucky, *Nature* **332**, 332, (1988).
- [8] M. D. Kirk, T. R. Albrecht and C. F. Quate, *Rev. Sci. Instrum.* **59**, 833 (1988).
- [9] G. Meyer and N. M. Amer, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1045 (1988).
- [10] G. Meyer and N. M. Amer, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 2100 (1990).
- [11] E. Meyer, H. Heinzelmann, H. Rudin, and H. J. Güntherodt, *Z. Phys. B* **79**, 3 (1990).

2. Theorie des Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskops

2.1. Rastertunnelmikroskop

Bringt man zwei metallische Leiter, welche eine Potentialdifferenz U aufweisen, nahe aneinander, so fließt ab einem gewissen Abstand ein Strom I , der zunächst mit abnehmendem Abstand exponentiell ansteigt bis sich die Leiter berühren. Dieser Effekt, daß Elektronen einen energetisch verbotenen Bereich "durchtunneln" können, wurde bereits im Jahre 1930, kurz nach der Entdeckung der Quantenmechanik postuliert. Man nennt diesen Effekt Tunneleffekt, er wird in elementaren Lehrbüchern der Quantenmechanik beschrieben [1].

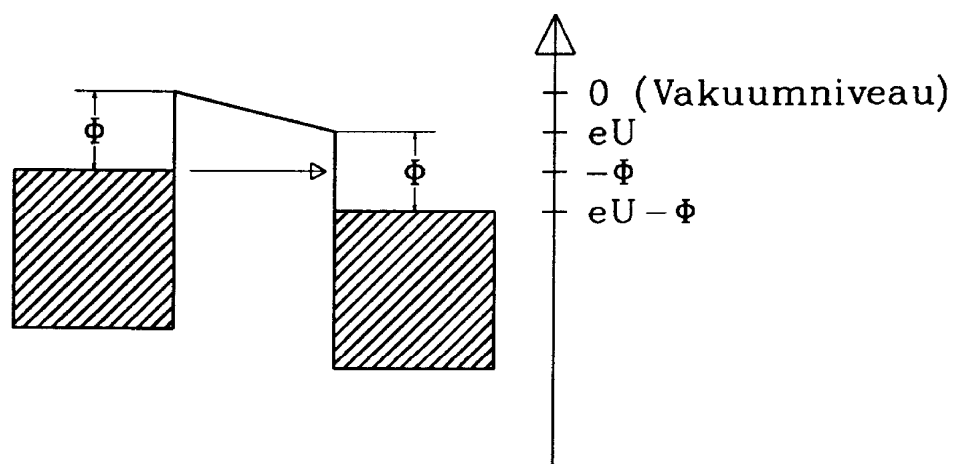


BILD 2.1. SCHEMATISCHER POTENTIALVERLAUF AN EINEM TUNNELKONTAKT AUS GLEICHARTIGEN ELEKTRODEN

Bild 2.1. zeigt den schematischen Potentialverlauf an einem derartigen Tunnelkontakt. Die schraffierten Bereiche symbolisieren den bis zur Energie $-\Phi$ gefüllten "Fermisee" der Leitungselektronen. Damit ein Tunnelstrom fließen kann, muß die angelegte Spannung U von Null verschieden sein, ansonsten entstehen keine freien Zustände (bei endlichen Temperaturen sind die Elektronen thermisch angeregt und damit "Löcher" vorhanden, im Mittel tunneln aber für $U = 0$ gleich viele Elektronen von links nach rechts wie von rechts nach links). Auf der Energieskala rechts im Bild bedeutet "0" die Energie eines freien, ruhenden Elektrons im Vakuum. In Metallen sind die Elektronen in den höchsten besetzten Energiezuständen (im Leitungsband) mit einer Bindungsenergie $-\Phi$ gebunden. Da man diese Energie aufwenden muß, um ein Elektron aus dem Festkörper zu entfernen, heißt sie auch

Austrittsarbeit. Φ liegt für die meisten Metalle bei etwa 4 eV. Die Abhängigkeit des Tunnelstromes vom Abstand z ist in sehr guter Näherung gegeben durch

$$I_t(z) = I_0(U) e^{-2\kappa z} \quad \text{mit} \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m\Phi}{\hbar^2}} \quad \text{Gl. 2.1.}$$

wenn die angelegte Spannung U klein gegen die Austrittsarbeit Φ ist (m = Masse des Elektrons, \hbar = Planck'sches Wirkungsquantum). I_0 hängt in sehr guter Näherung linear von der Spannung U ab, d.h. für konstanten Abstand z verhält sich ein Tunnelkontakt etwa wie ein Ohmscher Widerstand. Für eine Austrittsarbeit $\Phi = 4$ eV ergibt Gl. 2.1., daß der Tunnelstrom etwa um den Faktor 10 zunimmt, wenn man den Abstand um 0.1 nm verringert. Aufgrund dieser dramatischen Abstandsabhängigkeit eignet sich der Tunneleffekt hervorragend zum Messen kleinster Abstände. Es erfordert einigen experimentellen Aufwand, den Abstand zweier Elektroden im Vakuum auf Bruchteile von Nanometern konstant zu halten. Deshalb wurde beim ersten experimentellen Nachweis des Tunneleffektes der Vakuumpalt durch eine dünne Oxidschicht ersetzt, und somit war die mechanische Stabilität viel einfacher zu erreichen [2,3]. G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber und E. Weibel gelang es im Jahre 1982 [4], eine feine Spitze im Vakuum so nah an eine Oberfläche zu bringen und den Abstand so gut zu kontrollieren, daß der Tunnelstrom konstant blieb. Es gelang sogar, den Tunnelstrom mit einer elektronischen Rückkopplerschaltung konstant zu halten, während man die Spitze über die Probe rasterte.

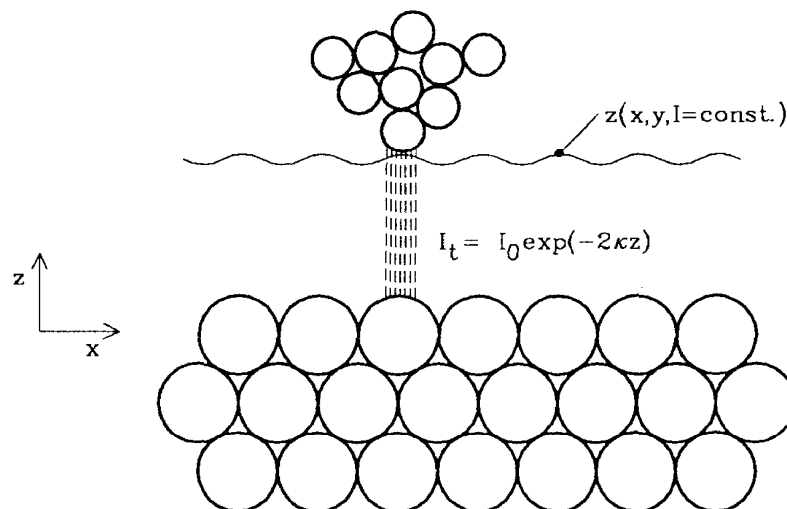


BILD 2.2. SCHEMATISCHE DARSTELLUNG EINER STM SPITZE ÜBER EINER PROBE

Bild 2.2. verdeutlicht diese Situation. Das Rückkopplersignal wird aufgezeichnet und mit dem x/y Signal zu einem Bild zusammengesetzt. Man nennt diesen Abbildungsmodus "constant-current-mode" (aus dem Englischen, d.h. der Tunnelstrom wird konstant gehalten). Für atomar glatte Oberflächen kann man auch die Höhe der Tunnelspitze konstant halten und die Variation des Tunnelstroms mit der Position aufzeichnen ("constant-height-mode").

Unter der Annahme, daß sich Spitze und Probe gegenseitig nicht stark beeinflussen, kann man den Tunnelstrom nach Fermi's goldener Regel in erster Ordnung Störungstheorie berechnen [5]. Für den Tunnelstrom ergibt sich dann:

$$I = \frac{2 \pi e}{\hbar} \sum_{\mu, \nu} \{f(E_{\mu})[1-f(E_{\nu} + eU)] - f(E_{\nu} + eU)[1-f(E_{\mu})]\} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_{\mu} - E_{\nu})$$

$$\text{mit } f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E - E_F)/kT}} \quad \text{Gl. 2.2.}$$

Die Summation läuft über alle Zustände ψ_{μ} der Spitze und ψ_{ν} der Probe. Die Besetzungswahrscheinlichkeit des Spitzenzustands ψ_{μ} ergibt sich aus der Fermi-Dirac Verteilungsfunktion $f(E_{\mu})$ in Gl. 2.2. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Probenzustand ψ_{ν} unbesetzt ist, ergibt sich zu $1 - f(E_{\nu})$. Die Elektronen können aber auch von besetzten Probenzuständen in unbesetzte Spitzenzustände tunneln. Die Differenz dieser Wahrscheinlichkeitsprodukte ist für das Ohmsche Verhalten des Tunnelkontakts verantwortlich und findet sich im Ausdruck in den geschweiften Klammern in Gl. 2.2. wieder. $M_{\mu\nu}$ ist das Matrixelement, das sich für den Übergang eines Elektrons von der Tunnelspitze zur Probe (oder umgekehrt) ergibt. Bardeen hat gezeigt [6], daß sich dieses Matrixelement schreiben läßt als:

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int d\vec{S} (\psi_{\mu}^* \vec{\nabla} \psi_{\nu} - \psi_{\nu} \vec{\nabla} \psi_{\mu}^*) \quad \text{Gl. 2.3.}$$

Das Oberflächenintegral läuft über eine beliebige Fläche, die gänzlich in der Tunnelregion liegt. Näherungsweise ergibt sich für den Betrag des Matrixelements $M_{\mu\nu}$:

$$|M_{\mu\nu}| = C e^{-\kappa z} \quad \text{mit} \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m\Phi}{\hbar^2}} \quad \text{Gl. 2.4.}$$

Eine genauere, dreidimensionale Berechnung des Matrixelements $M_{\mu\nu}$ findet man in Ref. [7]. Um den Tunnelstrom nach Gl. 2.2. zu berechnen, muß man die Wellenfunktionen von Probe und Spitze explizit kennen. Dies ist aber in den meisten Fällen weder für die Probe, noch für die Spitze möglich, zumal bei der Tunnelspitze nicht einmal die geometrische Form exakt bekannt ist. Das einfachste Modell für die Tunnelspitze wurde von Tersoff und Hamann [8] vorgeschlagen und besteht in einer räumlich kugelförmigen Stromquelle, von der aus nur Elektronen mit $E = E_F$ tunneln. Mit dieser Annahme ergibt sich eine einfache Interpretation von STM Bildern, die im "constant-current-mode" aufgenommen wurden. Gl. 2.2. vereinfacht sich dann auf:

$$I \propto \sum_{\nu} |\psi(\vec{r}_t)|^2 \delta(E_{\nu} + eU - E_F) \equiv \rho(\vec{r}_t, E_F - eU) \quad \text{Gl. 2.5.}$$

Das mit dem STM bei konstantem Tunnelstrom gewonnene Bild ist also der geometrische Ort konstanter elektronischer Zustandsdichte der Oberfläche bei der Energie $E_F - eU$.

Mit dem Rastertunnelmikroskop erhält man aber nicht nur Informationen über die Topographie einer Oberfläche, sondern mit Hilfe von STS (Scanning Tunneling Spectroscopy, a. d. Englischen - ortsaufgelöste Tunnelspektroskopie) auch Aussagen über deren chemische Beschaffenheit. Ich möchte darauf nicht näher eingehen, sondern auf die Literatur verweisen [9].

Für den bedeutend komplizierteren Fall, daß die Oberfläche mit einem Adsorbat bedeckt ist, ist die Theorie auch schon weit fortgeschritten. Lang hat folgenden Idealfall betrachtet:

zwei sich gegenüberstehende ebene Metalloberflächen, die nach dem "Jellium Modell" [10] behandelt werden, sind mit je einem Adsorbatatom (Na, S, He) belegt. Lang hat für dieses Modell die Konturlinie $z(x,y,I)$ für konstanten Strom I exakt berechnet und das Ergebnis mit

einem mit der Tersoff-Hamann Näherung gewonnenen Resultat verglichen [11]. Der Vergleich zeigte, daß die Tersoff-Hamann Näherung nur sehr wenig von der exakten Lösung abweicht.

Vor kurzem gelang auch ein sehr überzeugender experimenteller Nachweis der Gültigkeit der Lang'schen Theorie und der Tersoff-Hamann Näherung. Eigler *et al.* haben bei konstant gehaltenem Tunnelstrom ein auf einer Ni (110) Oberfläche adsorbiertes Xe Atom abgebildet und die Konturlinie $z(x,y,I)$ mit der theoretischen Konturlinie sowohl nach Lang's Theorie als auch nach der Tersoff-Hamann Näherung verglichen [12]. Die Übereinstimmung ist exzellent und bestätigt somit die Anwendbarkeit der Tersoff-Hamann Näherung und der Theorie von Lang [11,13].

Obige Theorien gehen davon aus, daß die Oberfläche durch die Gegenwart der Tunnelspitze nicht gestört wird. Diese Annahme ist in bestimmten Fällen nicht mehr gerechtfertigt. So wurde von Winterlin *et al.* gezeigt [14], daß die mit dem Tunnelmikroskop abgebildete Al (111) Oberfläche eine Korrugation zwischen 0.01 und 0.04 nm zeigt (je nach Abstand der Tunnelspitze von der Oberfläche), obwohl die totale Ladungsdichte an der Fermikante keine merkliche Korrugation aufweisen sollte. Eine Erklärung für dieses Phänomen ist, daß die attraktive Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe das Atom, über dem sich die Spitze gerade befindet, ein Stück aus der Oberfläche herauszieht und auch die Spitze etwas verformt wird.

Eine andere Erklärung besteht darin, daß durch den geringen Abstand zwischen Spitze und Probe ein gekoppelter Zustand zwischen Spitze und Probe entsteht, der nicht mehr nach Gl. 2.2. behandelt werden kann.

In jedem Fall zeigt dieses Ergebnis, daß man nicht von vornherein davon ausgehen kann, daß sich Spitze und Probe nur schwach stören. Man muß also auch bei der Interpretation von Kraftmikroskopbildern davon ausgehen, daß die Gegenwart der Spitze die Probenoberfläche unter Umständen stark beeinflusst.

2.2. Theorie der Rasterkraftmikroskopie

2.2.1. Kräfte zwischen Atomen im Vakuum

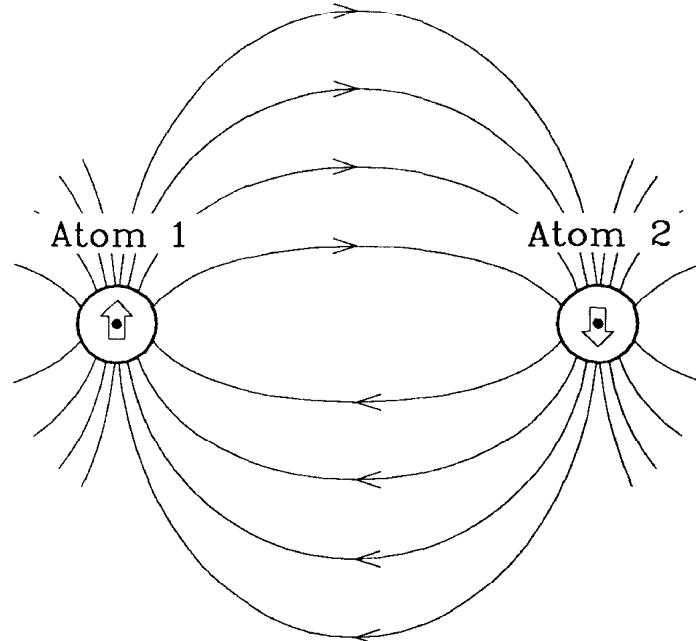


BILD 2.3. VAN-DER-WAALS WECHSELWIRKUNG ZWEIER ATOME IM VAKUUM

Einen sehr guten Überblick über Kräfte zwischen Atomen, Molekülen und Oberflächen vermittelt das Buch von Israelachvili [15]. Von den vier Grundkräften schwache Wechselwirkung, starke Wechselwirkung, Gravitation und elektromagnetische Wechselwirkung ist für die Wechselwirkung zweier Atome im Vakuum im für die Kraftmikroskopie relevanten Abstandsbereich nur die elektromagnetische Wechselwirkung von Belang. Am stärksten und am langreichweitigsten ist die Wechselwirkung geladener Atome. Die van-der-Waals Wechselwirkung verursacht auch bei neutralen Atomen eine attraktive Wechselwirkung. Sie wird auch als induzierte Dipol-Dipol Wechselwirkung bezeichnet. Die Ursache der van-der-Waals Wechselwirkung ist, daß selbst Atome, deren Dipolmoment im zeitlichen Mittel verschwindet, ein momentanes Dipolmoment besitzen. Das Feld dieses Dipols kann in einem benachbarten Atom ebenfalls ein Dipolmoment induzieren und führt so zu einer attraktiven Wechselwirkung. Diese fluktuierenden Dipolfelder breiten sich mit Lichtgeschwindigkeit aus. Für Abstände bis etwa 50 nm ist die Abstandsabhängigkeit der van-der-Waals Wechselwirkung, wie die der statisch induzierten Dipol-Dipol Wechselwirkung, proportional zu r^{-6} [15]. Für größere Abstände fällt die van-der-Waals Wechselwirkung aufgrund von Retardierungseffekten mit r^{-7} ab. Diese Erklärung der van-der-

Waals Wechselwirkung ist nur qualitativ, die theoretische Begründung folgt aus der Quantenelektrodynamik [16].

Bringt man zwei Atome so nah aneinander, daß sich deren Elektronenwolken überlappen, so stoßen sie sich ab. Ein empirisches Potential, das sowohl Anziehung als auch Abstoßung der Atome berücksichtigt ist das Lennard-Jones Potential [17] .

$$V(\mathbf{r}) = -2\varepsilon \left\{ \left(\frac{\mathbf{r}}{\sigma} \right)^{-6} - \left(\frac{\mathbf{r}}{\sigma} \right)^{-12} \right\} \quad \text{Gl. 2.6.}$$

Das energetische Minimum wird beim Lennard-Jones Potential beim Abstand $r = 2^{1/6} \sigma$ erreicht. Die Gesamtenergie ist bei diesem Abstand $-\varepsilon$, der Anteil des repulsiven Potentials ε und der Anteil des attraktiven van-der-Waals Termes -2ε . Der empirische Parameter σ läßt sich mit $\sigma = 2^{-1/6} r_0$ ($2^{-1/6} = 0.89..$) ausdrücken, wobei r_0 der Gleichgewichtsabstand eines sonst keinen äußeren Kräften unterworfenen Atompaars ist. Der repulsive Teil im Lennard-Jones Potential basiert mehr auf mathematischer Einfachheit als auf einer theoretischen Begründung.

Neben einem $(r/\sigma)^{-12}$ Term wird auch noch das Potential unendlich harter Kugeln benutzt. Dieses Potential ist null für alle Abstände größer σ und unendlich für kleinere Abstände. Israelachvili benutzt außerdem noch $v(r) = c \exp(-r/\sigma)$ mit σ zwischen 0.02 nm und 0.03 nm als repulsives Potential. Dieses Potential hat die stärkste theoretische Basis - die Wellenfunktionen gebundener Elektronen fallen exponentiell mit dem Abstand ab, und die Abstoßung ist proportional zum Überlapp der Wellenfunktionen. Gordon und Kim haben das Potential zwischen zwei Atomen mit abgeschlossenen Schalen berechnet [18]. Sie berechneten auch die Wechselwirkung eines K^+ Ions mit einem Cl^- Ion und berücksichtigten dabei auch das Pauli'sche Ausschließungsprinzip.

Die Punkte in Bild 2.4. zeigen die von Gordon und Kim berechneten Werte für den abstoßenden Anteil des Potentials im Fall von K^+ und Cl^- . Die Geraden repräsentieren die von Israelachvili vorgeschlagene exponentielle Abhängigkeit mit den beiden Grenzwerten für σ .

Es ist interessant, daß die Variation des abstoßenden Potentials mit dem Abstand wie auch der Tunnelstrom eine exponentielle Abstandsabhängigkeit aufweisen. Aus Bild 2.4. kann man entnehmen, daß die repulsive Kraft beim Gleichgewichtsabstand der Ionen bei einer Abstandsänderung um 0.1 nm um etwa den Faktor 100 zunimmt. Daß die Variation mit dem Abstand beim repulsiven Anteil des Potentials stärker ist als die Abstandsabhängigkeit des Tunnelstromes, kann man damit erklären, daß Valenzelektronen in Isolatoren stärker gebunden sind als Valenzelektronen im Leitungsband von Metallen und die zugehörigen Wellenfunktionen deshalb stärker abklingen.

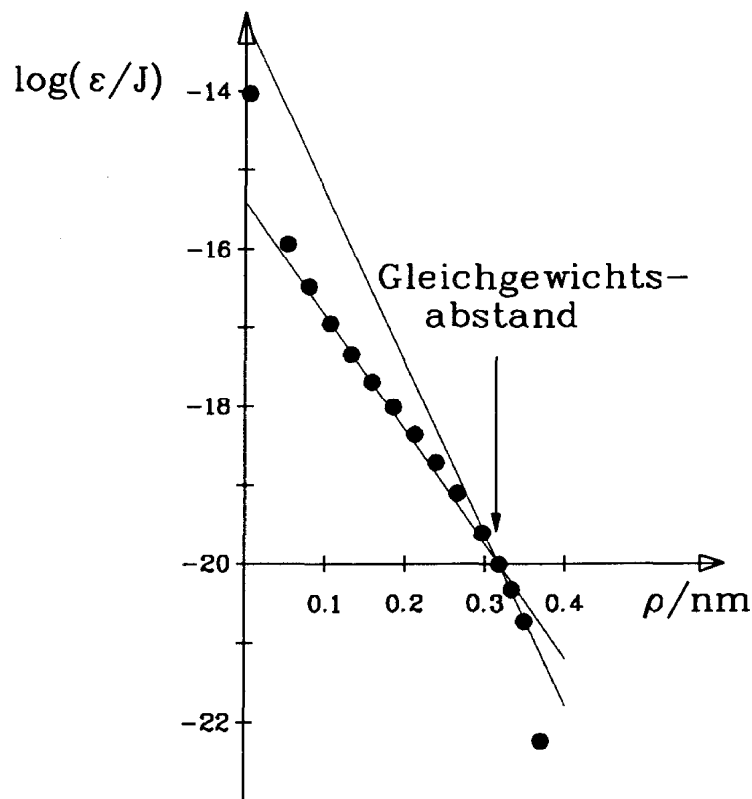


BILD 2.4. ABSTOßENDER ANTEIL DES POTENTIALS ZWISCHEN K^+ UND Cl^- NACH [18]. DER ATTRAKTIVE ANTEIL IST HIER NICHT BERÜCKSICHTIGT. DAS GESAMTPOTENTIAL (ATTRAKTIVER PLUS REPULSIVER ANTEIL) ERGIBT EIN MINIMUM BEI EINEM GLEICHGEWICHTSABSTAND VON ETWA 0.31 NM.

Wichtig war für die Ergebnisse von Gordon und Kim, daß beide Ionen oder Atome geschlossene Edelgasschalen aufweisen. Da in dieser Dissertation hauptsächlich KBr untersucht wurde und Br⁻ ebenfalls die Edelgaskonfiguration aufweist, sind die Resultate von Gordon und Kim besonders interessant.

2.2.2. Rasterkraftmikroskopie

Beim Rasterkraftmikroskop führt man eine feine Spitze an eine Oberfläche und mißt die zwischen Oberfläche und Spitze wirkende Kraft. Rastert man die Oberfläche ab, während man die Kraft mit einer Rückkoppelung konstant hält ("constant-force-mode"), so erhält man durch das Rückkoppelsignal ein Bild der Oberfläche. Bei atomar ebenen Proben kann man ähnlich wie beim Rastertunnelmikroskop im "constant-height-mode" die Höhe der Kraftfeder konstant halten und die Variation der Kraft mit der Position aufzeichnen.

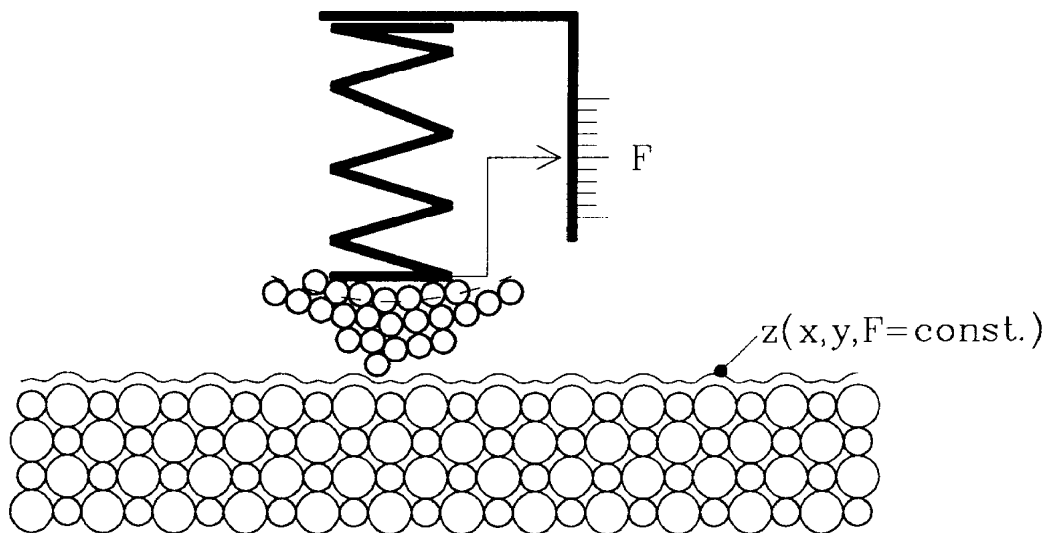


BILD 2.5. PRINZIP DES RASTERKRAFTMIKROSKOPS

Das Prinzip des Kraftmikroskops wurde bereits im Jahre 1967 im sogenannten Profilometer [19,20] ausgenutzt. Die Spitze des Profilometers wurde allerdings mit einer Kraft von bis zu 10^{-4} N auf die Oberfläche gedrückt, so daß die Oberfläche auf atomarer Skala zerstört wurde. Teague *et al.* [21] erreichten mit einem Profilometer eine laterale Auflösung von 100 nm und eine vertikale Auflösung von 1 nm.

Für eine Abschätzung der Kraft, die man mit einer Spitze auf ein Oberflächenatom ausüben kann, ohne das Atom aus der Oberfläche herauszureißen oder sonst wie zu verändern, ist es hilfreich, die Bindungsverhältnisse zu betrachten. Die Bindungsenergie in einem Kristall beträgt typischerweise einige Elektronenvolt pro Bindung. Nimmt man an, daß diese Energie

aufgebracht wird, wenn man zwei Atome im Festkörper um 0.03 nm auseinanderzieht, so ergibt sich daraus eine Kraft von einigen Nanonewton. Man kann also davon ausgehen, daß man kristalline Festkörperoberflächen mit einer Kraft von einigen Nanonewton abtasten darf, ohne diese zu zerstören. Es müßte also theoretisch möglich sein, eine feine Spitze so nah an eine Oberfläche zu bringen, bis eine Kraft von einigen Nanonewton wirkt und dann diese Spitze über die Oberfläche zu rastern, um ein Bild derselben zu erhalten.

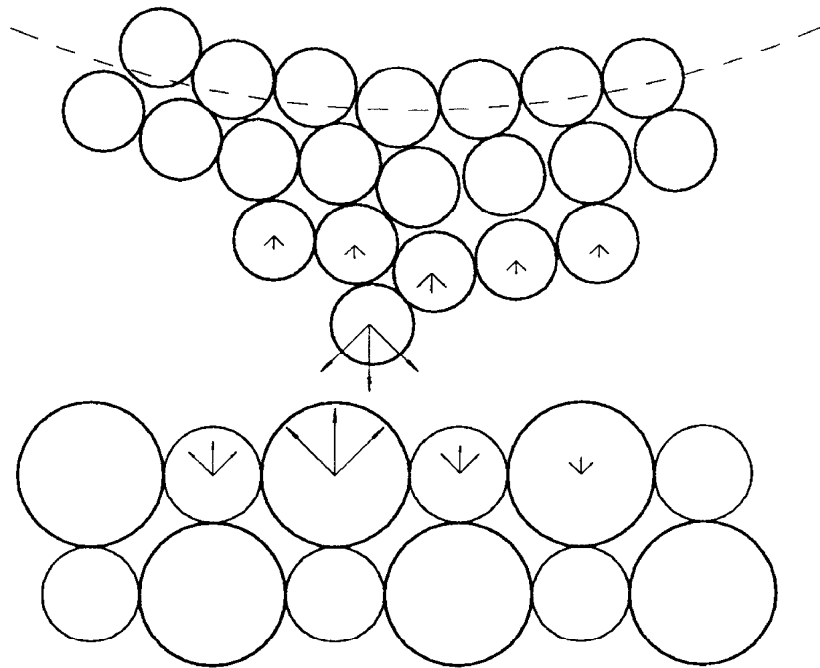


BILD 2.6. WECHSELWIRKUNG ZWISCHEN SPITZE UND PROBE BEIM AFM. DIE LÄNGE DER PFEILE IST EIN MAß FÜR DIE ZWISCHEN DEN SPITZEN- UND PROBENATOMEN WIRKENDEN KRÄFTE.

Die Kräfte, die in der Kraftmikroskopie zwischen Spitze und Probe wirken, entsprechen der Gewichtskraft eines Wassertröpfchens von 70 µm Durchmesser. Es ist experimentell möglich, wenn auch nicht einfach, derart kleine Kräfte zu messen.

Erleichtert wird das Problem, aus derart kleinen Kräften ein Bild einer Oberfläche zu gewinnen, wenn sich die Kraft zwischen Oberfläche und Spitze bei kleinen Abstandsänderungen stark ändert. Wie wir in Kapitel 2.2.1. gesehen haben, erfüllt die repulsive Kraft diese Bedingung - sie variiert sogar noch stärker mit dem Abstand als der Tunnelstrom bei Metallen. Aus Bild 2.6. sieht man anschaulich, daß man für sehr kurzreichweitige Kräfte möglicherweise atomare Auflösung erreichen kann. Experimentell

zeigt sich, daß man im repulsiven Modus, d. h. wenn die AFM-Spitze auf die Probe drückt, atomare Auflösung erreichen kann.

Bei der Tunnelmikroskopie ergab sich ein sehr einfacher Zusammenhang zwischen dem Tunnelstrom und dem Abstand zwischen Spitze und Probe (Gl. 2.1.). Die Natur der Kräfte zwischen Festkörpern oder zwischen einem Atom und einer Oberfläche ist nicht mehr so einfach wie der Zusammenhang zwischen Tunnelstrom und Abstand im Falle des Rastertunnelmikroskops. Im repulsiven Modus (d.h. das vorderste Atom der Spitze und die Probenoberfläche sind sich so nah, daß sie sich abstoßen) ist die Interpretation der Bilder relativ einfach, da das abstoßende Potential durch die Ladungsdichte der Elektronen verursacht wird. Bilder, die im repulsiven Modus aufgenommen wurden, kann man näherungsweise als eine Karte der Elektronendichte einer Oberfläche interpretieren. Durch die starke Abstandsabhängigkeit der repulsiven Kräfte liefert praktisch nur das vorderste Spitzenatom einen Beitrag zur Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe und so ist es möglich, atomare Auflösung zu erhalten. Albrecht *et al.* haben den Kontrast für eine Bornitridprobe und ein Sauerstoff-Spitzenatom unter der Annahme berechnet, daß ein Atom der Spitze über die Austauschwechselwirkung nach Gordon und Kim (siehe Bild 2.4.) mit einem Oberflächenatom wechselwirkt [22].

Arbeitet man mit einem Kraftmikroskop an Luft, so ist die Probe und die Spitze mit einem dünnen Film aus Wasser oder/und Kohlenwasserstoffen überzogen. Dieser Kontaminationsfilm verursacht starke Meniskuskräfte bis zu 1000 Nanonewton, so daß die Spitze die Probe zerstören kann.

Breibt man das Kraftmikroskop im Ultrahochvakuum, so vermeidet man den störenden Kontaminationsfilm und die daraus resultierenden Meniskuskräfte. Die van-der-Waals Wechselwirkung aber verursacht auch im Vakuum eine Anziehung zwischen der Spitze des Kraftmikroskops und der Probe. Die Spitze eines Kraftmikroskopes ist im Vergleich zu atomaren Dimensionen ein makroskopisches Gebilde. Es kann sich eine erhebliche attraktive Kraft durch van-der-Waals Wechselwirkung einstellen. Diese Anziehung kann so stark sein, daß die zum Ausgleich dieser Anziehung nötige repulsive Kraft größer ist, als es ein einzelnes Spitzenatom zu übertragen vermag. Die Folge davon ist, daß die Spitze so stark plastisch

verformt wird, bis die Kontaktfläche groß genug ist, daß sie die zur Kompensation der attraktiven Kraft nötige repulsive Kraft übertragen kann.

Hamaker hat die van-der-Waals Kraft für makroskopische Körper verschiedener Geometrien berechnet [23]. Um die van-der-Waals Wechselwirkung zwischen makroskopischen Körpern zu berechnen, muß man die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Atomen aufintegrieren. Die geometrische Form der Spitze ist im allgemeinen nicht bekannt. Für eine Abschätzung der van-der-Waals Kraft ist es hilfreich, die Spitze als Kugel mit Radius R zu betrachten.

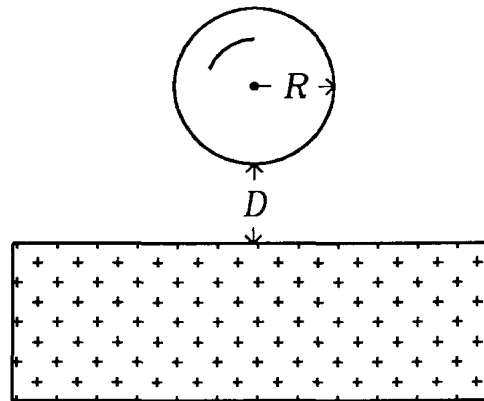


BILD 2.7. VAN-DER-WAALS WECHSELWIRKUNG EINER KUGEL MIT EINER OBERFLÄCHE

Für den Spezialfall einer Kugel mit Radius R , die im Abstand D über einer ebenen Oberfläche ist, ergibt sich für den Fall $D \ll R$ eine attraktive Kraft von

$$F = AR/6D^2, \quad \text{Gl. 2.7.}$$

wobei A die Hamakerkonstante ist und für die meisten Festkörper etwa 10^{-19} J beträgt [Kapitel 10.3. in 15].

Albrecht hat ein verfeinertes Modell für die Spitze eines Kraftmikroskopes (zusammengesetzt aus einem Kegelstumpf, der an seinem Ende knickfrei in eine Kalotte übergeht, bestehend aus SiO_2) verwendet und die van-der-Waals Anziehung zwischen dieser Spitze und einer ebenen SiO_2 Oberfläche berechnet [24]. Die Ergebnisse weichen für praktisch relevante Probenabstände nur um maximal 20 % von denen einer Kugel mit dem Krümmungsradius der Kalotte ab. Nimmt man an, daß außer der van-der-Waals Anziehung keine weiteren

attraktiven Potentiale existieren und das repulsive Potential kurzreichweitig ist, so kann man aus der maximalen Anziehungskraft den Krümmungsradius der Spitze abschätzen. Die exakte Form der Spitze ist nicht bekannt, aber man kann von einer kugelförmigen Spitze als Annahme ausgehen und die theoretische Abstandsabhängigkeit $F(D) = AR/6D^2$ mit der experimentell gefundenen vergleichen. In Kapitel 5.3. wird gezeigt, daß die Vereinfachung einer kugelförmigen Spitze zu grob ist. Mit Hilfe der experimentell gefundenen Abstandsabhängigkeit wird ein verfeinertes Spitzenmodell entwickelt.

Es wurde vorgeschlagen, die van-der-Waals Wechselwirkung zur Erzeugung eines Bildes mit einem Kraftmikroskop zu nutzen [25]. Die laterale Auflösung sollte mit einer sphärischen Metallspitze mit einem Krümmungsradius von etwa 500 nm besser als 100 nm sein.

Girard *et al.* haben die van-der-Waals Kraft für NaCl (001) und eine Wolframspitze mit einem Durchmesser von 0.4 nm berechnet [26]. Sie benutzten dazu ein diskretes Modell, d. h. das Modell berücksichtigt die atomare Struktur der Oberfläche. Nach ihren Rechnungen ist die van-der-Waals Kraft zwischen einer sphärischen Wolframspitze mit einem Durchmesser von 0.4 nm bei einem Abstand zwischen Spitze und Oberfläche von 0.25 nm groß genug, um damit atomare Auflösung auf NaCl zu erreichen. Die experimentelle Verifikation steht noch aus.

Neben den repulsiven Austauschkräften und den van-der-Waals Kräften kann man auch mit magnetischen Kräften Bilder von Oberflächen mit einer Auflösung von 10 nm gewinnen [27]. Die Spitzen werden elektrochemisch geätzt und bestehen aus Eisen, Kobalt oder Nickel.

2.2.3. Rasterkraftmikroskopie an Ionenkristallen

Alle bisher erzielten atomar aufgelösten Bilder von Ionenkristallen wurden im repulsiven Modus erzeugt. Die Kraftfeder wird zunächst durch van-der-Waals Kräfte angezogen (an Luft auch durch Meniskuskräfte), bis die Spitze der Probe so nah kommt, daß repulsive Kräfte durch Austauschwechselwirkung zum Tragen kommen. Das repulsive Potential nach Gordon und Kim (Bild 2.4.) ist für Alkalihalogenide direkt anwendbar, da die Alkaliatome ihr Valenzelektron an das Halogenatom übertragen und so beide Ionen gefüllte Außenschalen aufweisen. Wichtig ist dabei, daß die Summe aus den attraktiven Kräften zwischen Spitze und Probe und der aus der Biegung der Kraftfeder resultierenden Kraft nicht größer ist als die Kraft, die ein Atom übertragen kann.

Bild 2.8. verdeutlicht den bei Ionenkristallen geltenden Abbildungsmechanismus. Auf die Spitze wirkt eine attraktive van-der-Waals Kraft F_{vdW} , deren Stärke von der geometrischen Form der Spitze abhängt, eine repulsive Austauschkraft F_{GK} , deren Abstandsabhängigkeit von

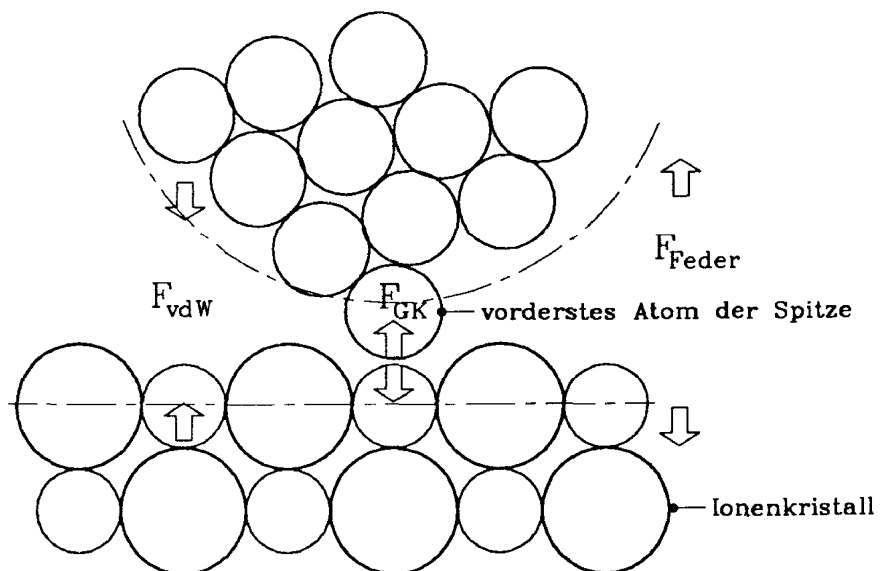


BILD 2.8. ABBILDUNGSMECHANISMUS IM REPULSIVEN MODUS. DIE SUMME DER AUF DIE SPITZE WIRKENDEN KRÄFTE ($F_{\text{VDW}} + F_{\text{GK}} + F_{\text{FEDER}}$) MUß NULL ERGEBEN.

Gordon und Kim [18] berechnet wurde und die Federkraft F_{Feder} . Im Idealfall kompensiert man den größten Teil der attraktiven van-der-Waals Kraft durch die Federkraft, so daß der verbleibende Betrag der Kraft klein genug ist, daß er von zwei Atomen übertragen werden kann.

2.2.4. Elektrostatischer Abbildungsmechanismus für Alkalihalogenide

Ein bisher in der Literatur noch nicht diskutierter Mechanismus, der atomare Auflösung auf Ionenkristallen ermöglicht, ist der elektrostatische Abbildungsmechanismus. Für die atomare Auflösung eines Rastermikroskops ist es wichtig, daß die zur Erzeugung des Bildes ausgenutzte Wechselwirkung eine kurze Reichweite hat, damit die Wechselwirkung im wesentlichen auf das vorderste Spitzenatom und die Oberfläche beschränkt ist.

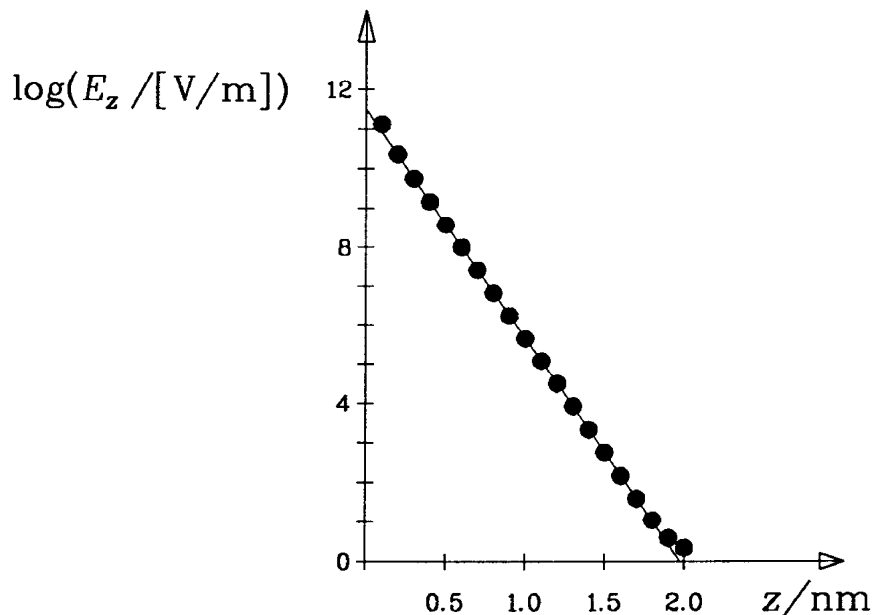


BILD 2.9. z KOMPONENTE DES ELEKTROSTATISCHEN FELDES ÜBER EINEM KALIUMATOM AUF EINER (001) OBERFLÄCHE. DIE PUNKTE BEI $z = 1.9$ NM UND $z = 2$ NM WEICHEN AUFGRUND DER ENDLICHEN GRÖÖE DES KRISTALLITS ETWAS VON DER GERADEN AB.

Für ein Gitter mit NaCl Struktur (einfach positiv geladene Ionen auf den Na Plätzen und einfach negativ geladene Ionen auf den Cl Plätzen) wurde das elektrische Feld mit Hilfe des Superpositionsprinzips numerisch berechnet (Programm siehe Anhang). Als Modell diente dabei ein Kristallit mit den Gitterparametern von KBr, bestehend aus $81 \times 81 \times 81$ kubischen (nichtprimitiven) Einheitszellen.

Das Ergebnis ist in Bild 2.9. dargestellt, die z -Komponente des elektrostatischen Feldes über der (001) Oberfläche eines Ionenkristalls fällt in z -Richtung exponentiell ab. Es läßt sich

zeigen, daß die dominierende Fourierkomponente des elektrostatischen Feldes bei Alkalihalogeniden mit fcc Struktur mit einer Rate $\exp(-2\pi z/a_1)$ abfällt [28], wobei a_1 die Gitterkonstante des Oberflächengitters ist ($a_1 = a_0/\sqrt{2}$ für fcc Gitter). Für KBr ($a_0 = 0.66$ nm) ergibt sich daraus, daß der Betrag des elektrischen Feldes bei einer Vergrößerung des Abstandes um 0.17 nm auf ein Zehntel abfällt.

Die Spitze des Kraftsensors wird durch dieses elektrostatische Feld polarisiert, wie es in Bild 2.10. schematisch dargestellt ist. Das im Spitzenatom induzierte Dipolmoment (unter der Annahme einer isotropen Polarisierbarkeit) ist gegeben durch:

$$p_{\mu} = \alpha \epsilon_0 E_{\mu}, \quad \text{Gl. 2.8.}$$

dabei ist α die elektrische Polarisierbarkeit und ϵ_0 die elektrische Feldkonstante. Die Wechselwirkung dieses Dipols mit dem elektrostatischen Feld verursacht eine Kraft in z Richtung mit dem Betrag:

$$F_z = p_x \frac{\partial E_z}{\partial x} + p_y \frac{\partial E_z}{\partial y} + p_z \frac{\partial E_z}{\partial z}. \quad \text{Gl. 2.9.}$$

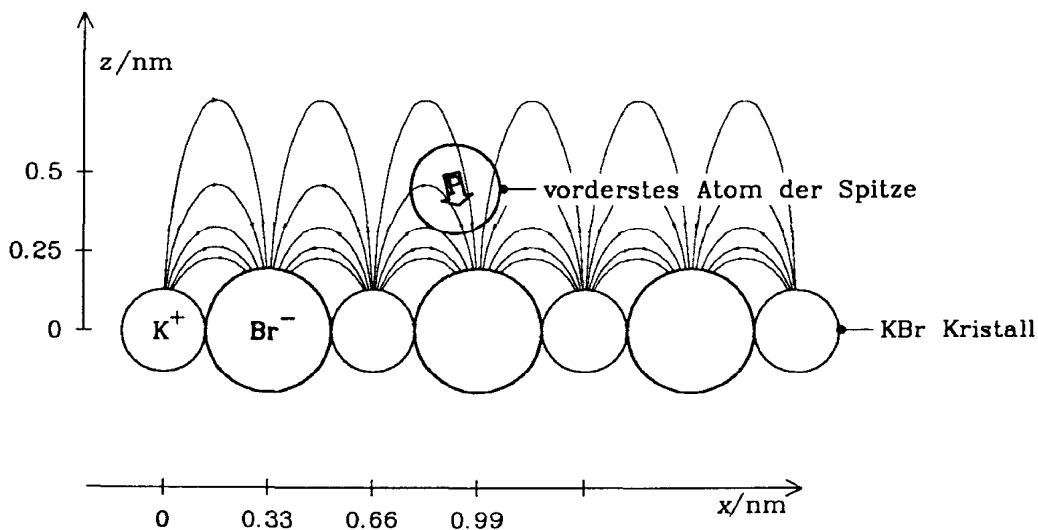


BILD 2.10. AFM-SPITZE IM ELEKTROSTATISCHEN FELD EINER (001) KBR OBERFLÄCHE.

Der Betrag des Dipolmomentes ist proportional zur elektrischen Feldstärke, und die z -Komponente der auf die Spitze wirkenden Kraft ist gegeben durch das Skalarprodukt aus dem Dipolmoment und dem Gradienten der z -Komponente der elektrischen Feldstärke. Damit ist die Kraft proportional zum Gradienten des Quadrats der elektrischen Feldstärke. Die auf die Spitze wirkende Kraft fällt folglich bereits bei einer Erhöhung des Abstandes um 0.09 nm auf

ein Zehntel ab (bei KBr). Die Abstandsabhängigkeit der zwischen Spitze und Probe wirkenden elektrostatischen Kraft ist also etwa genauso stark wie die Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand im Fall des Rastertunnelmikroskops bei metallischer Spitze und Probe. Nimmt man an, daß das vorderste Spitzenatom ein Sauerstoffatom ist (Polarisierbarkeit eines O^{2-} Ions = $3.88 \times 10^{-30} \text{ m}^3$, aus [29]), so ergibt sich bei einem minimalen Abstand von Probe und Spitze von 0.34 nm mit der elektrischen Feldstärke $E_z = E_0 \exp[-z/0.0738 \text{ nm}]$ und $E_0 = 5 \times 10^{11} \text{ V/m}$ eine Kraft auf das Spitzenatom von $F_{\text{dip}} = 5.5 \times 10^{-12} \text{ N}$, wenn sich die Spitze unmittelbar über einem K^+ oder Br^- Ion befindet. Der Feldverlauf auf konstanter Höhe z ist näherungsweise gegeben durch $E_z = E_0 \cos(2\pi x/a_0) \cos(2\pi y/a_0)$ mit der kubischen Gitterkonstanten $a_0 = 0.66 \text{ nm}$. In Bild 2.11. ist die Kraft auf ein Sauerstoffatom in Abhängigkeit der x Koordinate bei konstanter Höhe z über der KBr (001) Oberfläche aufgetragen. Das Computerprogramm, mit dem die elektrostatische Kraft berechnet wurde, ist im Anhang wiedergegeben (der Term in Gl. 2.9. mit $p_y \partial E_z / \partial y$ verschwindet für $y = 0$ aus Symmetriegründen).

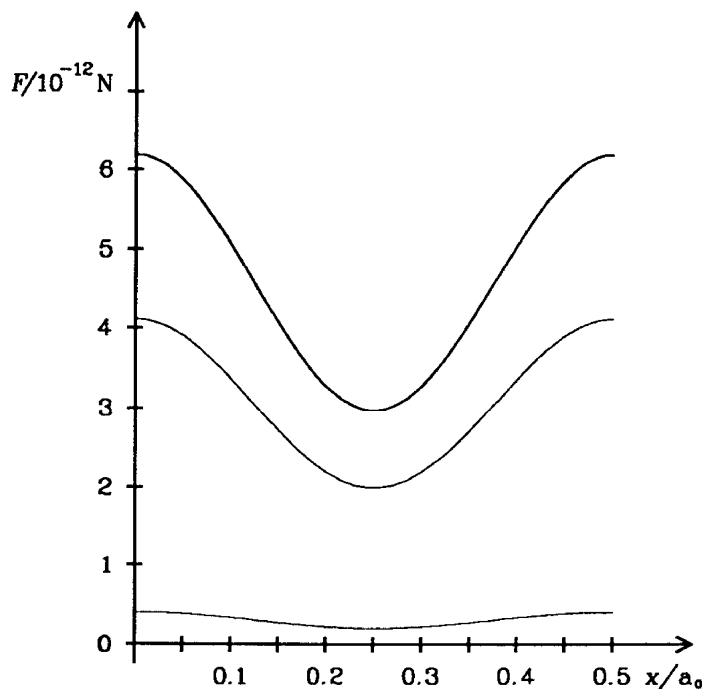


BILD 2.11. ATTRAKTIVE ELEKTROSTATISCHE KRAFT AUF EIN SAUERSTOFFION ÜBER EINEM ALKALIHALOGENID MIT NaCl STRUKTUR IN ABHÄNGIGKEIT DER x KOORDINATE ($y = 0$). DIE KRAFT IST ÜBER EINEM ION AN EINEM Na PLATZ GENAUSO GROSS WIE ÜBER EINEM ION AUF EINEM Cl PLATZ. DIE UNTERSTE KURVE BEZIEHT SICH AUF EINEN ABSTAND DES MITTELPUNKTS DES SAUERSTOFFIONS VON DER OBERFLÄCHE VON 0.435 nm, DER ABSTAND BEI DER MITTLEREN KURVE BETRÄGT 0.35 nm UND BEI DER OBEREN KURVE BETRÄGT DER ABSTAND 0.335 nm.

Dieses Modell enthält drei wesentliche Vereinfachungen:

- a) das Spitzenatom wird als punktförmig angenommen,
- b) der Einfluß des Spitzenatoms auf das elektrostatische Feld der Oberfläche wird vernachlässigt und
- c) die Polarisierbarkeit des Sauerstoffatoms wird trotz der starken Felder und Feldgradienten als linear angenommen.

Wenn obige Annahmen gültig sind, sollte es also möglich sein, daß man mit dem Rasterkraftmikroskop auf Alkalihalogeniden atomare Auflösung erreicht, ohne daß Spitze und Probe in Kontakt miteinander sind. Die Verifikation dieses elektrostatischen Abbildungsmechanismus ist eines der nächsten Ziele, die mit unserem Kraftmikroskop verfolgt werden.

Dazu muß man die Kraft innerhalb etwa 10^{-12} N konstant halten können. Mit unserem Mikroskop ist das im Moment noch nicht möglich, da die Vibrationsisolation noch nicht ausreichend ist, um eine derart gute Auflösung in der Abtastkraft zu erreichen. Wir arbeiten jedoch daran, die gesamte Vakuumanlage auf luftgefederte Füße zu stellen und erwarten, das Signal-Rausch Verhältnis um mindestens den Faktor hundert zu verbessern. Damit sollte es gelingen, mit Abtastkräften im Bereich von 10^{-12} N zu arbeiten.

Referenzen zu Kapitel 2

- [1] S. Gasiorowicz, *Quantenphysik*, (Oldenbourg Verlag, München 1981).
- [2] Ivar Giaever, *Phys. Rev. Lett.* **5**, 147, 464 (1960).
- [3] J. Nicol, S. Shapiro, and P. H. Smith, *Phys. Rev. Lett.* **5**, 461 (1960).
- [4] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982).
- [5] J. Tersoff, in: *Scanning Tunneling Microscopy*, S. 77, Hrsg.: R. J. Behm, N. Garcia, H. Rohrer (Kluwer Academic, Dordrecht 1988).
- [6] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 57 (1961).
- [7] C. Julian Chen, *Phys. Rev. B* **42**, 8841 (1990).
- [8] J. Tersoff and D.R. Hamann, *Phys. Rev. B* **31**, 805 (1985) und *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1998 (1983).
- [9] R. M. Feenstra, J. A. Stroscio and A. P. Fein, *Surf. Sci.* **181**, 295 (1987).
- [10] für eine Beschreibung des Jellium Modells siehe z.B. G. Burns, *Solid State Physics*, p. 702 (Academic Press, Orlando 1985).
- [11] N. D. Lang, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1164 (1986).
- [12] D. M. Eigler, P. S. Weiss, and E. Schweizer and N.D. Lang, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1189 (1991).
- [13] N. D. Lang, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 45 (1987).
- [14] J. Wintterlin, J. Wiechers, H. Brune, and T. Gritsch, H. Höfer and R. J. Behm, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 59 (1989).
- [15] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, (Academic Press, London 1985).
- [16] Itzykson, Zuber, S. 365, *Quantum Field Theory*, (Mc Graw-Hill, New York 1980).
- [17] J. E. Lennard-Jones, *Trans. Faraday Soc.* **28**, 334 (1932).
- [18] R. G. Gordon and Y. S. Kim, *J. Chem. Phys.* **56**, 3122, (1972).
- [19] J. B. P. Williamson, *Proc. Inst. Mech. Eng.* **182**, 21 (1967).
- [20] K. H. Guenther, P. G. Wierer, J. M. Bennett, *Appl. Optics* **23**, 3820 (1984).
- [21] E. C. Teague, F. E. Scire, S. M. Baker, S. W. Jensen, *Wear* **83**, 1 (1982).
- [22] T. R. Albrecht and C. F. Quate, *J. Appl. Phys.* **62**, 2599 (1987).
- [23] H. C. Hamaker, *Physica* **4**, 1058 (1937).
- [24] T. R. Albrecht, *Advances in Atomic Force Microscopy and Scanning Tunneling Microscopy*, Dissertation, Stanford University 1989.
- [25] U. Hartmann, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 465 (1991)
- [26] C. Girard, D. Van Labeke and J. M. Vigoureux, *Phys. Rev. B* **40**, 12133 (1989).
- [27] C. Schönenberger and S. F. Alvarado, *Z. Phys. B* **80**, 373 (1990).
- [28] J. E. Lennard-Jones and B. M. Dent, *Trans. Faraday Soc.* **24**, 92 (1928).
- [29] Ch. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6th ed., S. 371, (Wiley, New York 1986).

3. Experimenteller Aufbau

Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskope sind keine neuartigen Instrumente mehr und mittlerweile auch kommerziell erhältlich [1,2]. Außerdem sind einige hervorragende Übersichtsartikel [3,4,5] und ein Buch [6] erschienen, in denen Aufbau und Funktion von Rastersondenmikroskopen eingehend beschrieben werden.

Die Konstruktion des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Rasterkraftmikroskopes wird trotzdem in diesem Kapitel ausführlich geschildert, weil es das erste Kraftmikroskop ist, welches im Ultrahochvakuum bei Heliumtemperaturen arbeitet.

3.1. Vakuumsystem

Unser Ziel war es, ein Kraftmikroskop zu entwickeln, welches unter möglichst klar definierten Umständen arbeitet. Die Probe sollte *in situ* spaltbar sein, damit man eine klar definierte Oberfläche, die frei von Kontaminationen ist, erhält. Das Mikroskop sollte im Ultrahochvakuum arbeiten, damit die Probenoberfläche für die Dauer des Experiments sauber bleibt. Zudem sollte das Mikroskop auf 4.2 K kühlbar sein, damit die Effekte der thermischen Drift und der thermischen Anregung der Kraftfeder nur vermindert auftreten.

Bild 3.1. zeigt den gesamten Aufbau der Vakuumanlage mit allen vakuumtechnischen Bauteilen. Wir haben uns dazu entschlossen, das Mikroskop in eine sehr kleine Vakuumkammer einzubauen, welche dann als ganzes gekühlt wird. Das hat den Vorteil, daß beim Abkühlprozeß zunächst die Wände des Rezipienten kalt werden. Als letztes erst werden Probe und Kraftsensor kalt. Damit wird die Probe nicht durch von den Wänden desorbierende Gasteilchen kontaminiert. Die UHV Kammer, die das Mikroskop beinhaltet, hat ein sehr kleines Volumen von ca. 100 ml und kann durch ein zweikanaliges Ganzmetallventil gegenüber zwei getrennten Ultrahochvakuum-Pumpsystemen abgeschlossen werden. Das sogenannte Bypass-Pumpsystem hat den Zweck, die Kammer nach dem Belüften von Atmosphärendruck auf etwa 10^{-7} mbar zu bringen und während des Ausheizens (bei ca. 180°C) an ihr zu pumpen.

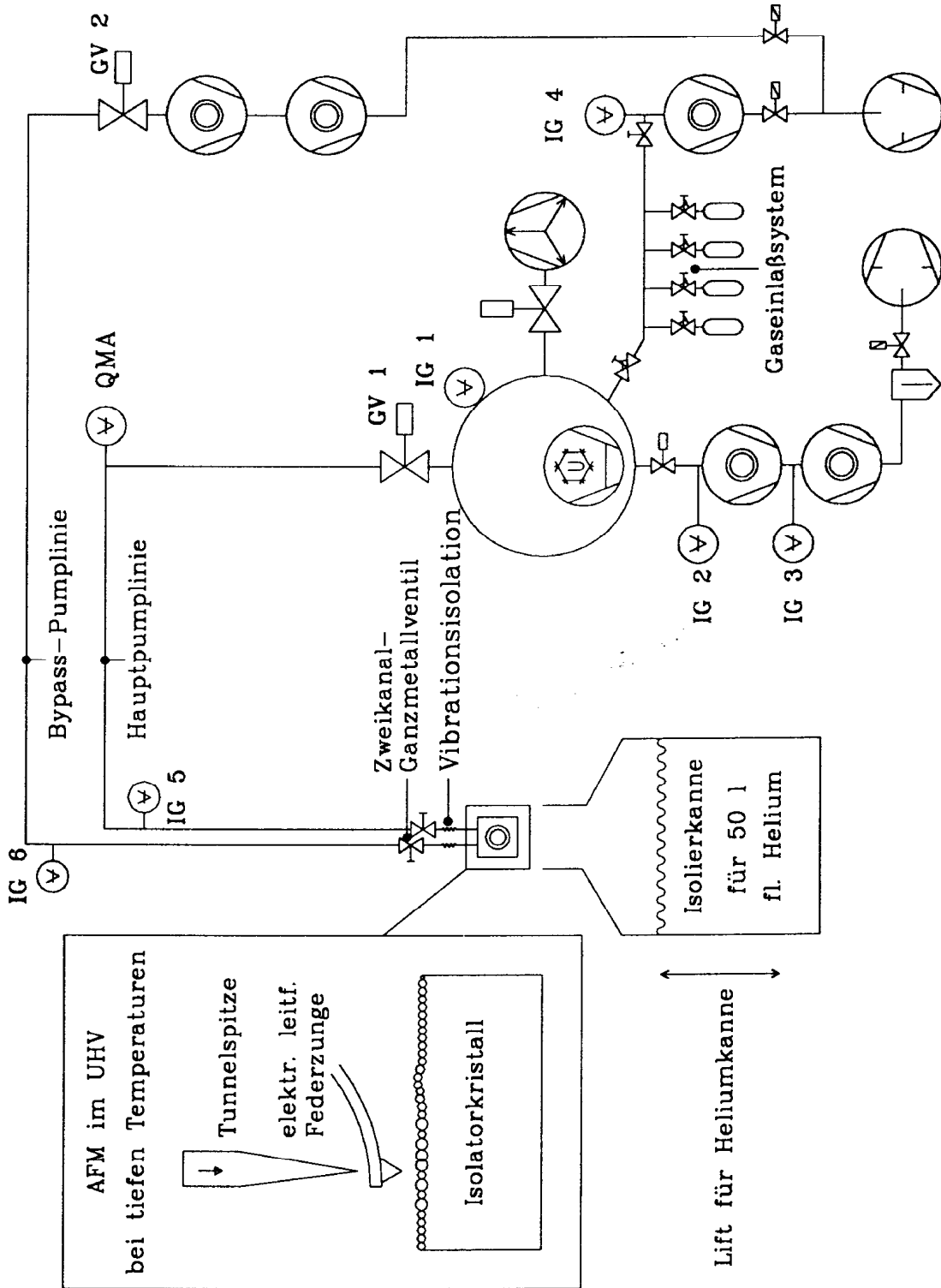


BILD 3.1. VAKUUMANLAGE MIT SCHEMATISCHER DARSTELLUNG DES KRAFTMIKROSKOPES

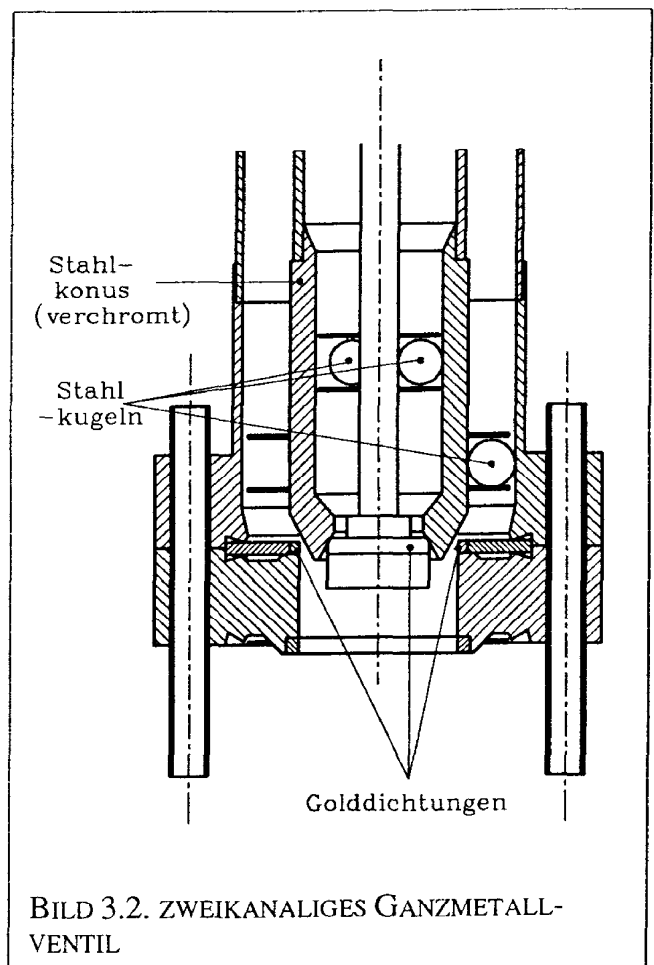
Dank des Bypass-Pumpensystems dauert es nur einen Tag, bis der Druck in der Mikroskopkammer nach dem Belüften wieder im Ultrahochvakuumbereich ist (die Zeit für den Wechsel der Probe oder der Kraftfeder ist darin eingeschlossen). Das Mikroskop ist zusammen mit allen für den Betrieb des Mikroskopes nötigen elektrischen und mechanischen Durchführungen auf einen CF 35 Flansch [7] gebaut und läßt sich durch das Lösen von sechs Schrauben von der Vakuumkammer abnehmen.

Der hohe Aufwand, den man für das Erreichen einer derart kurzen Totzeit treiben muß, rechtfertigt sich durch die folgenden Gründe:

a) das in dieser Dissertation beschriebene Instrument war das erste erfolgreich im Vakuum bei Tieftemperatur betriebene Kraftmikroskop. Daher waren noch keine Konstruktionskriterien bekannt - bei einem Einsatz im Vakuum und bei tiefen Temperaturen gelten gewisse Einschränkungen bezüglich der Verwendung von Materialien etc. welche im folgenden noch näher erläutert werden. Wir mußten also damit rechnen, daß das Instrument einige Evolutionszyklen durchlaufen mußte, bevor es die gestellten Erwartungen erfüllen würde.

b) aufgrund der kleinen Vakuumkammer ist es bei diesem Instrument nicht möglich, Probe, Spitze und Kraftfeder *in situ* auszuwechseln. Das bedeutet, daß die Kammer bei jedem Wechsel der Probe, Spitze oder Kraftfeder geöffnet werden muß.

Das Vakuumsystem ist so konzipiert, daß nach dem Ausheizen keine mechanischen Pumpen mehr benötigt werden. Damit werden durch die Pumpen keine Vibrationen mehr erzeugt. Das



Vakuum wird durch eine Titansublimationspumpe und eine Ionengetterpumpe aufrechterhalten. Der Druck beträgt in der Hauptkammer ca. $3 \cdot 10^{-11}$ mbar.

Das Hauptsystem wird im Idealfall nie belüftet. Wenn die Kammer lange genug ausgeheizt wurde (zwischen vier und zehn Stunden) und der Druck im Bypass-System ca. 10^{-7} mbar bei 180°C beträgt, wird das Bypass-Ventil geschlossen und das Hauptventil geöffnet. Dieses zweikanalige Ganzmetallventil kann sowohl bei 4.2 K als auch während des Ausheizens geöffnet und geschlossen werden und ist von Prof. Dr. Gerd Binnig, Dr. Christoph Gerber und Tom Heppell von VG Special Systems entwickelt worden. Bild 3.2. zeigt einen Querschnitt durch dieses Ventil.

Bei Zimmertemperatur beträgt der Druck in der Mikroskopkammer etwa 2×10^{-10} mbar. Obwohl wir den Druck in der Kammer bei 4.2 K nicht messen können, gehen wir davon aus, daß er der geringste je erreichte Druck ist. Wir starten bei einem Druck von ca. 10^{-10} mbar bei Zimmertemperatur und schließen die Ventile. Die verbleibenden Gase (außer He und H_2) frieren beim Abkühlen auf 4.2 K an der Kammerwand aus.

Die Füllung des Heliumdewars reicht aus, um das Mikroskop für etwa drei Tage auf 4.2 K zu halten. Durch die exzellenten Vakuumbedingungen bleibt die Probe für diese Zeit frei von Kontaminationen.

3.2. Schwingungsisolation

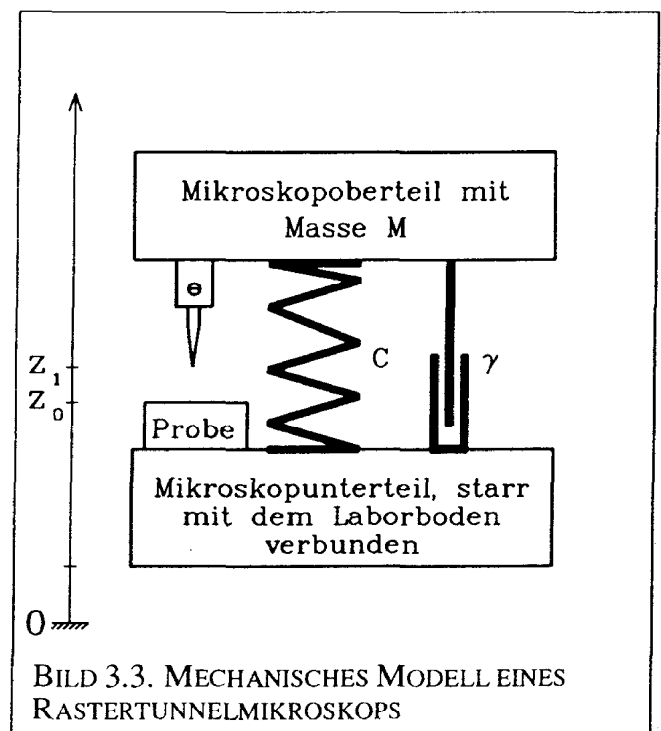
Bei Rastertunnel- / Rasterkraftmikroskopen ist der Abstand zwischen Probe und Abtastspitze ($z_1 - z_0$ in Bild 3.3.) nur Bruchteile von Nanometern groß. Der Tunnelstrom bzw. die Abtastkraft hängen empfindlich von $z_1 - z_0$ ab, darum soll dieser Abstand möglichst konstant bleiben.

Aus diesem Grund muß man das Mikroskop mechanisch sehr steif bauen und gegen äußere Vibrationen schützen.

In unserem Labor werden die Vibrationen hauptsächlich durch Ventilatoren, Transformatoren etc. erzeugt. Diese Vibrationen machen sich im Frequenzspektrum des Tunnelstroms als ganzzahlige Vielfache der Netzfrequenz bemerkbar.

Außerdem wirkt sich durch die Experimentatoren verursachter Trittschall und Verkehrslärm störend aus.

Man kann den störenden Einfluß äußerer Vibrationen vermindern, wenn man das Mikroskop so konstruiert, daß die tiefste Eigenfrequenz möglichst hoch liegt. Dies verdeutlichen die folgenden Betrachtungen. Bild 3.3. zeigt ein mechanisches Modell eines Rastertunnelmikroskops. Das Mikroskop ist ein kompliziertes mechanisches Gebilde mit vielen Eigenmoden und -frequenzen. Uns interessiert aus Gründen, die später ersichtlich werden, nur die tiefste Eigenfrequenz.



Die Differentialgleichung für die relative Bewegung zwischen Spitze und Probe lautet:

$$M d^2 z_1 / dt^2 = -C(z_1 - z_2) - \gamma d(z_1 - z_2) / dt$$

Wir gehen dabei von einer linear mit der Geschwindigkeit zunehmenden Dämpfungskraft aus. Die Reibungskonstante γ kann man abschätzen, indem man das Tunnelmikroskop durch einen leichten Schlag zum Schwingen anregt, während man den Tunnelstrom mit einem Kopfhörer abhört oder auf einem Oszillograph beobachtet und die Abklingzeit abschätzt. Für eine Güte (Definition siehe Bild 3.4.) $Q = 1000$, ein für Raumtemperatur realistischer Wert, ergibt sich die in Bild 3.3. aufgezeichnete Abhängigkeit.

Nimmt man eine sinusförmige Anregung des Laborbodens an, d.h.

$$z_0(t) := c_0 + A_0 e^{i\omega t},$$

so ergibt sich für die zeitliche Abhängigkeit des Abstands zwischen Tunnelspitze und Probe:

$$z_1(t) - z_0(t) := c + A_1 e^{i\omega t}$$

mit dem Betrag des Amplitudenverhältnisses:

$$\left| \frac{A_1}{A_0} \right| = \frac{\omega^2}{\sqrt{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \omega^2 \omega_0^2 / Q^2}}$$

$$\omega_0^2 = \frac{C}{M}$$

$$Q = \frac{M \omega_0}{\gamma}$$

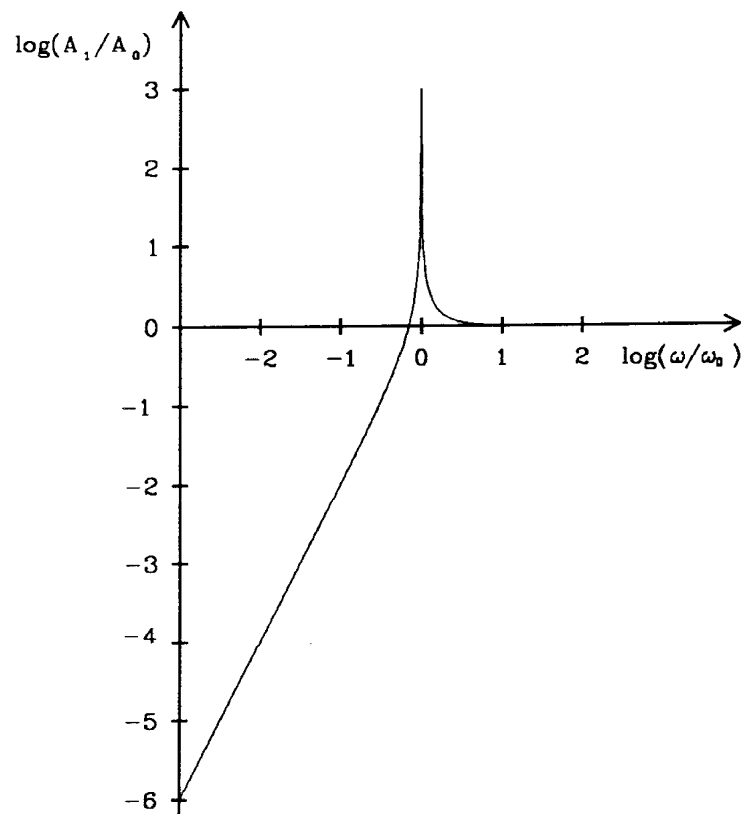


BILD 3.4. AMPLITUDENVERHÄLTNISS ZWISCHEN MODULATION DER TUNNELBARRIERE UND ANREGUNG

Die tiefste Eigenfrequenz ν_0 liegt bei unserem Mikroskop bei etwa 10 kHz. D. h., die Amplitude von Gebäudevibrationen mit einer Frequenz von 10 Hz wird um den Faktor 10^{-6} abgeschwächt. Höhere Frequenzen dagegen werden immer schlechter gedämpft. Aus diesem Grund empfiehlt es sich, das Mikroskop auf einen schwingungsgedämpften Unterbau zu stellen, wie es in Bild 3.5. dargestellt ist.

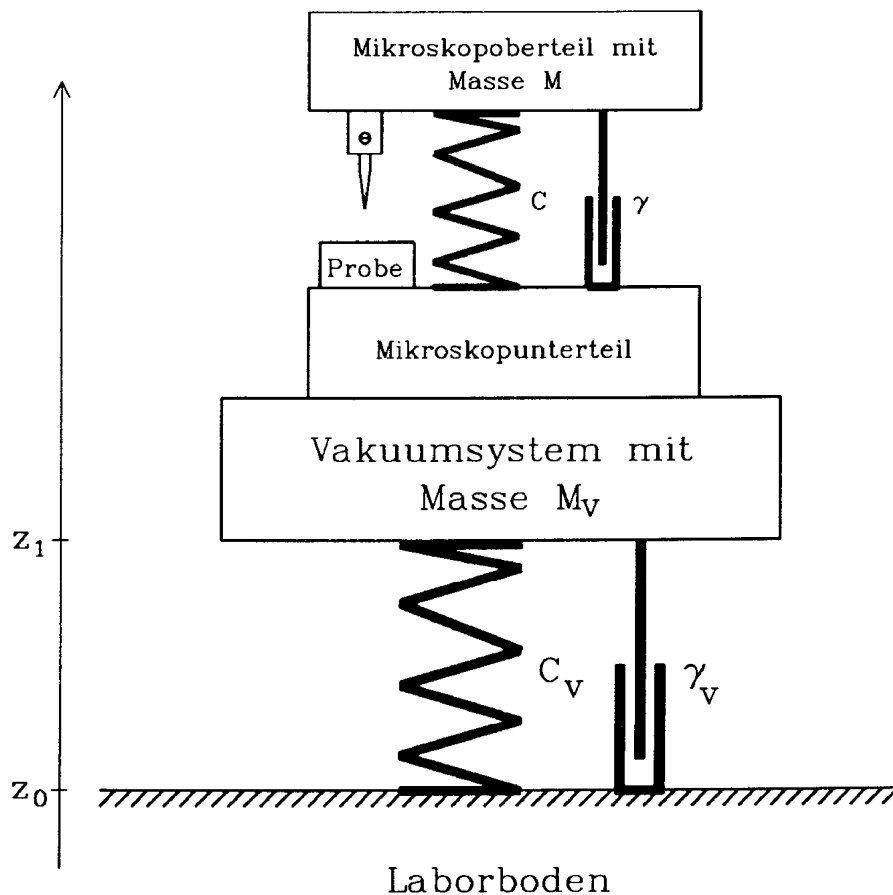


BILD 3.5. MECHANISCHES MODELL EINES RASTERTUNNELMIKROSKOPS AUF EINEM SCHWINGUNGSGEDÄMPFTEN UNTERBAU

Nimmt man wieder eine sinusförmige Abhängigkeit der Vibrationen des Laborbodens an:

$$z_0(t) := c_0 + A_0 e^{i\omega t},$$

so ergibt sich für die z Position des Unterbaus $z_1(t)$:

$$z_1(t) := c_1 + A_1 e^{i\omega t}.$$

Das Verhältnis der Schwingungsamplituden zwischen Unterbau (A_1) und Laborboden (A_0) ist in diesem Fall gegeben durch:

$$\begin{aligned} \omega_0^2 &= \frac{C_v}{M_v} \\ Q &= \frac{M_v \omega_0}{\gamma} \\ \left| \frac{A_1}{A_0} \right| &= \sqrt{\frac{\omega_0^2 + \omega_0^2 \omega^2 / Q^2}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \omega^2 \omega_0^2 / Q^2}} \end{aligned}$$

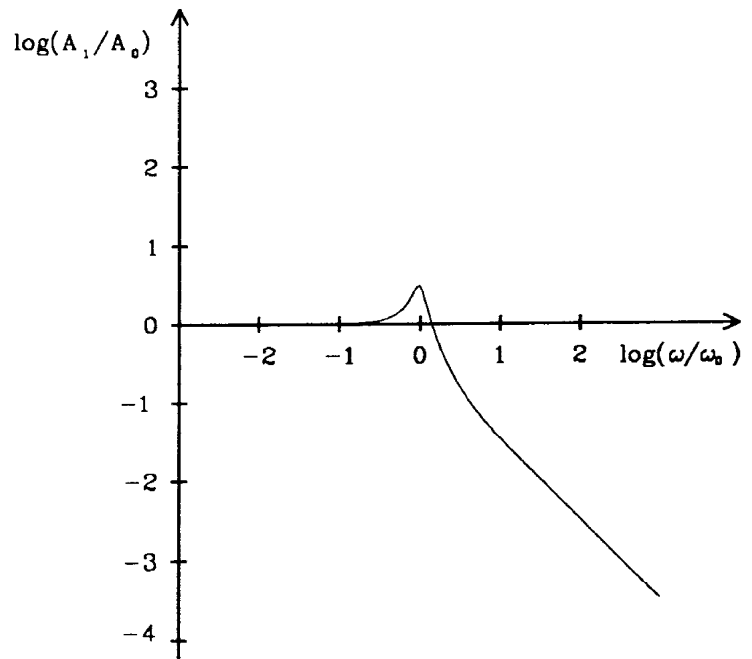


BILD 3.6. VERHÄLTNISS DER VIBRATIONSAMPLITUDEN ZWISCHEN UNTERBAU EINES RASTERMIKROSKOPS UND LABORBODEN.

Im Gegensatz zur Eigenfrequenz des Mikroskops soll die Eigenfrequenz ν_0 des schwingungsgedämpften Unterbaus möglichst tief liegen, um eine maximale Dämpfung zu erzielen. Mit Hilfe von kommerziell erhältlichen, luftgefederten Füßen lassen sich dabei Eigenfrequenzen um etwa 1 Hz verwirklichen.

Die meisten im Vakuum arbeitenden Rastertunnelmikroskope besitzen in der Vakuumkammer eine Schwingungsisolation. Viele Autoren verwenden dazu Stapel aus Metallplatten und dazwischengelegte Vitonringe. In unserem Falle war es aus Platzgründen nicht möglich, Plattenstapel einzubauen und außerdem verliert Viton bei tiefen Temperaturen seine Elastizität und Dämpfungseigenschaft. Deshalb war es erforderlich, die Einkoppelung von Schall und Vibrationen quantitativ (d.h. nach Amplitude und Frequenz) zu untersuchen und systematisch zu verringern. Dazu benutzten wir einen kommerziellen Beschleunigungsaufnehmer (Typ 8318 von Bruel & Kjaer mit Ladungsverstärker) und einen Spektrenanalysator (Dynamical Signal Analyzer Typ 3562 A von Hewlett Packard).

Bild 3.7. zeigt den mechanischen Aufbau der Vakuumkammer mit den Stellen, an denen eine Schwingungsanalyse vorgenommen wurde. Insbesondere die letzte Stufe der Schwingungsisolation, mit der die Mikroskopkammer gegen das Vakuumsystem mechanisch abgekoppelt wird, erweist sich als sehr effektiv (diese Stufe ist auf der linken Seite von Bild 3.7. vergrößert dargestellt). Die Eigenfrequenz der Mikroskopkammer beträgt in z Richtung etwa 11 Hz und in x/y Richtung etwa 3 Hz. Die Dämpfung erfolgt durch die teflonisierten elektrischen Verbindungen, die ihre Plastizität auch bei einer Temperatur von 4 K noch nicht ganz verloren haben.

Bei unseren ersten Versuchen, das Rastertunnelmikroskop zu betreiben, hatten wir die letzte Stufe der Schwingungsisolation nicht eingesetzt. Wir bekamen deshalb auch keinen stabilen Tunnelstrom, sondern lediglich ein nadelförmiges Stromsignal im Abstand von 1 / 600 Hz. Trotzdem gelang es uns, Graphit in atomarer Auflösung und Stufen auf Kaliumbromid abzubilden [8].

Nachdem wir die letzte Stufe der Schwingungsisolation eingebaut hatten, waren die Vibrationen im Tunnelstromspektrum stark verringert und wir erreichten auch mit dem Kraftmikroskop atomare Auflösung auf Kaliumbromid.

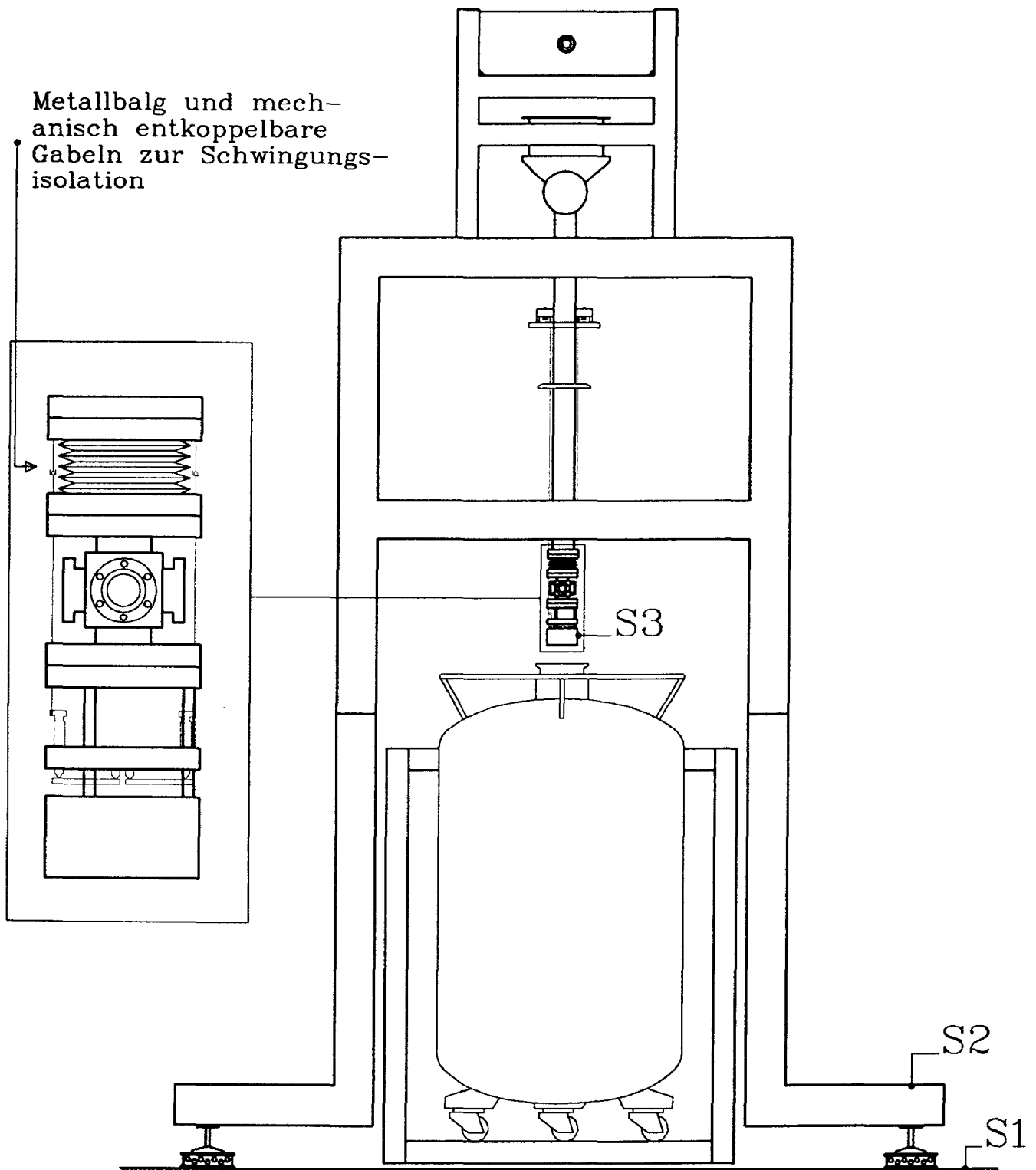


BILD 3.7. VORDERANSICHT DER VAKUUMANLAGE. ES SIND DIE PUNKTE S1 BIS S3 EINGEZEICHNET, AN DENEN VIBRATIONSSPEKTREN GEMESSEN WURDEN. DER BEHÄLTER FÜR DAS FLÜSSIGE HELIUM STEHT IN EINEM AUFZUGKORB, DER SICH NACH OBEN BEWEGEN LÄBT, SODAß DIE VAKUUMKAMMER IN DAS FLÜSSIGE HELIUM EINTAUCHT.

3.3. Aufbau des Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskops

Bei unserem Mikroskop kam es darauf an, daß es bei auch extremen Temperaturen im Ultrahochvakuum funktioniert. Dazu mußten die verwendeten Materialien im Ultrahochvakuum verwendbar sein (d. h. sie müssen einen sehr kleinen Dampfdruck haben [9]). Außerdem mußten sie wiederholten Abkühl- und Aufwärmzyklen von -269°C bis 180°C widerstehen. Auch die Bewegungselemente müssen besonderen Anforderungen genügen. Im Vakuum fehlt der an Luft immer präsenste Wasserfilm auf Oberflächen, und die Verwendung von Schmiermitteln verbietet sich aufgrund deren hohen Dampfdruckes. Reibt man im UHV zwei Flächen aufeinander, so besteht eine große Gefahr der Kaltverschweißung.

Eine weitere Einschränkung ist, daß das Mikroskop in die eine relativ kleine Kammer mit einem Innendurchmesser von 27 mm und einer Höhe von etwa 70 mm passen muß. Mechanisch sollte es äußerst stabil sein, d. h. die niedrigste Eigenresonanz des Instrumentes sollte bei etwa 10 kHz liegen.

Will man ein Rastermikroskop bei verschiedenen Temperaturen betreiben, so muß man die Effekte der Temperatúrausdehnung berücksichtigen. Bild 3.8. zeigt die Längenkontraktion verschiedener Materialien. Ausgehend von 300 K ist die Kontraktion nach Abkühlung auf bis zu 0 K eingezeichnet. Man erkennt, daß selbst ein relativ kleines Bauteil, z. B. ein bei 300 K 10 mm langes Bauteil eines Tunnelmikroskopes aus Stahl sich auf 9.97 mm zusammenzieht. Diese Verkürzung um $30\ \mu\text{m}$ entspricht dem Hundertfachen des vollen Bewegungsbereiches der piezoelektrischen Rastereinheit. Man muß also die Materialien sorgfältig auswählen und bei der Konstruktion eines Rastermikroskopes versuchen, die Effekte der thermischen Kontraktion zu kompensieren. Der lineare Ausdehnungskoeffizient ist proportional zur Steigung der in Bild 3.4. eingezeichneten Kurven. Man kann aus diesen Kurven ersehen, daß die in unserem Mikroskop verwendeten Werkstoffe Invar und rostfreier Stahl unterhalb einer Temperatur von 50 K einen verschwindenden linearen Ausdehnungskoeffizienten besitzen.

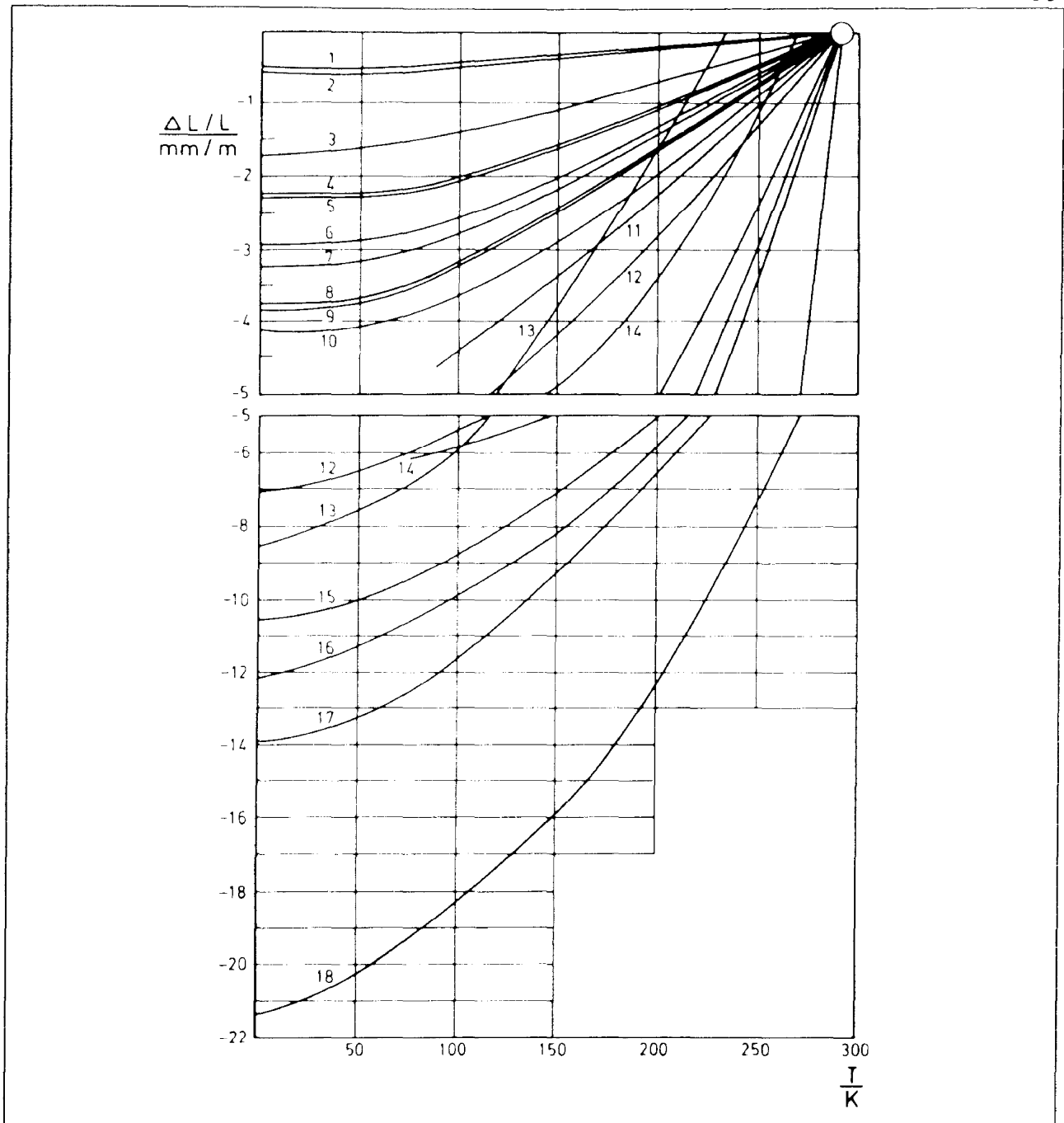


Bild 3.8. Thermische Ausdehnung einiger Werkstoffe: Längenänderung ΔL bezogen auf die Länge L bei $T = 293 \text{ K}$. Ausnahmen: Quecksilber: L bei $T = 234,3 \text{ K}$; Eis: L bei $T = 273,15 \text{ K}$.

1 Invar	6 rostfr. Stahl	11 Weichlot	16 Plexiglas
2 Pyrex	7 Kupfer	12 Indium	17 Nylon
3 unleg. Stahl	8 Neusilber	13 Quecksilber	18 Teflon
4 Nickel	9 Messing	14 Eis	
5 Contracid	10 Aluminium	15 Araldit	

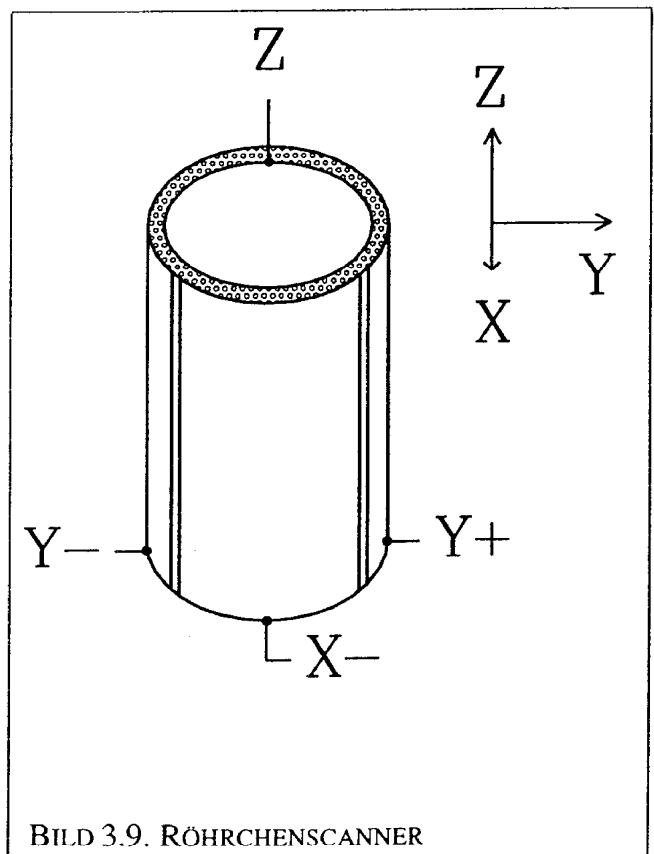
Die Grafik ist Referenz [9] entnommen (mit freundlicher Genehmigung des Vieweg Verlags).

3.3.1. Bewegungseinrichtung

Ein Herzstück eines Rastermikroskops ist die Bewegungseinrichtung, welche es gestattet, die Probe mit einer Auflösung und Reproduzierbarkeit von Bruchteilen eines Nanometers über Bereiche bis zu einigen Mikrometern zu bewegen. Bei den ersten Tunnelmikroskopen verwendete man dazu ein Dreibein aus piezoelektrischem Material. Im Jahre 1986 verwendeten Binnig und Smith [10] dazu erstmals ein Röhrchen aus piezoelektrischem Material. Bild 3.9. verdeutlicht die Funktion eines derartigen Bewegungselementes. Die Probe ist auf der Stirnseite eines Röhrchens (Durchmesser ca. 6 mm, Länge ca. 12 mm) aus piezoelektrischem Material aufgebracht. Das Piezomaterial ist vom Hersteller radial polarisiert. Das Röhrchen ist auf der Innen- und Außenseite mit einem Metallfilm, z.B. Nickel, beschichtet. Die äußere Elektrode ist dabei in vier Segmente zerteilt. Das Anlegen einer positiven Spannung an die Innenelektrode verursacht eine Verlängerung des Piezos. Legt man an zwei gegenüberliegende Elektroden betragsgleiche aber gegenpolige Spannungen an, so krümmt sich das Röhrchen auf eine Seite.

Damit lassen sich mit einem Röhrchen Bewegungen in alle drei Raumrichtungen ausführen.

Das Material, aus dem diese Röhrchen hergestellt sind, ist Bleizirkonat (PZT). Es sind verschiedene Modifikationen davon erhältlich, diese unterscheiden sich bezüglich Curietemperatur (das ist die Temperatur, bei deren Überschreiten die eingeprägte Polarisierung des Materials verloren geht) und Empfindlichkeit (Dehnung / elektrische Feldstärke). Wir benutzen PZT 5A von Stavely Sensors [11], da dieses Material eine hohe Curietemperatur aufweist und sich damit



löten läßt und die Empfindlichkeit bei 4 K noch ausreichend ist.

Die Empfindlichkeit eines Röhrchens mit obigen Abmessungen ist typischerweise 2 nm / Volt in z Richtung und 4 nm / Volt in x/y Richtung. Der Vorteil dieses sogenannten Röhrchenscanners gegenüber einem Piezodreibein ist, daß es mechanisch einfacher aufgebaut ist und weniger Platz benötigt.

3.3.2. Kraftsensor

Der Kraftsensor (wird in der Fachsprache meist als Cantilever bezeichnet, aus dem Amerik. "cantilever" - einseitig eingespannter Balken) ist das zentrale Bauteil eines Kraftmikroskopes.

Die Anforderungen an den Kraftsensor sind:

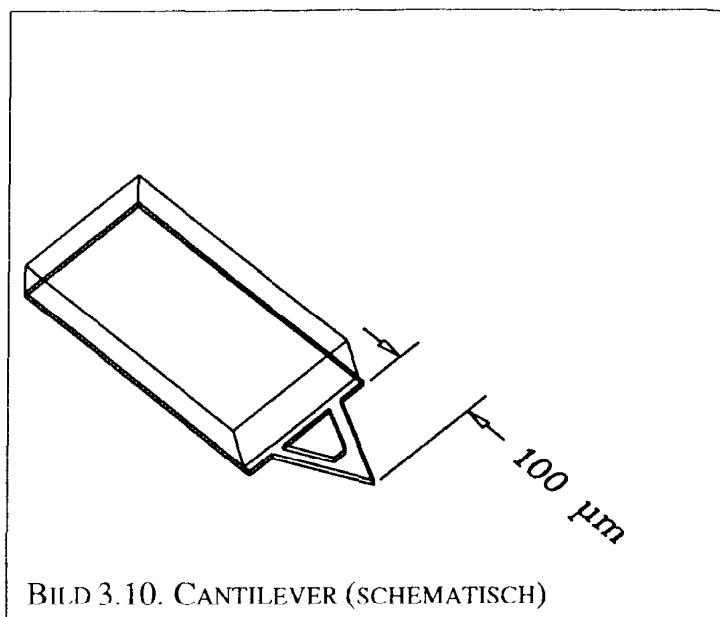
- Federkonstante im Bereich der atomaren Federkonstanten,
- hohe Resonanzfrequenz (siehe Kap. 3.2.) und
- möglichst scharfe integrierte Spitze.

Es erscheint auf den ersten Blick überraschend, daß man eine Blattfeder mit einer Federkonstante im Bereich von 1 N / m sehr einfach herstellen kann. Ein Stück Haushaltsaluminiumfolie mit einer Länge von 4 mm und einer Breite von 1 mm hat bereits die richtige Federkonstante [12]. Die Resonanzfrequenz ist aber sehr niedrig und die Spitze hat einen sehr großen Krümmungsradius.

Die Resonanzfrequenz ω eines harmonischen Oszillators ist gegeben durch $\omega^2 = c/m$, wobei c die Federkonstante und m die Masse des Schwingers ist. Die Resonanzfrequenz ω soll möglichst hoch sein und die Federkonstante c ist durch die atomaren Federkonstanten (liegt bei ca. 1 N/m) vorgegeben. Damit ergibt sich die Forderung nach einer kleinen Masse des Cantilevers.

T. R. Albrecht hat im Rahmen seiner Dissertation an der Stanford University in Kalifornien ein Verfahren entwickelt, welches es gestattet, Cantilever mit idealen Eigenschaften in Mikrofabrikationstechnik auf Siliziumbasis herzustellen. Das Prinzip der Cantileverherstellung ist folgendes:

man beschichtet einen Siliziumwafer mit SiO_2 bzw. Si_3N_4 , bringt einen lichtempfindlichen Lack auf diese Schicht, belichtet sie mit Hilfe einer Photomaske und ätzt die Schicht an den unbelichteten Stellen weg, sodaß ein Cantilever übrigbleibt. Auf der Rückseite des Wafers wird ebenfalls ein Photolack aufgetragen und ein rechteckiger Durchbruch in den Wafer geätzt, sodaß der Cantilever frei steht.



Ein Wafer enthält etwa 200 Chips, welche an den Schmalseiten Cantilever aufweisen. Die Chips sind 0.7 mm dick und etwa 2 mm breit und 5 mm lang. Die Federbalken selbst bestanden zunächst aus SiO_2 und später aus Si_3N_4 . Cantilever aus Si_3N_4 sind gegenüber denen aus SiO_2 haltbarer und flexibler. Wir benutzen bei unseren Messungen ausschließlich Cantilever aus Si_3N_4 mit einer Schichtdicke von 0.7 μm .

S. Akamine, ebenfalls Stanford University, gelang es, Cantilever mit äußerst scharfen, monokristallinen Siliziumspitzen an deren Ende herzustellen [13].

Ein derartiger Cantilever besteht aus einer etwa 100 μm langen, V-förmigen Balkenfeder. Auf der von der Spitze abgewandten Seite ist die Feder mit einem etwa 2 nm dicken Chromfilm (wegen der ausgezeichneten Haftung von Chrom auf Siliziumnitrid) und einem 40 nm dicken Goldfilm (gute elektrische Leitfähigkeit und geringe Neigung zur Oxidation) bedampft.

3.3.3. Detektion der Biegung der Kraftfeder

Die Detektion der Biegung der Balkenfeder wird im wesentlichen auf vier verschiedene Arten verwirklicht:

a) Lichtzeigerdetektion

Diese Methode wurde von Meyer *et al.*[14] erstmals vorgestellt. Dabei wird ein Laserstrahl auf das verspiegelte Ende der Balkenfeder gebündelt und auf einen segmentierten Detektor reflektiert. Diese Methode ist sehr zuverlässig und einfach anzuwenden, die Empfindlichkeit ist gerade gut genug, um atomare Auflösung zu erreichen. Kommerziell hergestellte Kraftmikroskope arbeiten ausschließlich mit diesem Verfahren.

b) kapazitiv

Dabei wirkt die Balkenfeder als eine Elektrode eines Plattenkondensators [15].

c) interferometrisch

Dabei wirkt die verspiegelte Balkenfeder als ein Teil eines Fabry-Perot Interferometers [16].

d) mit Hilfe des Tunneleffekts

Aufgrund der starken Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms ist diese Methode hervorragend dazu geeignet, derart feine Abstandsmessungen durchzuführen. Dazu plaziert man eine Tunnelspitze über die Balkenfeder, legt eine Spannung an und mißt den zwischen Spitze und Feder wirkenden Strom. Nach Gl. 2.4. läßt sich eine Änderung im Tunnelstrom leicht in eine Abstandsänderung umrechnen. Wir haben die Tunnelstromdetektion gewählt, obwohl die meisten Rasterkraftmikroskope mit optischen Detektionsmethoden arbeiten. Die Tunnelstromdetektion ist im Prinzip die empfindlichste Methode, die Detektion der Kraftfeder zu messen. Bei Raumtemperatur zeigt die Tunnelstromdetektion ein starkes Rauschen bei tiefen Frequenzen. Bei tiefen Temperaturen dagegen ist die Tunnelstromdetektion eine exzellente Methode. Ein weiterer Vorteil ist, daß wir für die elektrische Detektion nur elektrische Durchführungen brauchen. Optische Durchführungen, die sowohl sowohl für UHV als auch tiefe Temperaturen tauglich sind, sind noch schwieriger herzustellen als elektrische Durchführungen. Ein noch gewichtigeres Argument ist die Tatsache, daß im Fall der Tunnelstromdetektion nur etwa 10^{-10} W Leistung (bei einer

Tunnelspannung von 500 mV und einem Tunnelstrom von 200 pA) in der Kraftfeder dissipiert werden und die Erwärmung der Kraftfeder und der Probe durch die Detektion vernachlässigbar werden.

3.3.4. Tunnelspitze

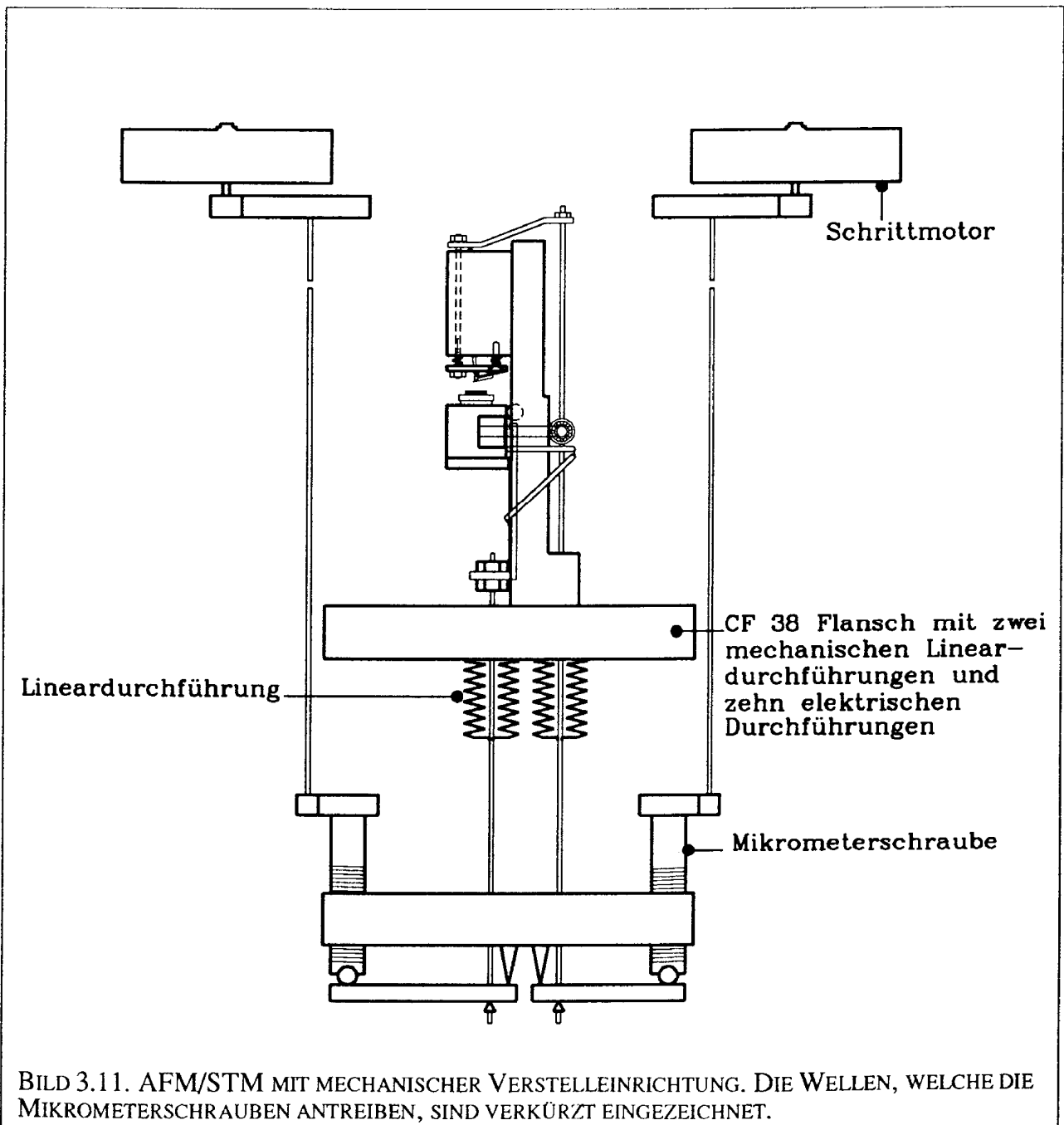
Die Tunnelspitze besteht in unserem Fall aus einem 0.5 mm dicken Wolframdraht, welcher in ca. einmolarer Kalilauge unter Anlegen von 10 V Wechselspannung geätzt wird. Durch das Ätzen wird der Draht gereinigt, außerdem entsteht am Ende eine sehr scharfe Spitze. In unserem AFM/STM ist eine Reinigung der Spitze *in situ* nicht vorgesehen. Um trotzdem eine gute Oberflächenqualität der Tunnelspitze zu erreichen, beschichteten wir diese mit 40 nm Platin durch Sputtern. Durch diese Beschichtung ist der Tunnelkontakt wesentlich besser definiert. Die Qualität des Tunnelkontaktes läßt sich überprüfen, indem man den Abstand von Cantilever zur Tunnelspitze moduliert, wenn das AFM in die Vakuumkammer eingebaut ist. Über die Abhängigkeit des Tunnelstromes vom Abstand $I_T = I_0 \exp(-2\kappa z)$ läßt sich die Austrittsarbeit ermitteln. Bei der Verwendung von mit Platin beschichteten Spitzen erhielten wir auf Anhieb den für Metalle typischen Wert von ca. 4 eV für die Austrittsarbeit. Als wir noch mit reinen Wolframspitzen gearbeitet haben, mußte man manchmal einen Spannungspuls auf die Tunnelnadel geben, damit man eine hohe Austrittsarbeit erhielt.

Aber auch schon im ausgebauten Zustand kann man die Verbesserung der Qualität des Tunnelkontaktes durch die Beschichtung der Tunnelspitzen feststellen. Berührt man mit einer unbeschichteten Tunnelspitze aus Wolfram einen goldbedampften Cantilever, so ergab sich ein Kontaktwiderstand von etwa 600 Ohm. Die Beschichtung der Tunnelspitze mit Platin erbrachte eine Verringerung des Kontaktwiderstandes auf bis zu 6 Ohm. Die Beschichtung der Spitzen mit Platin und der Cantilever mit Chrom und Gold haben wir jeweils kurz vor deren Einbau mit einer Kleinbeschichtungsanlage [17] in unserem Labor vorgenommen.

3.3.5. Mechanischer Aufbau des Mikroskops

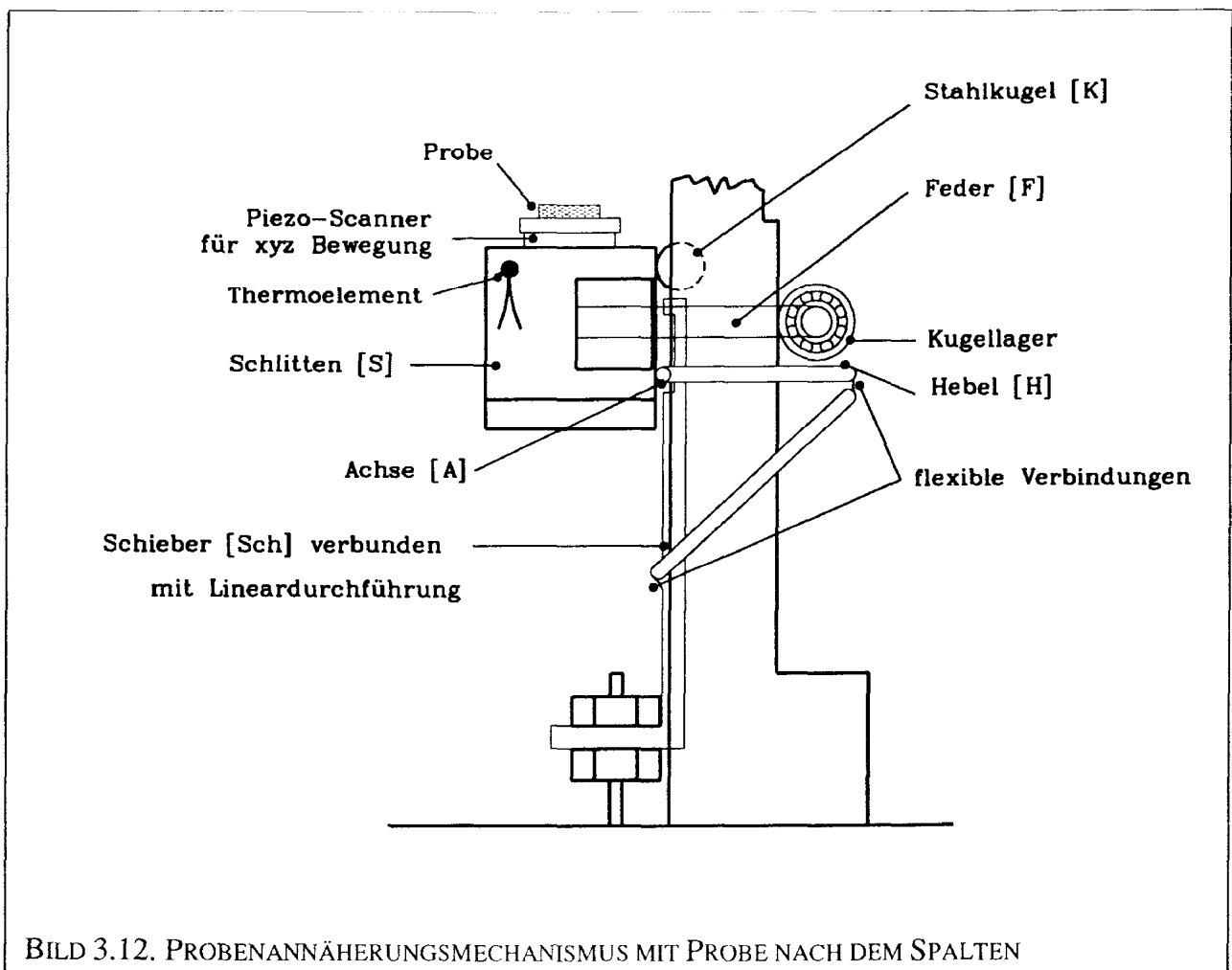
Das Mikroskop sitzt zusammen mit all seinen mechanischen und elektrischen Vakuumdurchführungen auf einem einzigen CF 38 Flansch (Außendurchmesser 70 mm). Dies erlaubt einen raschen Aus- und Einbau zum Zwecke des Probenwechsels.

Die Mikrometerschrauben [18] müssen sorgfältig entfettet werden, damit sie sich, in flüssiges Helium eingetaucht, noch drehen lassen. Die Schrittmotoren werden von einem Personalcomputer gesteuert, der in Verbindung mit der Analogelektronik eine automatische



Probenannäherung gestattet.

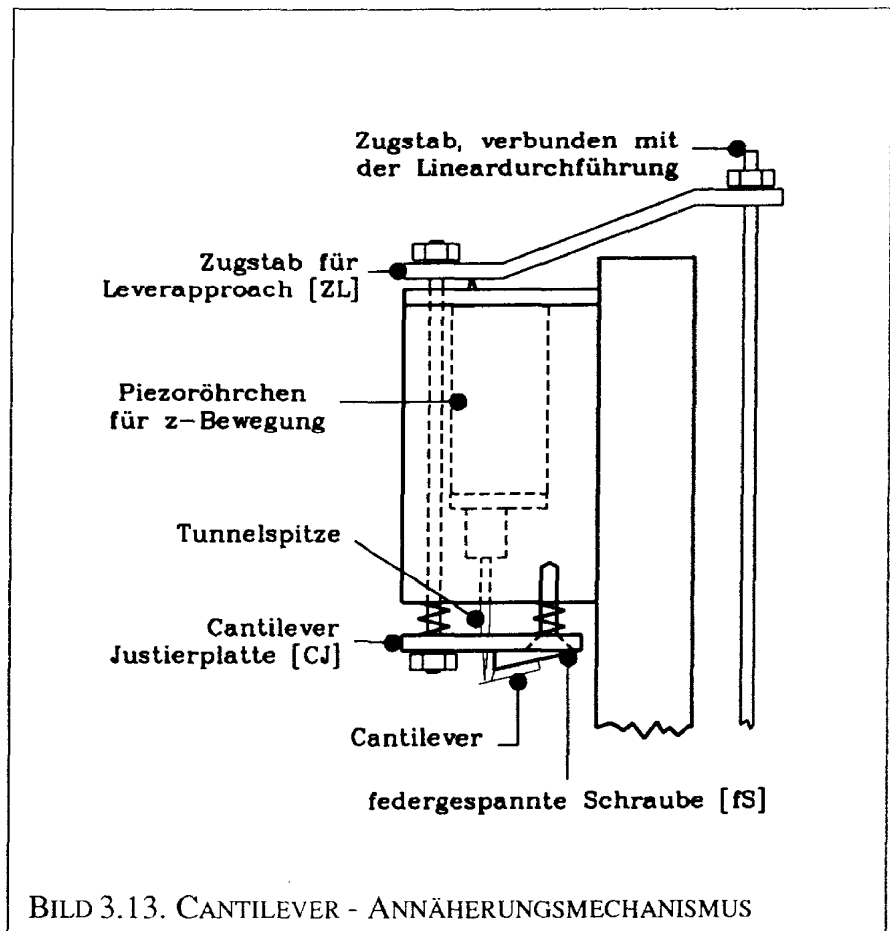
Der mechanisch aufwendigste Teil des Mikroskopes ist der Probenannäherungsmechanismus. Er ist in Bild 3.12. dargestellt. Die z Beweglichkeit der Piezoscanner ist bei 4 K auf etwa 300 nm reduziert. Die Auflösung des mechanischen Annäherungsmechanismus muß also besser als 300 nm sein. Außerdem ist für das Spalten des Kristalles (der Mechanismus dafür wird weiter unten beschrieben) ein Verstellbereich von ca. 6 mm erforderlich. Für diese Aufgabe war nur eine mechanische Lineardurchführung verfügbar. Aufgrund der oben angesprochenen Gefahr der Kaltverschweißung ist es sehr schwierig, einen nur mit Gleitreibung gehaltenen



Schlitten mit einer Auflösung von 300 nm zu verschieben.

Aus diesen Gründen haben wir einen kombinierten Mechanismus entwickelt, der den großen Verstellweg einer Gleitverschiebung mit der weichen, stetigen Bewegung einer Rollbewegung verbindet. Die Funktionsweise ist wie folgt:

der Schieber [Sch] ist an eine der beiden Linear-durchführungen des CF 38 Flansches angeschlossen. Drückt man ihn nach oben, so schiebt er die Achse [A], die Stahlkugel [K] und damit den Schlitten [S] nach oben. Der Schlitten wird mit einem Kugellager an die Stahlkugel und die Achse gepreßt. Der Schieber wird solange nach oben geschoben, bis die Probe gespalten wird. Danach



schiebt man weiter, bis die Spaltfläche noch etwa $300\ \mu\text{m}$ vom Cantilever entfernt ist.

Dann zieht man am Schieber [Sch]. Dadurch setzt die Nut am Ende des Schiebers die Achse frei, der Hebel [H] wird über flexible Verbindungen nach unten geneigt und der Schlitten [Sch] rollt auf der Achse [A] nach oben. Diese Bewegung ist sehr weich und ermöglicht ein ruckfreies Annähern der Probe an den Cantilever. Am oberen Teil des Schlittens ist ein Thermoelement angebracht, mit dessen Hilfe die Temperatur des Mikroskopes kontrolliert werden kann. Zwei Stunden nachdem die Vakuumkammer ins Helium eingetaucht ist, beträgt die Temperatur des Mikroskops $4.2 \pm 0.5\ \text{K}$. Nach dieser Zeit ist auch keine thermische Drift mehr feststellbar.

Der Abstand zwischen Cantilever und Tunnelnadel läßt sich ebenfalls von außen kontrollieren. Die Funktionsweise dieses Mechanismus zeigt Bild 3.13. Der Cantilever ist auf eine Justierplatte [CJ] aufgeklemmt. Der Bereich in der x/y Ebene um die Spitze des Cantilevers, wo die Tunnelnadel treffen muß, hat etwa einen Durchmesser von $20\ \mu\text{m}$. Der

Cantilever muß dazu von Hand mit einer Pinzette auf $\pm 5 \mu\text{m}$ justiert werden, wenn das Mikroskop ausgebaut ist. Diese Einstellung bleibt aufgrund der symmetrischen Bauweise auch bei 4 K erhalten. Nach einem Wechsel der Tunnelnadel muß diese jedoch mit dem Föhn auf ca. $200 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt werden, weil sich sonst beim Ausheizen Spannungen im Nadelhalter lösen und die Tunnelspitze eine Seitwärtsbewegung von bis zu $50 \mu\text{m}$ ausführt.

Diese Verstellung funktioniert folgendermaßen: Die Cantilever-Justierplatte liegt auf drei Federn, die ein rechtwinkeliges Dreieck bilden. Die Justierplatte wird von zwei Schrauben und einem Zugstab gegen

diese Federn gedrückt.

Der Zugstab, der über eine Hebeluntersetzung mit einer Lineardurchführung

verbunden ist, neigt die Justierplatte und zieht so den Cantilever in Richtung der Tunnelnadel.

Die Tunnelnadel läßt sich zusätzlich noch mit einem Piezoröhrchen in die z-Richtung verstellen.

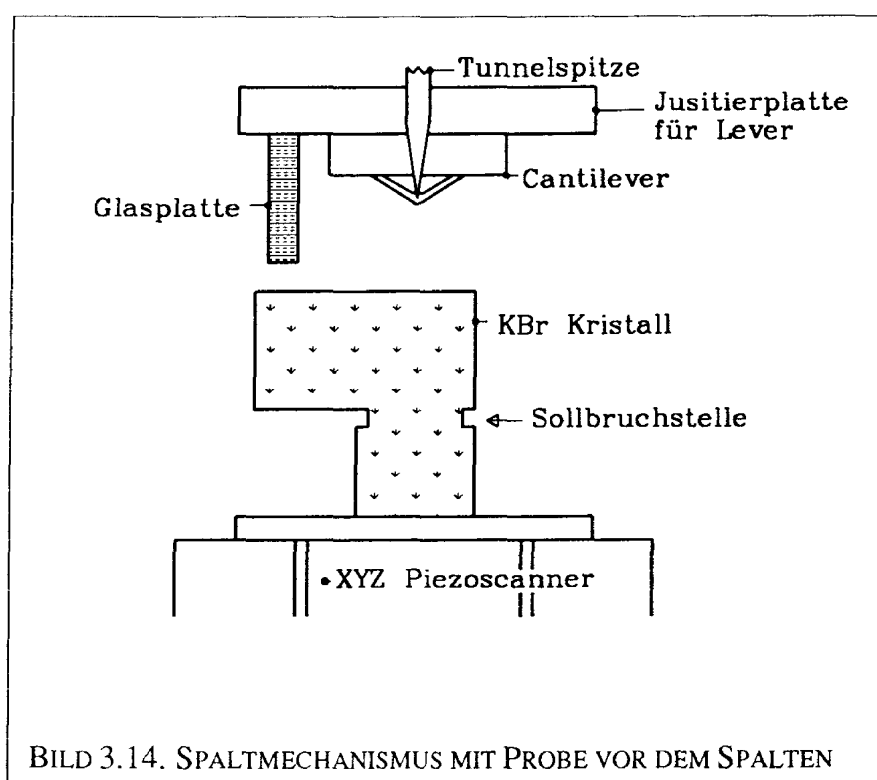


BILD 3.14. SPALTMCHANISMUS MIT PROBE VOR DEM SPALTEN

Bild 3.14. zeigt die Wirkungsweise des Spaltmechanismus. An der Cantilever Justierplatte ist eine Glasplatte angebracht. Nähert man nun die Probe an den Cantilever, so drückt die Glasplatte auf den Kristall und der obere Schenkel bricht an der Sollbruchstelle ab. Das abgebrochene Probenstück kann man durch seitliches Klopfen an die Vakuumkammer entfernen. Die Spaltfläche ist in der Regel über den ganzen Bereich spiegelglatt. Die KBr Kristalle haben wir mit einer Diamantdrahtsäge [19] aus dem Vollen geschnitten. Die Länge der Schenkel beträgt etwa 5 mm, die Tiefe der Probe etwa 2 mm.

3.4. Elektronik

Bild 3.15. zeigt ein Blockschaltbild der elektronischen und elektromechanischen Steuerung unseres Mikroskops. Der zentrale Teil ist die Analogelektronik (Eigenbau), eine Weiterentwicklung der von B. Koslowski [20] und T. R. Albrecht [21] vorgeschlagenen Schaltungen. Der Tunnelstrom wird von einem auf integrierten Operationsverstärkern basierenden Vorverstärker mit einer Verstärkung von 10^8 V/A verstärkt. Dieser Vorverstärker sollte sich möglichst nah am Mikroskop befinden, um das durch die Kabelkapazität verursachte Rauschen möglichst gering zu halten. Bei unserem Mikroskop befindet er sich etwa in Höhe der Schrittmotoren (siehe Bild 3.11.), da er nicht bei Heliumtemperaturen arbeitet.

Die Aufgabe der Analogelektronik ist es, das vom Vorverstärker kommende Stromsignal zu logarithmieren, mit dem Sollwert zu vergleichen und über einen Integralregler ein Ausgangssignal zu produzieren, welches einen Hochspannungsverstärker ansteuert. Der Ausgang dieses Hochspannungsverstärkers geht an das Piezoröhrchen, welches den Abstand zwischen Probe und Tunnelspitze (im Falle des STM) oder Probe und Cantilever (AFM) einstellt. Außerdem wird mit der Analogelektronik die Größe des Scans eingestellt und die Scanbewegung rotiert. Der Rotator dient dazu, durch die Scanbewegung erzeugte Artefakte zu bestimmen.

Die drei Analogsignale für x , y und z werden in einen digitalen Bildspeicher (Arlunya Corporation) geladen und zu einem Videosignal aufbereitet. Dieses Videosignal wird mit einem Videorecorder aufgezeichnet und es besteht auch die Möglichkeit, mit einem Videodrucker sofort Ausdrücke zu erstellen. Für eine detaillierte Bearbeitung werden die Bilder in einen Arbeitsplatzrechner (Iris 210 GTX Superworkstation von Silicon Graphics) übertragen. Dort kann man die Bilder filtern, das Rauschen unterdrücken und außerdem dreidimensionale Darstellungen, Falschfarbendarstellung usw. erzeugen.

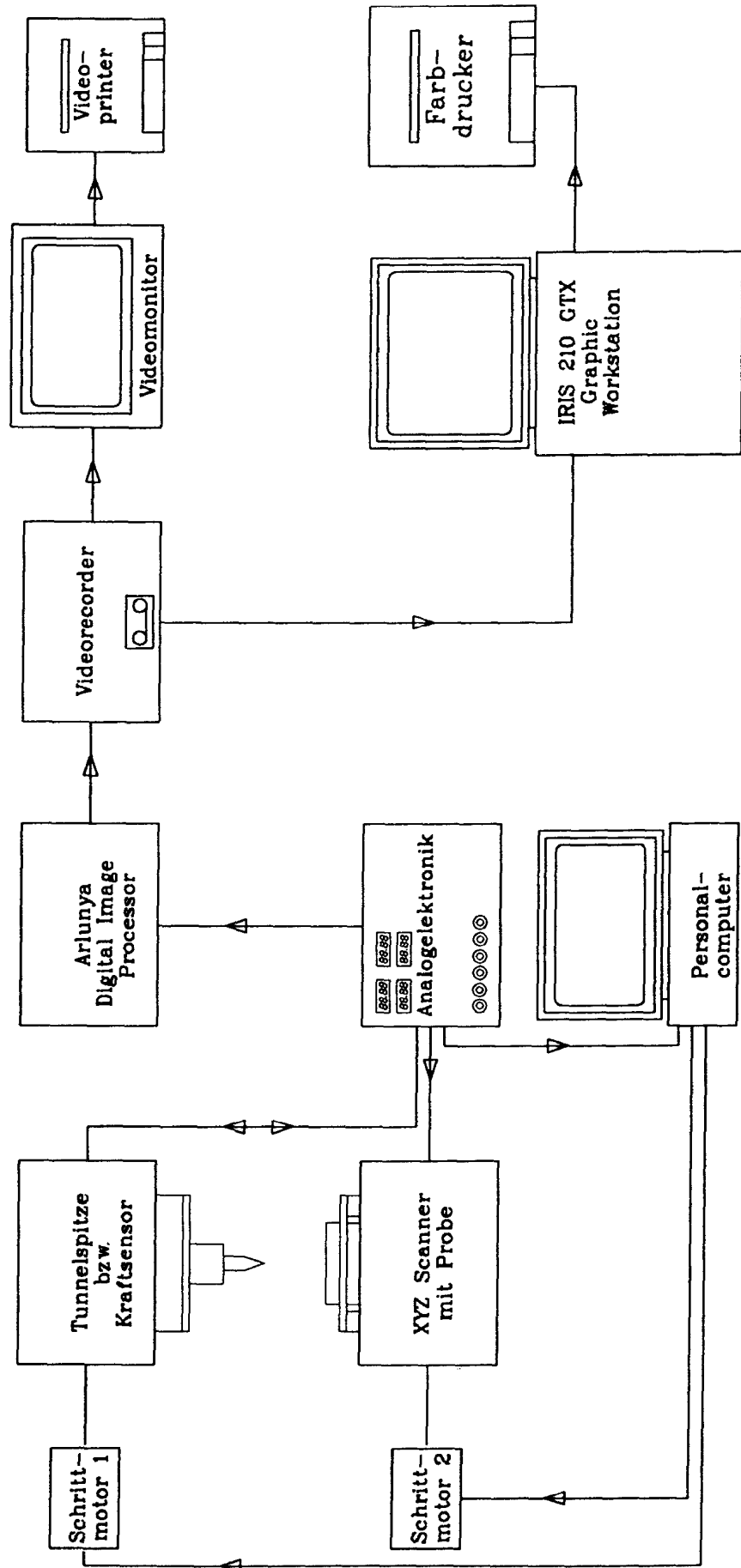


BILD 3.15. BLOCKSCHALTBILD DER ELEKTRONIK

Eine weitere Besonderheit unseres Mikroskops ist der automatische Annäherungsmechanismus. Das Mikroskop ist optisch nicht mehr zugänglich, wenn es in den Heliumbehälter eingefahren ist. Durch das schwer vorhersagbare Kontraktionsverhalten des Mikroskopes beim Abkühlen ist ein Sicherheitsabstand von etwa 200 μm zwischen Tunnelspitze und Cantilever und zwischen Cantilever und Probe erforderlich, um zu verhindern, daß der Cantilever die Probe unkontrolliert berührt oder die Tunnelspitze den Cantilever abbricht. Der Bewegungsbereich der Piezoröhrchen in z-Richtung ist bei 4 K auf etwa 300 nm reduziert (unsere Hochspannungsverstärker erlauben +/- 150 V).

Der Bewegungsbereich des Piezoröhrchens reicht also bei weitem nicht aus, um den oben geforderten Sicherheitsabstand einzuhalten. Probe und Kraftfeder müssen also mechanisch zurückgezogen werden. Für die automatische Annäherung wurde der im folgenden beschriebene Mechanismus entwickelt.

Die Analogelektronik ist an einen Personalcomputer [22] angeschlossen. Wenn das Piezoröhrchen die Tunnelspitze so weit in Richtung Probe bewegt, wie es die Hochspannungsverstärker vermögen, ohne daß ein Tunnelstrom fließt, zieht die Analogelektronik die Tunnelspitze wieder zurück und sendet ein Signal an den Personalcomputer. Der Personalcomputer steuert einen Schrittmotor an, welcher über ein Getriebe die Kraftfeder (siehe Bild 3.9.) in Richtung Tunnelspitze bewegt. Dieser Vorgang wiederholt sich so lange, bis die Reichweite des Piezoröhrchens ausreicht, sodaß ein Tunnelstrom fließen kann. Wenn die Kraftfeder nahe genug an der Tunnelnadel ist, sodaß ein Tunnelstrom fließen kann, wiederholt sich der Vorgang analog mit der Annäherung der Probe. Im Anhang ist das Programm in TURBO-PASCAL abgedruckt, das über die parallele Druckerschnittstelle (Centronics Norm) die Schrittmotoren ansteuert und die Signale der Analogelektronik verarbeitet.

Referenzen zu Kapitel 3

- [1] Park Scientific Instruments, 1171 Borregas Ave., Sunnyvale, California, USA.
- [2] Digital Instruments, Santa Barbara, California, USA.
- [3] P. K. Hansma and J. Tersoff, *J. Appl. Phys.* **61**, R1 (1986).
- [4] Y. Kuk and P. J. Silverman, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 165 (1989).
- [5] H. K. Wickramasinghe, *Scientific American*, October 1989, p.74 und *Spektrum der Wissenschaft*, Dez. 1989, S. 62.
- [6] D. Sarid, *Scanning Force Microscopy* (Oxford University Press, New York 1991).
- [7] Ceramaseal, New Lebanon, NY, USA.
- [8] F. J. Giessibl, Ch. Gerber und G. Binnig, *J. Vac. Sci. Technol.* **B 9**, 984 (1991).
- [9] M. Wutz, H. Adam, W. Walcher, *Theorie und Praxis der Vakuumtechnik*, (Vieweg, Braunschweig 1988).
- [10] G. Binnig and D. P. E. Smith, *Rev. Sci. Instrum.* **57**, 1688 (1986).
- [11] Stavely Sensors, EBL #2, East Hartford, CT, USA. Dieser Hersteller bietet die Röhren auch segmentiert an und deshalb weisen diese in der Regel eine bessere Orthogonalität zwischen der x und der y Achse auf als von Hand segmentierte Röhren.
- [12] D. Rugar and P. K. Hansma, *Physics Today*, Oct. 1990, 23.
- [13] S. Akamine, R. C. Barrett, and C. F. Quate, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 316 (1990).
- [14] G. Meyer and N. M. Amer, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1045 (1988).
- [15] T. Göddenhenrich, H. Lemke, U. Hartmann, and C. Heiden, *J. Vac. Sci. Technol.* **A 8**, 383 (1990).
- [16] R. Erlandsson, G. M. McClelland, C. M. Mate, and S. Chiang, *J. Vac. Sci. Technol.* **A 8**, 266 (1990).
- [17] Klein-Beschichtungsanlage MED O10 von Fa. BALZERS, Liechtenstein
- [18] Wir haben verschiedene Typen getestet. Die besten Erfahrungen bei tiefen Temperaturen machten wir mit Mitutoyo Präzisions-Einbaumikrometern, Größe 0-13 (erhältlich bei Hoffmann Werkzeuge, München).
- [19] Well Diamantdrahtsäge, Walter Ebner, Oppauer Str. 37, W 6800 Mannheim 31, FAX 0621 745897.
- [20] B. Koslowski, Diplomarbeit, Universität München 1988.
- [21] T. R. Albrecht, Dissertation, Stanford University 1989.
- [22] IBM PC AT02, Modell 5170

4. Rastertunnelmikroskopie bei tiefen Temperaturen

4.1. Rastertunnelmikroskopie auf Graphit

Setzt man eine reine Oberfläche der Atmosphäre aus, so ist sie nach etwa 10^{-8} s mit einer Monoschicht aus den Bestandteilen der Luft bedeckt [1]. *A priori* scheint es also wegen des Einflusses von Adsorbatschichten nicht möglich, an Luft Rastertunnelmikroskopie zu betreiben. So wurde auch Graphit zunächst im Ultrahochvakuum mit dem Tunnelmikroskop untersucht [2]. Umso erstaunlicher war es, daß Park *et al.* Graphit auch an Luft mit atomarer Auflösung abbilden konnten [3].

Es gibt noch weitere Substanzen, die chemisch sehr reaktionsträge sind und auch an der Atmosphäre sauber genug bleiben, daß man darauf Tunnelmikroskopie betreiben kann. Dazu zählen Molybdändisulfid (MoS_2), Tantaldiselenid (TaSe_2), Wolframditellurid (WTe_2) und andere.

Graphit bildet eine Schichtstruktur. Innerhalb einer Schicht sind die Atome sehr stark gebunden, die Schichten selbst jedoch haften nur schwach aneinander. Es ist sehr einfach, eine frische Graphitoberfläche zu präparieren. Dazu drückt man ein Klebeband sanft auf die Oberfläche und zieht es, beginnend an einer Seite, vorsichtig ab. Dabei lösen sich einige Schichten und zurück bleibt eine matt spiegelnde Spaltfläche.

Man verwendet meist HOPG (*Highly Oriented Pyrolytic Graphite* - hochorientiertes pyrolytisches Graphit) [4], weil dieses Material wenig Defekte aufweist. HOPG wird in der Tunnel- und Kraftmikroskopie oft dazu benutzt, die Empfindlichkeit des Piezoröhrchens zu eichen und die Funktion eines Tunnel- oder Kraftmikroskops zu testen.

Graphit ist ein relativ unempfindliches Substrat, da es senkrecht zu den Schichten sehr weich ist obwohl die Schichten selbst sehr stabil sind und Adsorbate nur schlecht haften. Ein unsanftes Annähern der Probe führt nicht gleich dazu, daß Spitze und Probe zerstört werden. Es ist deshalb viel einfacher, mit einem Tunnelmikroskop auf Graphit atomare Auflösung zu erreichen als etwa auf Silizium.

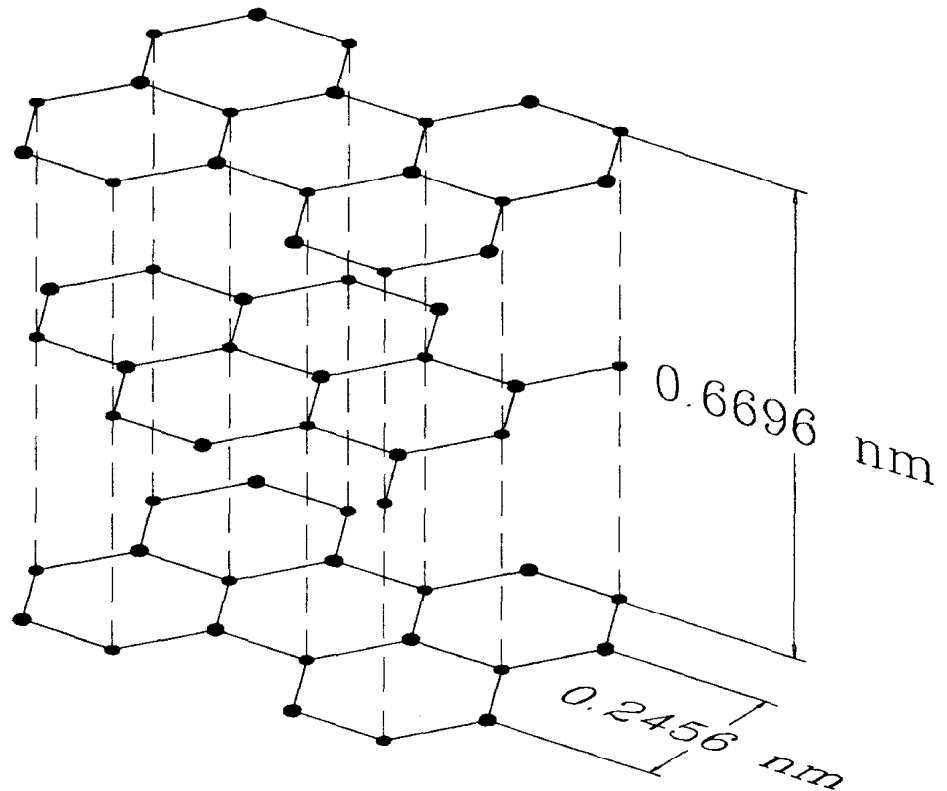


BILD 4.1. GITTERSTRUKTUR VON GRAPHIT

Bild 4.1. zeigt die Kristallstruktur von Graphit. Die sechs Gitterplätze innerhalb eines Hexagons sind nicht gleichwertig. Die Atome, welche im Bild durch die kleineren Punkte repräsentiert werden (*per definitionem* auf A Plätzen) haben in der darunterliegenden Schicht direkte Nachbarn. Die anderen Atome, repräsentiert durch die größeren Punkte (B Plätze) haben in der unmittelbaren darüber und darunter liegenden Schicht keine Nachbarn.

Mit dem Tunnelmikroskop sieht man nur das Untergitter der Atome auf B Plätzen [5]. Wir haben Graphit dazu benutzt, unser Tunnelmikroskop bei 4,2 K zu testen.

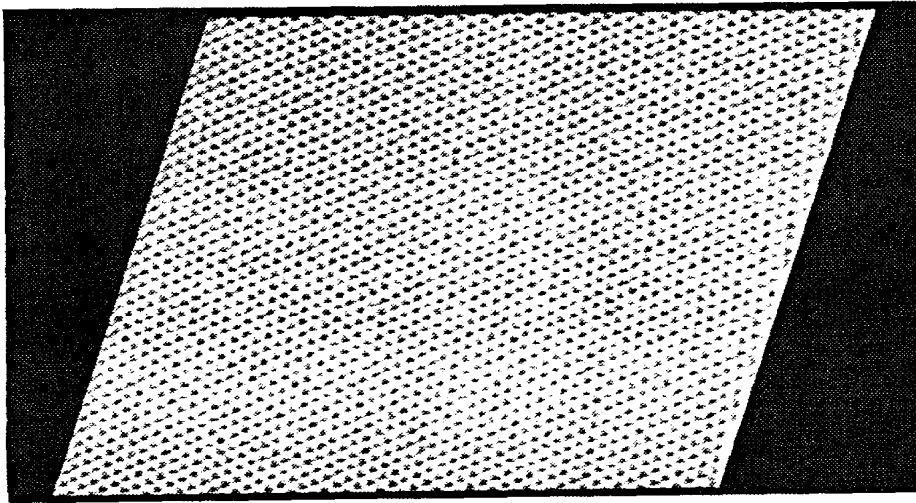


BILD 4.2. STM AUFNAHME VON HOPG BEI 4.2 K IM UHV. DIE HELLEN PUNKTE ENTSPRECHEN DEN B PLÄTZEN IM KRISTALLGITTER. TUNNELSPANNUNG 0.5 V, TUNNELSTROM 1 nA.

Das obige Bild zeigt eine typische Aufnahme von Graphit. Das Rauschen ist gegenüber einer Aufnahme bei 300 K erheblich reduziert. Die Probe wurde an Luft gespalten, in die Vakuumkammer eingebaut und nach dem Evakuieren etwa zehn Stunden bei 180° C im UHV ausgeheizt. Danach wurde das Mikroskop auf 4.2 K abgekühlt.

Die Qualität dieses Bild zeigte uns, daß das Mikroskop mechanisch äußerst stabil ist (die Modulation des Tunnelstroms durch Schall und Bodenvibrationen war sehr gering) und alle Funktionseinheiten des Mikroskops bestimmungsgemäß funktionieren. Effekte der thermischen Drift (bei aufeinanderfolgenden Aufnahmen der selben Probenstelle scheinen sich die Atome seitwärts zu bewegen), die bei Zimmertemperatur mehr oder weniger störend auftreten, konnten wir bei 4.2 K nicht mehr beobachten. Die Empfindlichkeit des Röhrenpiezos war auf 25 % vermindert. Die Tatsache, daß keine Adsorbate auf der Graphitoberfläche sichtbar waren, hat gezeigt, daß die Vakuumbedingungen ausreichend gut waren.

Graphit wird in der Tunnelmikroskopie außerdem noch als Substrat für Flüssigkristalle [6], für die Basen der DNA [7] und vieles mehr benutzt.

4.2. Rastertunnelmikroskopie von Stickstoff auf Graphit bei 4.2 K

Stickstoff auf Graphit dient als Modellsystem zum Studium von zweidimensionalen Phasenübergängen. Im Temperaturbereich von 10 bis 40 K wurden verschiedene Phasen von N_2 auf Graphit bereits mit LEED (Low Energy Electron Diffraction - Beugung niederenergetischer Elektronen) untersucht [8,9]. Je nach Temperatur und Bedeckung fanden Fain *et al.* verschiedene Phasen.

In Bild 4.3. ist ein Phasendiagramm für N_2 auf Graphit vorgeschlagen. Die Bedeutung der Abkürzungen ist die folgende:

C : kommensurabel adsorbierte Schicht

I : inkommensurabel adsorbierte Schicht

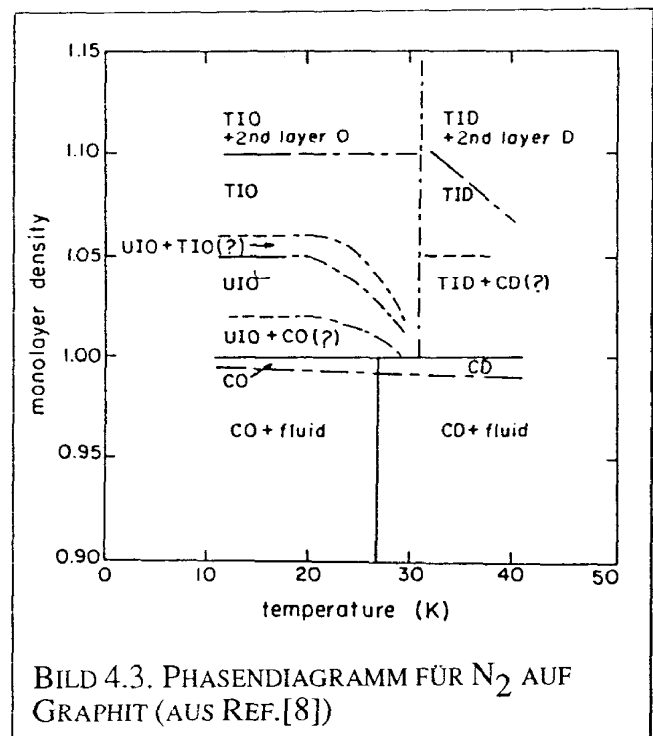
C-I : Übergang von kommensurabel zu inkommensurabel

UI : Uniaxial inkommensurabel

TI : triangular inkommensurabel

CO, UIO, TIO : obige Phasen von N_2 auf Graphit mit langreichweitiger Ordnung

CD, UID, TID : obige Phasen von N_2 auf Graphit mit kurzreichweitiger Ordnung



Unter einer kommensurabel adsorbierten Schicht versteht man eine Adsorptionsschicht, deren Gittervektoren ein ganzzahliges Vielfaches der Gittervektoren des Substrats sind.

Wir haben versucht, die mit LEED gefundenen Phasen mit dem STM nachzuweisen. In unserem Tunnelmikroskop kann die Temperatur der Probe noch nicht variiert werden. Deshalb beträgt die Temperatur der Probe immer 4.2 K. Für eine Bedeckung $\theta < 1.0$ erwartet man bei einer Temperatur von 4.2 K die kommensurabel orientierte Phase.

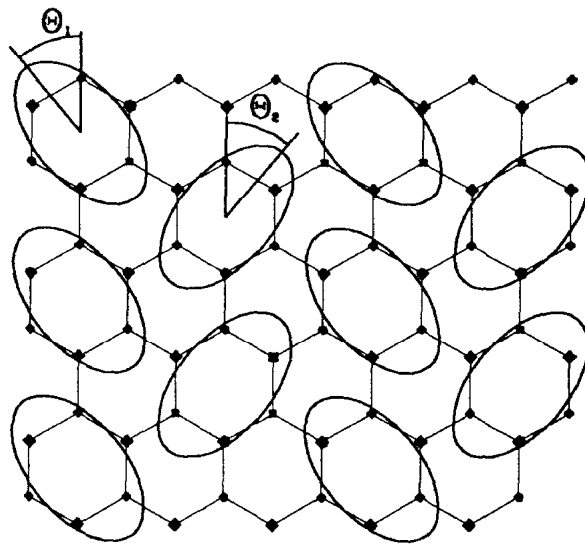


BILD 4.4. MODELL DER KOMMENSURABEL ORIENTIERTEN PHASE VON N₂ AUF GRAPHIT (AUS REF. [8]). DIE WINKEL θ_1 UND θ_2 SIND MIT LEED NICHT EXAKT ZU BESTIMMEN.

Nach dem Abkühlen des Tunnelmikroskops bildeten wir zunächst Graphit ohne Bedeckung ab. Nachdem wir verifiziert hatten, daß die Probe sauber ist und das Mikroskop einwandfrei funktioniert (Bild 4.2.), zogen wir die Tunnelspitze um 300 μm zurück und dosierten Stickstoff ein. Dazu erhöhten wir den Stickstoffpartialdruck in der Hauptkammer mit Hilfe des Gaseinlaßsystems (Bild 3.1.) auf 10^{-6} mbar. Trotzdem gelangte nur wenig Stickstoff in die Mikroskopkammer, da die Wände des Rohres, das in die Hauptkammer taucht (siehe Bild 3.7.) auch auf einer Temperatur von 4.2 K waren und der größte Teil des Stickstoffs an den Wänden ausfror.

Nachdem wir die Spitze wieder nah genug an die Oberfläche brachten, so daß ein Tunnelstrom fließen konnte, beobachteten wir Cluster von Stickstoffmolekülen und auch größere Flächen, die keine Bedeckung zeigten.



BILD 4.5. AUF GRAPHIT ADSORBIERTE STICKSTOFFMOLEKÜLE. BILDGRÖßE CA. 5 NM X 5 NM. TUNNELSTROM 10 pA, TUNNELSPANNUNG 500 mV.

Bild 4.5. zeigt einige bei 4.2 K auf Graphit adsorbierte Stickstoffmoleküle. Das Graphitgitter ist nur schwach zu erkennen. Das Bild ist mit sehr geringem Tunnelstrom aufgenommen, d. h. die Spitze war relativ weit von der Oberfläche entfernt. Es zeigte sich, daß diese Adsorbatschicht sehr schwach an die Oberfläche gebunden ist. Erhöhte man den Tunnelstrom auf 1 nA, so wurde die Adsorbatschicht weggewischt und das darunterliegende Graphit wurde abgebildet.

Die Adsorbate in Bild 4.5. waren nicht geordnet, wie es in Bild 4.4. gezeigt ist. Um geordnete Phasen auf Graphit zu erzeugen, ist es erforderlich, die Eindosierung von Stickstoff besser zu kontrollieren und die Temperatur des Probenhalters einstellen zu können.

Der Schwerpunkt dieser Dissertation ist die Rasterkraftmikroskopie und deshalb wurde das Studium der Adsorbate mit dem Tunnelmikroskop nicht weiter verfolgt. Die Abbildung von schwach gebundenen Adsorbaten war aber ein wichtiges Zwischenresultat, das gezeigt hat, daß das Tunnelmikroskop mechanisch ausgezeichnet kontrollierbar ist.

Referenzen zu Kapitel 4

- [1] M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, S. 35, (Teubner, Stuttgart 1991).
- [2] G. Binnig, H. Fuchs, Ch. Gerber, H. Rohrer, E. Stoll and E. Tosatti, *Europhys. Lett.* **1**, 31 (1986).
- [3] S. I. Park and C. F. Quate, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 112 (1986).
- [4] Bezugsquelle: A. R. Moore, Union Carbide Corporation.
- [5] S. Ciraci, *Scanning Tunneling Microscopy and Related Methods*, S. 113, Nato ASI Series Vol. 184, Hrsg. R. J. Behm, N. Garcia and H. Rohrer (Kluwer, Dordrecht 1990).
- [6] D. P. E. Smith, J. K. H. Hörber, Ch. Gerber and G. Binnig, *Science* **245**, 43 (1989).
- [7] W. M. Heckl, D. P. E. Smith, G. Binnig, H. Klagges, T. W. Hänsch, and J. Maddocks, *Proc. Nat. Acad. Sciences*, **88**, 8003 (1991).
- [8] R. D. Diehl and S. C. Fain, *Surf. Sci.* **125**, 116 (1983).
- [9] R. Wang, S. K. Wang, H. Taub, and J. C. Newton, *Phys. Rev. B* **35**, 5841 (1987).

5. Experimentelle Ergebnisse der Rasterkraftmikroskopie auf Kaliumbromid

5.1. Überblick der Kraftmikroskopie auf Ionenkristallen

Ionenkristalle sind als Testsubstrat für die Kraftmikroskopie exzellent geeignet, weil man durch Spalten im Ultrahochvakuum klar definierte Oberflächen herstellen kann. Obwohl die Gitterparameter der Ionenkristalle exakt bekannt sind, ist es nicht ausgeschlossen, daß die Struktur von Ionenkristallen interessante physikalische Fragen enthält. Der größte Teil der Bindungsenergie eines Ionenkristalls kommt durch die äußerst langreichweitige elektrostatische Wechselwirkung zustande. Durch die große Reichweite der elektrostatischen Wechselwirkung ist es nicht ausgeschlossen, daß die Gitterstruktur in der Umgebung von Singularitäten wie Defekten, Oberflächen oder Stufen von der Volumenstruktur abweicht (S. 402 ff in Ref. [1]).

Ionenkristalle können in sehr guter Näherung als harte Kugeln betrachtet werden, die durch die Coulombanziehung der benachbarten, jeweils entgegengesetzt geladenen Ionen zusammengehalten werden [1]. Die Rechtfertigung der Ionen als harte Kugeln kommt daher, daß die Außenschalen der Ionen nach dem Ladungstransfer die Edelgaskonfiguration ns^2np^6 aufweisen. Bringt man zwei Ionen so nahe aneinander, daß sich deren Elektronenhüllen zu überlappen beginnen, so stoßen sie sich aufgrund des Pauli-Prinzips stark ab. Die starke Abstoßung der Ionen bei kleinen Abständen wurde bereits in Kapitel 2.2.1. angesprochen (Bild 2.4.).

Besonders gut ist die Näherung harter Kugeln im Falle der Alkalihalogenide (Verbindungen aus einem Element der I. Hauptgruppe mit einem der VII. Hauptgruppe) erfüllt. Alkalihalogenide kristallisieren in der Zinkblende-, Kochsalz- und Cäsiumchloridstruktur. Hier soll uns nur die Kochsalzstruktur interessieren, da das in dieser Arbeit untersuchte Kaliumbromid in dieser Struktur kristallisiert. Lithiumfluorid [2] und Natriumchlorid [3] wurden bereits mit dem Kraftmikroskop untersucht. Die Abstastkraft betrug bei beiden Messungen etwa 10 nN. Das Untergitters der Cl^- Ionen von NaCl wurde im Ultrahochvakuum

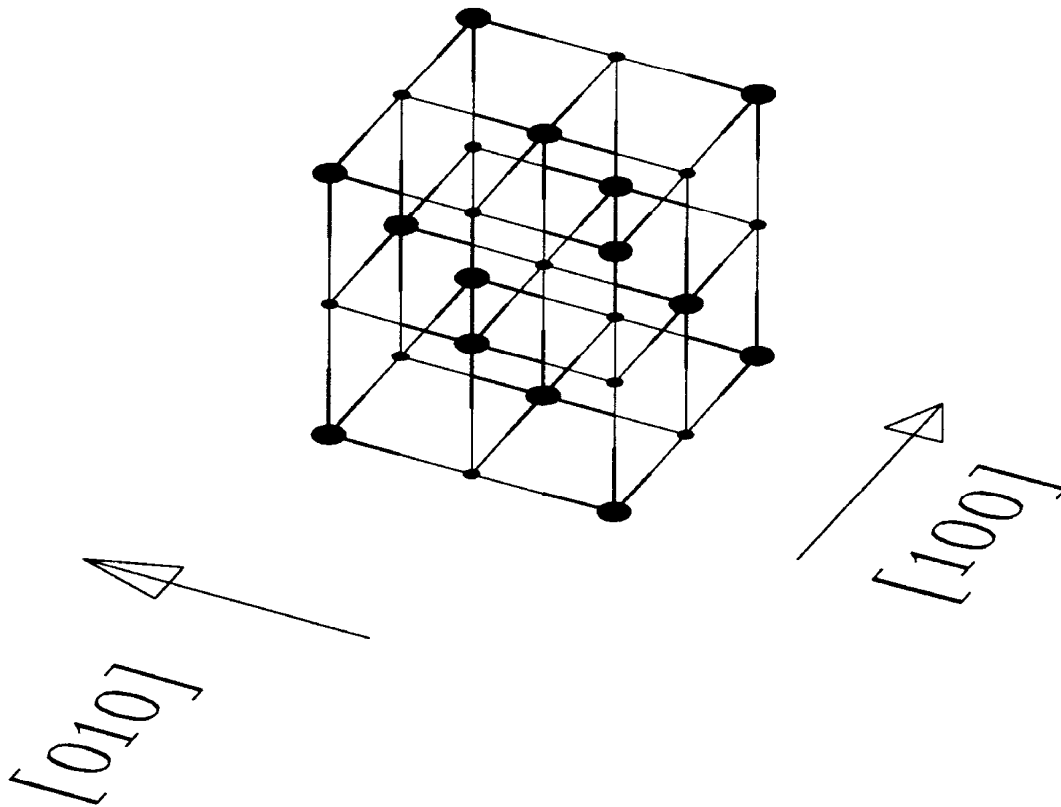


BILD 5.1. NATRIUMCHLORIDSTRUKTUR

atomar aufgelöst. Das Untergitter der F^- Ionen des Lithiumfluorids konnte sogar an Luft atomar aufgelöst werden.

Die Stufenstruktur von Silberbromid ($AgBr$, ebenfalls $NaCl$ Struktur), das in der Photographie immer noch eine sehr wichtige Rolle spielt, wurde ebenfalls mit dem Kraftmikroskop untersucht [4] und vor kurzem wurde sogar atomare Auflösung an Luft auf $AgBr (001)$ [5] und $AgBr (111)$ erreicht [6]. Bei diesen Messungen betrug die Abtastkraft etwa 1 nN.

Die Kochsalzstruktur ist kubisch flächenzentriert mit zweiatomiger Basis. Das eine Basisatom sitzt im Ursprung des Gitters, das andere ist um eine halbe Gitterkonstante in $[100]$ Richtung verschoben (siehe Bild 5.1.).

Die natürlichen Spaltebenen der Alkalihalogenide mit Kochsalzstruktur sind die (100) Ebenen, denn die mittlere Ladung der (100) Oberflächen ist null und so ist die elektrostatische Oberflächenenergie minimal.

Obwohl bei $NaCl$ Kristallen die (100) Spaltflächen die niedrigste Oberflächenenergie aufweisen, zeigen reale Spaltflächen Stufenstrukturen. Der Grund dafür ist, daß die Spaltfläche dort entsteht, wo die Zug- bzw. Scherspannungen die Elastizitätsgrenze des

Kristalls überschreiten. Bei einer Belastung des Kristalls wird der Verlauf der Fläche, auf der die Zug- und Scherspannungen ein Maximum annehmen, durch das Kristallgitter diskretisiert. Der Verlauf der Spaltfläche wird aber auch noch dadurch beeinflusst, daß die freie Energie der neu entstehenden Oberfläche einem Minimum zustrebt. Verläuft nun die Ebene maximaler Spannung parallel zu einer (111) Ebene, so ergibt sich keine glatte (111) Ebene, weil diese an der Oberfläche nur mit Anionen oder Kationen besetzt ist und so eine sehr hohe Oberflächenenergie besäße. Stattdessen ist die im Mittel in (111) stehende Spaltfläche "ausgezackt" und besteht aus von (100) Flächen begrenzten Terrassen, die mindestens eine kubische Gitterkonstante hoch sind [7,8]. Man bezeichnet dieses Phänomen in der Fachsprache als Vergröberung.

5.2. Erste Resultate auf Kaliumbromid bei 4 K im Ultrahochvakuum

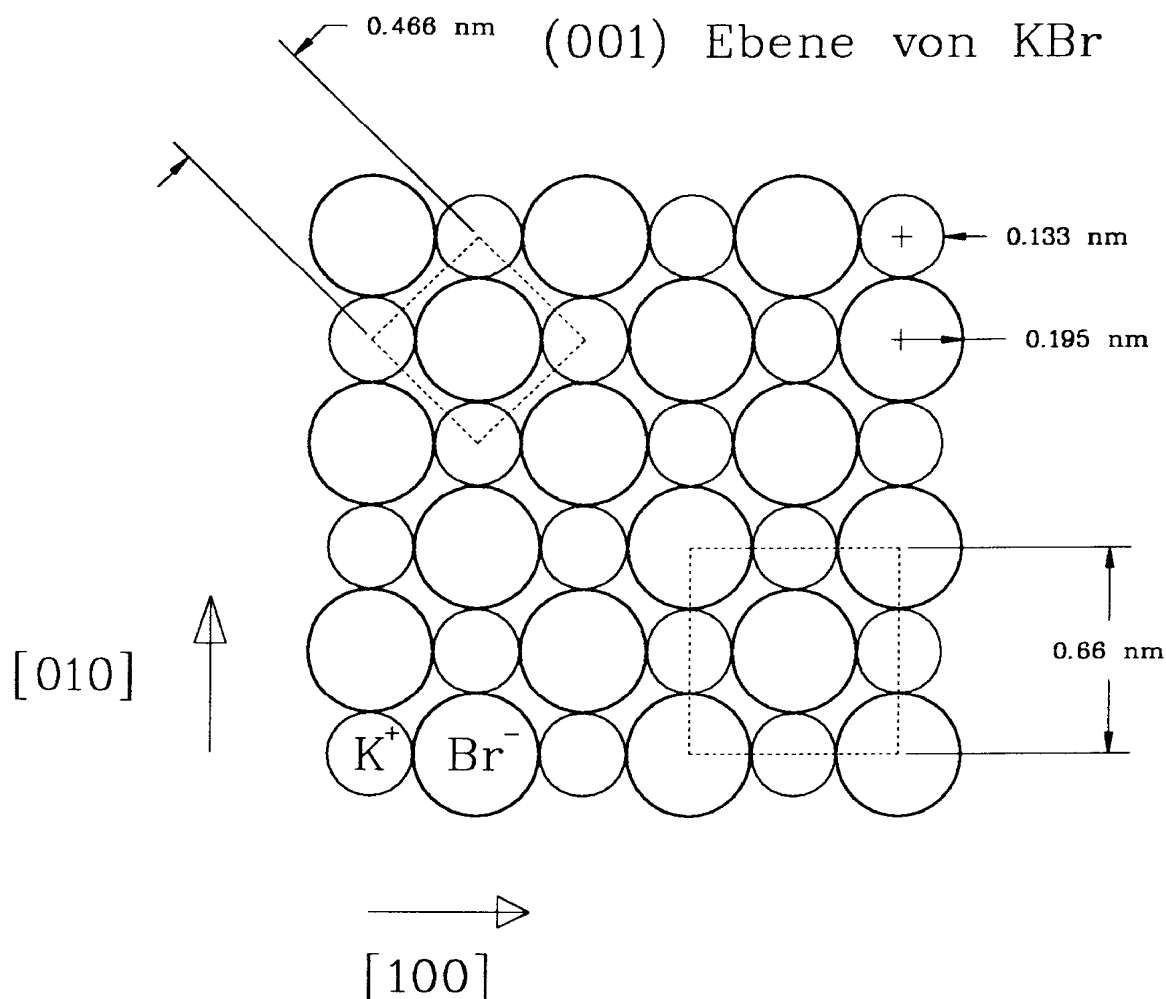


BILD 5.2. KRISTALLSTRUKTUR VON KALIUMBROMID

Kaliumbromid kristallisiert in einem Kochsalzgitter. Der Ionenradius des Kaliumions beträgt $0,133 \text{ nm}$, der des Bromions $0,195 \text{ nm}$ - die Summe der Ionendurchmesser ist also $0,656 \text{ nm}$. Die kubische Gitterkonstante a_0 beträgt $0,66 \text{ nm}$ und ist damit nur um ein Prozent größer als die Summe der Ionendurchmesser - das Modell harter, geladener Kugeln ist also in diesem Falle sehr gut anwendbar.

Unsere ersten Ergebnisse auf Kaliumbromid zeigt Bild 5.3. Die KBr Probe wurde dabei an Luft gespalten und in die Vakuumkammer transferiert. Anschließend wurde das Mikroskop mit eingebauter Probe für etwa zehn Stunden bei einer Temperatur von $180 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgeheizt. Als dieses Bild aufgenommen wurde, war unser Kraftmikroskop noch nicht gut genug gegen

Vibrationen geschützt, um atomare Auflösung zu erreichen. Die Auflösung betrug etwa 0.1 nm in z Richtung und 1 nm in x/y Richtung.

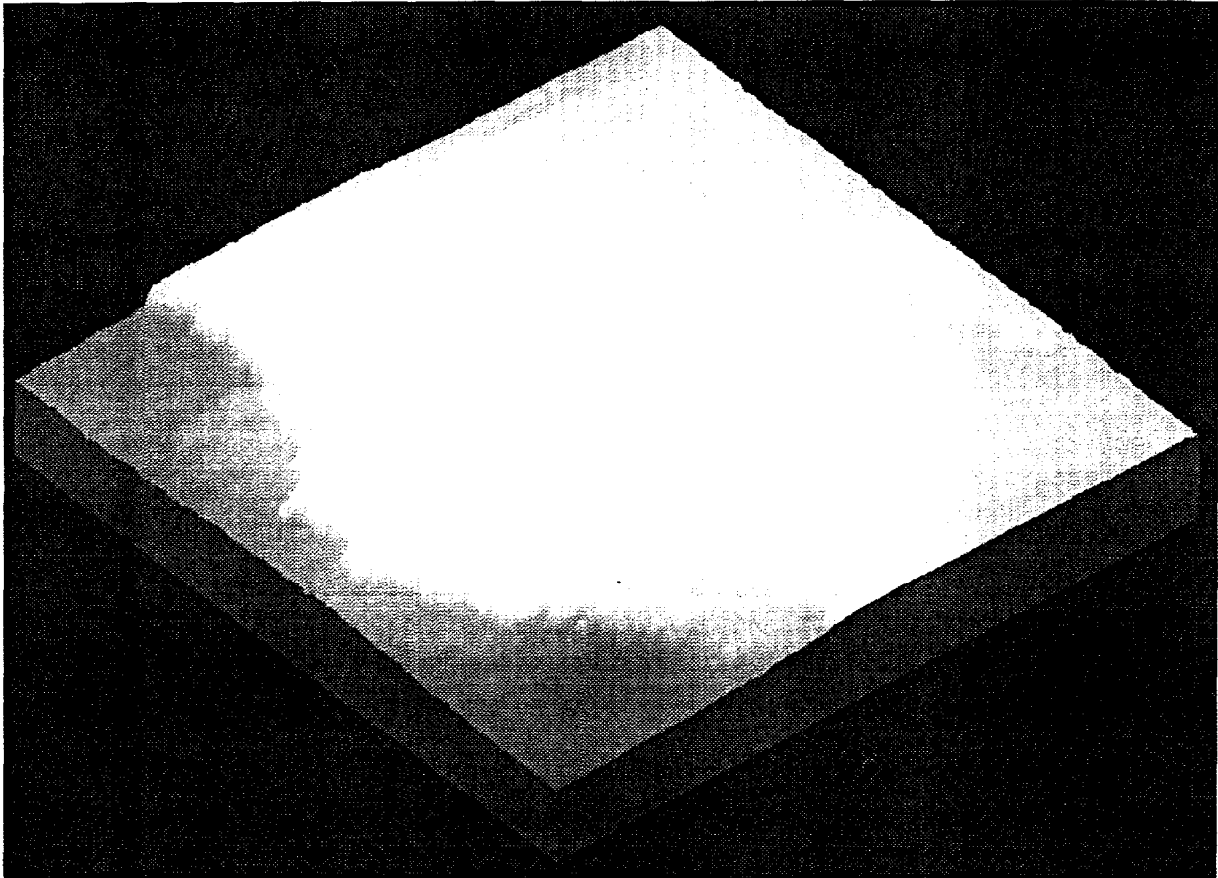


BILD 5.3. KBr (001) MIT STUFEN BEI 4.2 K IM UHV. GRÖÖE $58 \times 58 \text{ nm}^2$, ABTASTKRAFT 10 nN.

Das Bild zeigt atomare Stufen, deren Höhe von einer halben bis zu zwei kubischen Gitterkonstanten (also von 0.33 nm bis 1.32 nm) reicht. Dieses Bild ist die erste Aufnahme, die mit einem Kraftmikroskop bei 4.2 K im Ultrahochvakuum aufgenommenen wurde [9].

Nachdem wir eine weitere Stufe der Schwingungsisolation in unser Mikroskop eingebaut hatten, verbesserte sich die Auflösung in z Richtung auf etwa 0.03 nm und in x/y Richtung auf etwa 0.5 nm. Wir fanden auf einer an Luft gespaltenen KBr {001} Fläche eine Stelle, wo in $[110]$ laufende Stufen so dicht aneinander lagen, daß die Oberfläche lokal im Mittel einer $\{111\}$ Ebene entsprach. Wie von Lacmann theoretisch vorhergesagt [7], war diese Ebene nicht glatt, sondern vergrößert. Auf einer Stelle mit einer sehr hohen Stufendichte konnten wir Terrassen, die von $[110]$ Stufen begrenzt wurden, abbilden. Die Vergrößerung betrug drei kubische Gitterkonstanten.



BILD 5.4. KBr (111)^{'''} BEI 4.2 K IM UHV. GRÖßE 30NM X30NM. DER PFEIL IM BILD ZEIGT IN DIE [110] RICHTUNG.

Die drei Apostrophe nach der Ebenenkennzeichnung (111) bedeuten dabei, daß die Ebene nicht glatt ist, sondern durch (100) Flächen begrenzte Würfel mit einer Kantenlänge von $3 a_0$ vergrößert ist.

5.3. Kraft-Abstandsmessungen

Der Durchbruch in unseren Messungen gelang uns, nachdem wir eine Möglichkeit gefunden hatten, die Probe *in situ* zu spalten und damit eine klar definierte Oberfläche zu erhalten. Das Kraftmikroskop war inzwischen so weit ausgereift, daß wir die Abtastkraft auf 0.1 nN genau messen und auch konstant halten konnten.

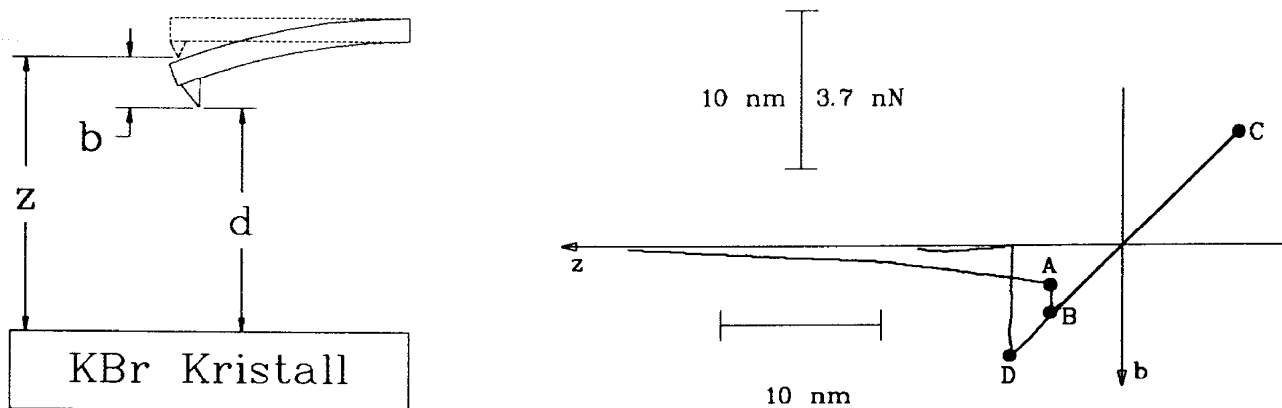


BILD 5.5. KRAFT-ABSTANDSKURVE FÜR EINEN KRAFTSENSOR AUS Si_3N_4 UND EINE KBR-OBERFLÄCHE

Bild 5.5. zeigt den Verlauf der Kraft zwischen Spitze der Kraftfeder und Oberfläche. Auf der Ordinate ist die Verbiegung b der Kraftfeder aufgetragen. Die Federkonstante k der Kraftfeder beträgt 0.37 N/m , damit kann die Verbiegung in eine Kraft umgerechnet werden.

Auf der Abszisse ist der Abstand z der Ruhelage der Spitze von der Probenoberfläche aufgetragen, auf der Ordinate ist die Kraft $F(z)$ aufgetragen. Es ist wichtig, zu bemerken, daß nicht $F(d)$, sondern $F(z)$ gemessen wird, denn auch wenn $F(d)$ eine eindeutige Funktion des Abstandes d ist, kann $F(z)$ eine Hysterese aufweisen. Man kann allerdings über $F(z)$ auf $F(d)$ schließen, indem man berücksichtigt, daß $z = b + d$ und $b = F/k$ gilt.

Nähert man die Probe an die Spitze an, so macht sich bereits bei einem Abstand von 30 nm eine merkliche Anziehung bemerkbar. Am Punkt A in Bild 5.5. springt die Spitze der Kraftfeder an die Oberfläche, weil die Ableitung des attraktiven Potentials nach dem Abstand an diesem Punkt größer ist als die Federkonstante der Kraftfeder. An Punkt B ist die Spitze

der Kraftfeder mit der Probe in Kontakt und bewegt sich bei weiterer Verringerung des Abstands zusammen mit der Probe bis zum Punkt C. Von Punkt C aus wird die Probe wieder zurückgezogen. Am Punkt D ist die Federkraft größer als die attraktive Kraft zwischen Spitze und Oberfläche und die Spitze springt von der Probe weg.

Aus dem Verlauf der Kraftkurve lassen sich nun Rückschlüsse auf die Form der Spitze ziehen. Nimmt man an, daß die Spitze am Ende kugelförmig ist und die attraktive Kraft alleine auf die van der Waals Wechselwirkung zurückzuführen ist, so ergibt sich die Abstandsabhängigkeit der Kraft nach Gl. 2.7. in Kapitel 2 $F(D) = AR/6D^2$. Für die Hamakerkonstante A kann man nach [10] einen Wert von 10^{-19} J annehmen. Man kann nun Gl. 2.7. umstellen und erhält einen Ausdruck für den Spitzenradius

$$R = 6FD^2/A. \quad \text{Gl. 5.1.}$$

Am Punkt A in Bild 5.5. ist $F = 0.925$ nN und $D = 2$ nm. Setzt man diese Werte in Gl. 5.1. ein, so ergibt sich für R ein Wert von 220 nm.

Am Punkt D ist $F = 2.6$ nN. Nimmt man an, daß das vorderste Spitzenatom ein Sauerstoffatom ist, so ergibt sich für den minimalen Abstand $D = D_{\min} = 0.335$ nm (das ist die Summe der Ionenradien von O^{2-} [0.14 nm] und Br^- [0.195 nm] nach Ref. [1]) . Setzt man den oben gefundenen Wert von $R = 220$ nm und $D_{\min} = 0.335$ nm in Gl. 2.7. ein, so erhält man eine maximale attraktive Kraft von 37 nN im Widerspruch zur experimentell gefundenen maximalen Kraft von 2.6 nN.

Die Folgerung aus diesem Dilemma ist, daß die Annahme einer kugelförmigen Spitze in unserem Fall nicht gerechtfertigt ist. Nimmt man dagegen an, daß die Spitze auf makroskopischer Skala einen Radius R_2 hat und eine "Mikrospitze" mit einem Radius R_1 , so kann man damit die Kraftkurve von Bild 5.5. erklären. Gl. 2.7. lautet für diesen Fall:

$$F = AR_1/6D^2 + AR_2/6(D+R_1)^2 \quad \text{Gl. 5.2.}$$

Setzt man für $R_1 = 3$ nm und $R_2 = 1400$ nm, so wird mit Gl. 5.2. der gesamte Verlauf der Kraftkurve in Bild 5.5. richtig wiedergegeben.

Bild 5.6. zeigt ein Modell einer Spitze, die aus einer makroskopisch kugelförmigen Spitze mit einer kleinen "Minispitze" besteht.

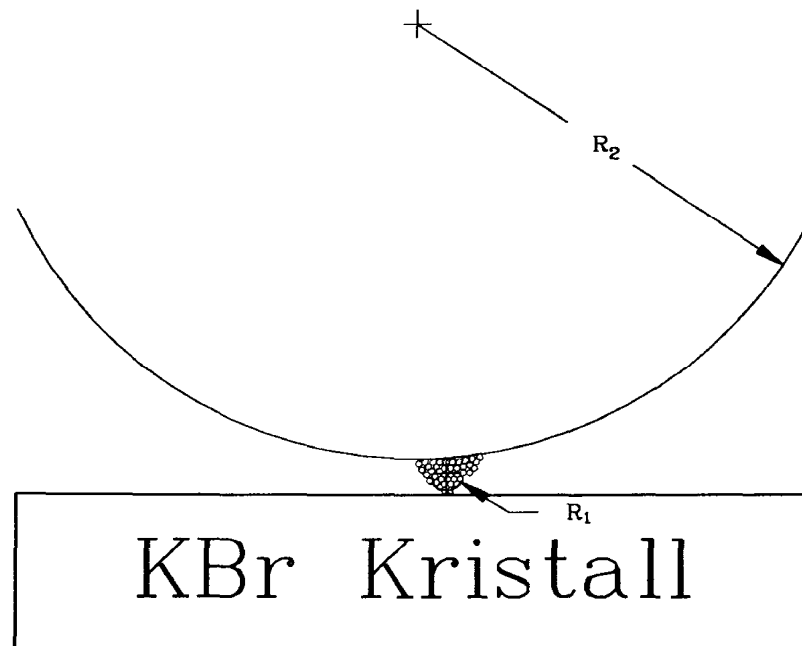


BILD 5.6. MODELL DER AFM SPITZE

Die Existenz dieser "Minispitzen" ist sehr wichtig für die atomare Auflösung bei Tunnel- und Kraftmikroskopen.

5.4. Atomare Auflösung auf Kaliumbromid bei 4.2 K im Ultrahochvakuum

Nachdem es uns gelang, die Kraft zwischen Spitze und Probe in Abhängigkeit des Abstandes zu bestimmen, konnten wir auf Anhieb atomare Auflösung erreichen. Wir untersuchten zunächst, wie sich die maximale Abtastkraft auf das Bild auswirkt. Dabei fanden wir, daß man KBr nur mit sehr kleinen Kräften (bis zu einigen nN) zerstörungsfrei abbilden kann.

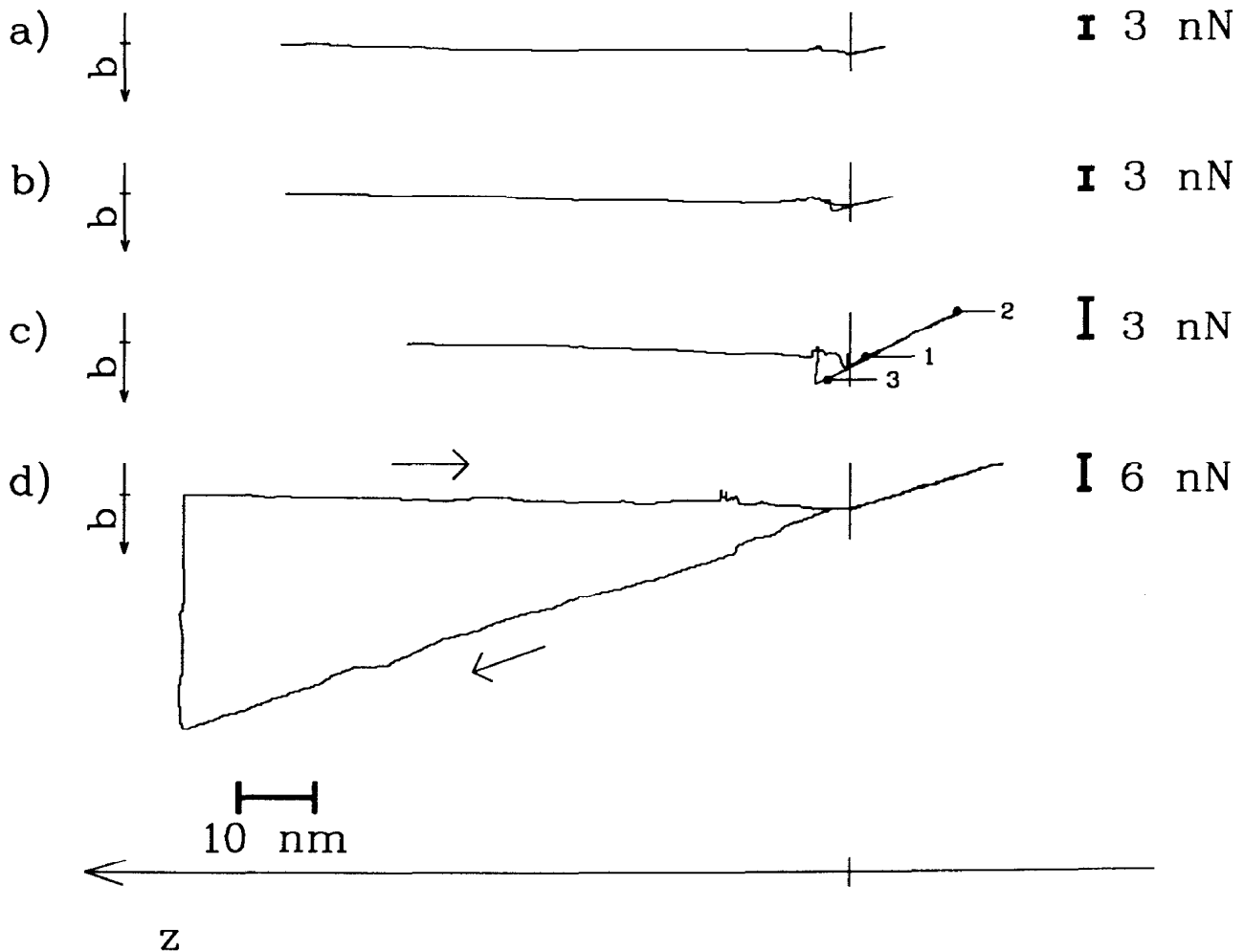
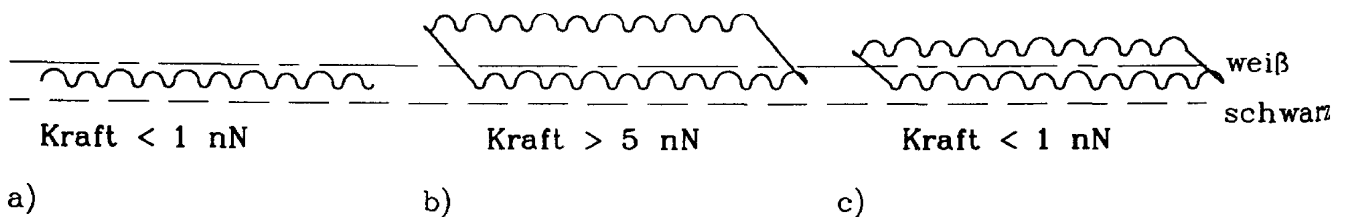
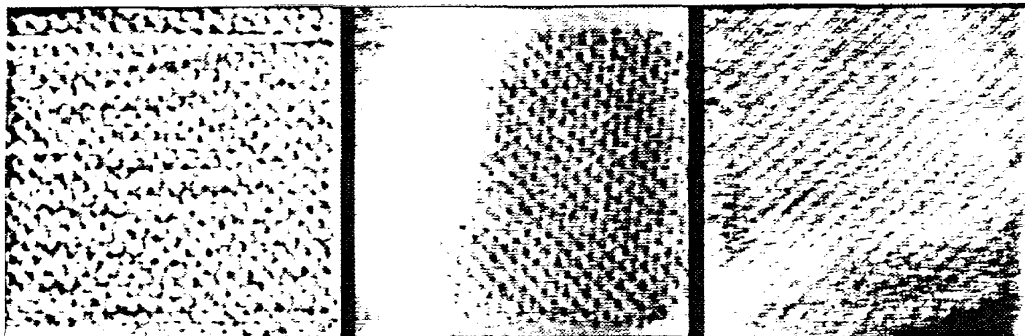


BILD 5.7. KRAFT-ABSTANDSKURVEN ZWISCHEN EINEM SILIZIUMNITRIDLEVER UND KALIUMBROMID
Die vier Kurven a) - d) zeigen die Durchbiegung einer Kraftfeder in Abhängigkeit des Probenabstandes. Die maximale repulsive Kraft steigert sich dabei von a) bis d) von einem bis zu sechs nN. Analog zur maximalen repulsiven Kraft wird auch die Haftkraft (das ist die

Kraft, mit der die Kraftfeder beim Zurückziehen der Probe an ihr haftet) größer. Die Erklärung dafür besteht darin, daß auch bei einer relativ kleinen Anpreßkraft von 6 nN ein Krater auf der Probe entsteht, und so die Kraftfeder durch die vergrößerte Kontaktfläche stärker haftet.

Besonders deutlich wird dieser Umstand durch die folgenden Bilder illustriert. Bild 5.8. zeigt drei verschiedene Aufnahmen eines 10.6 nm x 10.6 nm großen Ausschnitts einer KBr Oberfläche. Beim linken Bild war die repulsive Kraft kleiner als 1 nN, beim mittleren größer als 5 nN, und beim rechten Bild wurde die Kraft wieder auf 1 nN reduziert.



zugehörige Kraftsignale

BILD 5.8. KRAFTMIKROSKOPBILDER VON KBr (001), GRÖßE 10.6 NM X 10.6 NM.

Unter den Bildern sind die Kraftsignale schematisch abgebildet, wie man sie beim Betrieb des Kraftmikroskops auf dem Oszillograph beobachtet. Auf der horizontalen Achse ist dabei die x -Position auf der Probe aufgetragen. Auf der vertikalen Achse ist die wirkende Kraft

aufgetragen. Im allgemeinen zeigt das Kraftsignal in Abhängigkeit der x -Position eine Hysterese. Ein Grund für die Hysterese ist, daß man mit dem Kraftsensor nicht alleine die z -Komponente der auf die Spitze wirkenden Kräfte messen kann, sondern zu einem geringen Ausmaß auch in x/y -Richtung wirkende Kräfte überlagert sind. Wirkt nun zwischen Probe und Spitze eine Reibungskraft, so wird das Kraftsignal bei der Bewegung der Spitze in die positive x -Richtung um einen konstanten Wert nach oben oder unten verschoben. Bei der Bewegung der Spitze in die negative x -Richtung erfährt das Kraftsignal eine Verschiebung in die entgegengesetzte Richtung.

Weil sich die Kraftsignale zwischen Vor- und Rücklauf erheblich unterscheiden, verwendet man eine Torschaltung, sodaß das Bildsignal nur aufgenommen wird, wenn sich die Probe in die positive x -Richtung bewegt (oder umgekehrt). Es ist uns allerdings auch gelungen, mit derart kleinen Kräften zu messen, daß die Reibungskräfte sehr klein waren und die Hysterese vollständig verschwand.

Das linke Bild zeigt keine Reibungseffekte. Im mittleren Bild ist ein starker Reibungseffekt sichtbar, d. h. das Kraftsignal zeigt eine starke Hysterese zwischen Vor- und Rücklauf. Auch das Erniedrigen der Abtastkraft auf 1 nN konnte die gute Bildqualität wie im linken Bild nicht mehr herstellen, d. h. die Oberfläche wurde lokal zerstört.

Nachdem wir gelernt hatten, die Abtastkraft sehr klein zu halten, gelang es uns auch erstmals, beide Ionensorten eines Alkalihalogenids aufzulösen [11]. Bild 5.9. zeigt ca. 2×2 kubische Einheitszellen eines KBr Kristalls. Unter dem Bild ist eine Konturlinie eingezeichnet, wie sie sich ergibt, wenn man die Oberfläche mit einer $\{010\}$ Ebene schneidet.

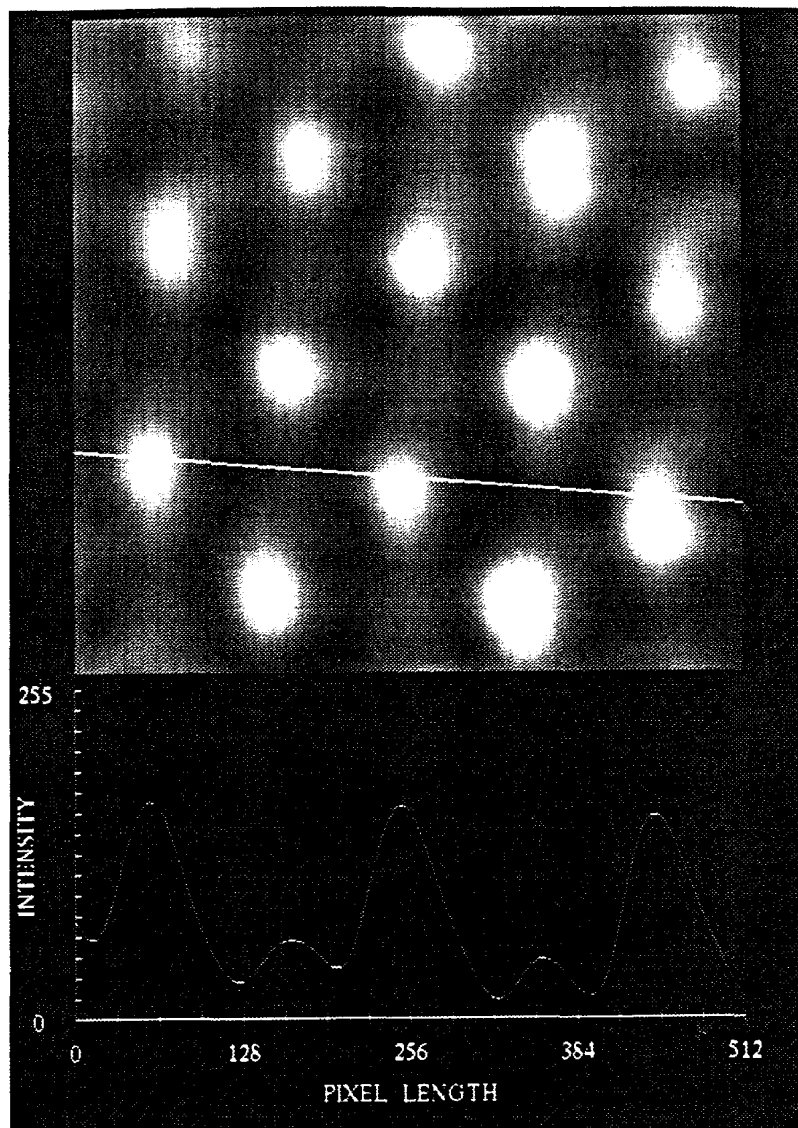


BILD 5.9. KBr (001) BEI 4 K. GRÖSSE CA. 12 NM X 12 NM. AN DER KONTURLINIE UNTER DEM BILD IST DEUTLICH ZU ERKENNEN, DASS BEIDE IONENSORTEN AUFGELÖST SIND.

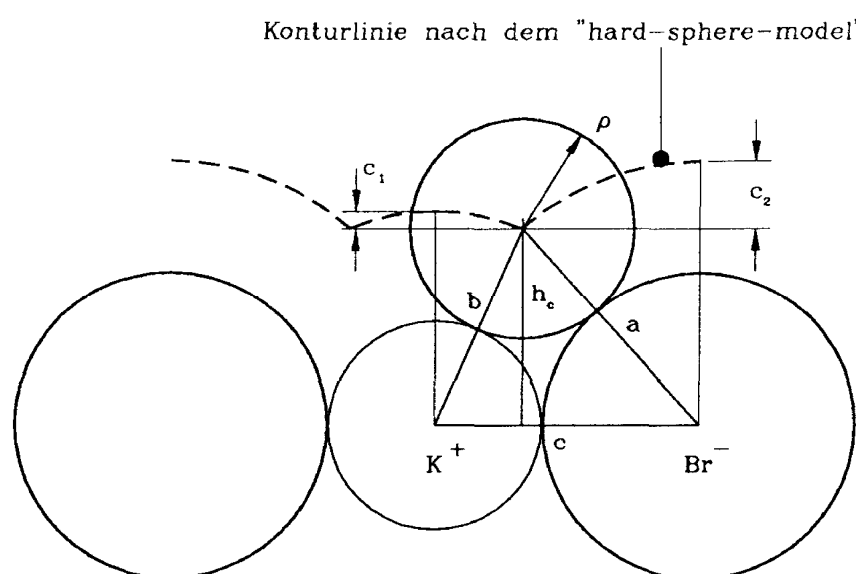


BILD 5.10. "CONTACT HARD SPHERE MODEL"

Bild 5.9. kann man mit dem sogenannten "contact-hard-sphere-model" [12] interpretieren. Dieses Modell geht davon aus, daß man die Atome der Probe und das Spitzenatom als harte Kugeln betrachten kann.

Aus den Schnitten in Bild 5.9. kann man mit Hilfe des "contact-hard-sphere-models" den Radius des vordersten Spitzenatoms berechnen. Dazu muß man mit Hilfe der Heronischen Flächenformel [13]

$$A = [s(s-a)(s-b)(s-c)]^{1/2}$$

$$\text{mit } s := (a+b+c)/2$$

die Höhe h_c über die Identität:

$$A = ch_c/2 = bh_b/2 = ah_a/2$$

berechnen. Die Seiten a , b und c sind dabei gegeben durch:

$$c = a_0/2; b = r_{Br} + \rho; a = r_K + \rho \text{ mit } \rho = \text{Radius des Spitzenatoms}$$

Nimmt man an, daß die Kristallstruktur an der Oberfläche gleich ist wie im Volumen (d.h. keine Relaxation), so kann man durch Vergleich der in Bild 5.9 experimentell gefundenen Konturlinie mit Bild 5.10. auf die Größe des Spitzenatoms schließen. Besonders gut eignet sich dafür der Vergleich des Verhältnisses c_1/c_2 (siehe Bild 5.10.), weil dieses Verhältnis empfindlich vom Spitzenradius abhängt. Dieses Verhältnis ist gegeben durch:

$$c_1/c_2 = (r_K + \rho - h_c)/(r_{Br} + \rho - h_c).$$

Setzt man die Zahlenwerte für Kaliumbromid explizit ein, so ergibt sich für das Verhältnis c_1/c_2 in Abhängigkeit von ρ folgende Tabelle:

ρ/nm	0.10	0.11	0.12	0.13	0.14	0.15	0.16	0.17	0.18	0.19	0.20
c_1/c_2	0.316	0.298	0.281	0.265	0.250	0.236	0.223	0.210	0.198	0.186	0.175

Das in Bild 5.9. experimentell gefundene Verhältnis von c_1/c_2 ist 0.2, d.h. das vorderste Spitzenatom hat nach dem "hard-sphere-model" einen Radius von etwa 0.18 nm. Der Radius eines Stickstoffatoms beträgt nach [14] 0.171 nm. Nachdem die Kraftfeder, mit der Bild 5.9. aufgenommen wurde, aus Si_3N_4 besteht, ist es durchaus möglich, daß das vorderste Spitzenatom tatsächlich ein Stickstoffatom ist.

Ein eindeutiger Beweis für die atomare Auflösung eines Rastermikroskops ist es, wenn man nichtperiodische Proben mit atomarer Auflösung abbilden kann. Die Abbildung des atomaren Gitters einer Oberfläche zeigt noch nicht, daß die Auflösung des Mikroskops wirklich atomar ist, da die richtige Periodizität auch dann wiedergegeben werden kann, wenn viele Atome miteinander in Kontakt sind. Die Tatsache, daß wir bereits die Abtastkraft so klein halten konnten, daß sie von einem Atom übertragen werden kann, war schon ein deutlicher Hinweis darauf, daß nur zwei Atome in Kontakt sind. Der eindeutige Beweis für die atomare Auflösung im Sinne einer echten Mikroskopie gelang uns in der Abbildung einer atomaren Stufe und gleichzeitiger atomarer Auflösung. Dies war das erste Mal, daß sowohl atomare Auflösung als auch ein nichtperiodisches Detail mit dem Kraftmikroskop aufgelöst wurde.

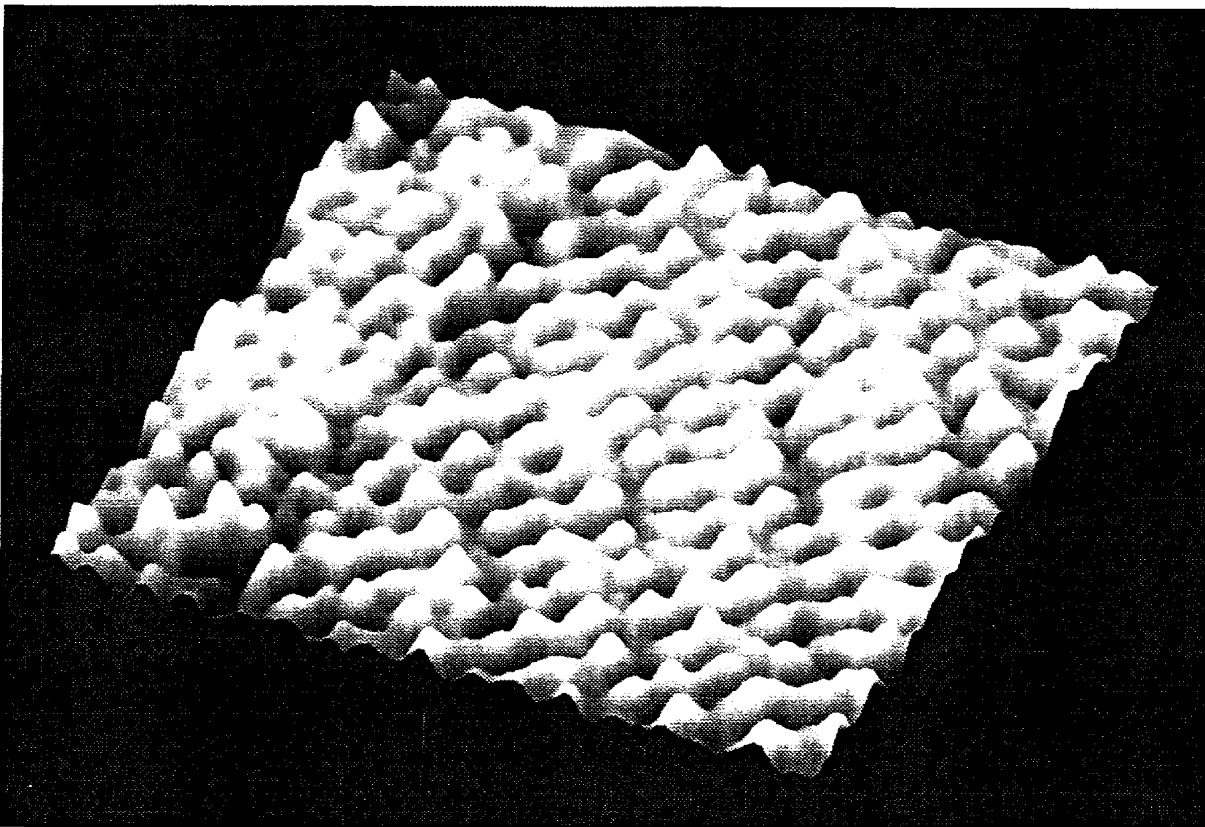


BILD 5.11. ATOMARE AUFLÖSUNG AN EINER MONOATOMAREN STUFE AUF KBR (001).

Die [010] Kristallrichtung ist in Bild 5.11. gegenüber den Bildrändern um etwa 10° verdreht. Die monoatomare Stufe (Höhe 0.33 nm) läuft parallel zur [010] Richtung. Die Abtastkraft bei diesem Bild war kleiner als 1 nN. Das Bild wurde im "constant-height-mode" aufgenommen, d. h. die Abtastkraft war strenggenommen nicht konstant. Auf der Stufe war die Abtastkraft um etwa 0.1 nN (Stufenhöhe [0.33 nm] x Federkonstante [0.37 N/m]) größer als auf der rechten Seite des Bildes.

Es ist nun möglich, das Rasterkraftmikroskop auf oberflächenphysikalische Probleme anzuwenden. Die gesamte Vakuumanlage mit dem Rasterkraftmikroskop wird auf luftgefederte Füße gestellt, dadurch werden wir in Zukunft mit noch wesentlich kleineren Abtastkräften arbeiten können. Es sollte bald möglich sein, im attraktiven Modus AFM Bilder zu erzeugen. Damit könnte man Proben untersuchen, die bisher für eine AFM Untersuchung zu weich waren. Außerdem sollte es möglich sein, ortsaufgelöste Kraft-Abstandsmessungen durchzuführen und damit in Analogie zur in Kap. 2.1. angesprochenen Rastertunnelspektroskopie (STS) weitere Informationen über die lokale Struktur von Oberflächen zu erhalten.

Referenzen zu Kapitel 5

- [1] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Introduction to Solid State Physics*, (Saunders College, 1979).
- [2] E. Meyer, H. Heinzelmann, H. Rudin and H.-J. Güntherodt, *Z. Phys. B* **79**, 3 (1990).
- [3] G. Meyer and N. M. Amer, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 2100 (1990).
- [4] H. Heinzelmann, E. Meyer, H.-J. Güntherodt, *Surf. Science* **221**, 1 (1989).
- [5] E. Meyer, H.-J. Güntherodt, H. Haefke, G. Gerth and M. Krohn, *Europhys. Lett.* **15**, 319 (1991).
- [6] H. Haefke, E. Meyer, L. Howald and U. Schwarz, G. Gerth and M. Krohn, erscheint in *Proceedings of STM 91, Ultramicroscopy* (1992).
- [7] R. Lacmann, *Colloques Int. Centre Nat. Rech. Sci.* **152**, 195 (1965).
- [8] R. Lacmann, *N. Jb. Miner. Abh.* **122**, 36 (1974).
- [9] F. J. Giessibl, Ch. Gerber, and G. Binnig, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 984 (1991).
- [10] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, (Academic Press, London 1985).
- [11] F. J. Giessibl and G. Binnig, zur Veröffentlichung akzeptiert in *Proceedings of STM 91, Ultramicroscopy* (1992).
- [12] E. Meyer, H. Heinzelmann, D. Brodbeck, G. Overney, R. Overney, L. Howald, H. Hug, T. Jung, H.-R. Hidber, and H.-J. Güntherodt, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 1329 (1991).
- [13] Bronstein, Semendjajew, *Taschenbuch der Mathematik*, S. 244 (Harri Deutsch, Frankfurt 1981).
- [14] Ch. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, S. 76, (Wiley, New York 1986).

Anhang

I. Steuerprogramm in TURBO-PASCAL für zwei bipolare Schrittmotoren zur automatischen Probenannäherung

```
{control-program for two bipolar stepper motors - FJG 3/90}

program afmstep(input,output);

uses
  dos,crt,graph;

type
  bits = array[0..7] of byte;

const
  g1 : array[-4..3] of byte = (0,1,1,0,0,1,1,0);
  h1 : array[-4..3] of byte = (1,1,0,0,1,1,0,0);
  adlpt1 : LongInt = $3bc;  {addresses of LPTs connectors}
  adlpt2 : LongInt = $378;
  def_delfac : LongInt = 50;  {delay-factor}
  def_automwidth : LongInt = 6;  {stepwidth for autoapproach}
  def_wobblewidth : LongInt = 168;
  c1 : integer = 5;  {color code for sample pos}
  c2 : integer = 13;  {color code for lever pos}
  ci : integer = 7;  {color code for menu text}
  cp : integer = 1;  {color code for parameter text}
  cb : integer = 0;  {color code for menu background}

var
  a,          {Pin 9 of DB 25 LPT connector}
  b,          {Pin 8 of DB 25 LPT connector}
  c,          {Pin 7 of DB 25 LPT connector}
  d,          {Pin 6 of DB 25 LPT connector}
  e,          {Pin 5 of DB 25 LPT connector}
  f,          {Pin 4 of DB 25 LPT connector}
  g,          {Pin 3 of DB 25 LPT connector}
  h           {Pin 2 of DB 25 LPT connector} : byte;
  res                    : bits;
  pos_l,pos_s,spos_l,spos_s,offset_l,offset_s : LongInt;
  ad,j,delfac,automwidth,wobblewidth,
  width                 {number of steps to go} : LongInt;
  opmode,ans,setpar    : char;
  beep                 {sound or no sound} : boolean;
```

```
procedure bit(i:byte; var dig : bits);
```

```
var
```

```
  j : byte;
```

```
  d : byte;
```

```
begin
```

```
  d := i;
```

```
  for j := 0 to 7 do
```

```
    begin
```

```
      dig[j] := d - 2*(d div 2);
```

```
      d := d div 2
```

```
    end;
```

```
end;{procedure bit}
```

```
procedure ClrMsgW;
```

```
var i : LongInt;
```

```
begin
```

```
  for i := 8 to 20 do begin gotoXY(1,i); ClrEol; end;
```

```
end;{procedure ClrMsgW}
```

```
procedure display_s;
```

```
begin
```

```
  gotoxy(1,1);clreol;write('actual sample position: ',pos_s:9);
```

```
end;{procedure display_s}
```

```
procedure display_l;
```

```
begin
```

```
  gotoxy(2,2);clreol;write('actual lever position: ',pos_l:9);
```

```
end;{procedure display_l}
```

```
procedure input(var x:LongInt; name:string; default:LongInt);
```

```
var
```

```
  ans : string[6];
```

```
  i,h,sgn : LongInt;
```

```

begin
  ClrMsgW;
  GotoXY(11,12);write('type in ',name,' <',default,'>: ');readln(ans);
  i:=1;
  h:=0;
  writeln('ans =',ans);
  if Length(ans) = 0 then x := default
  else
    begin
      if ans[1] = '-'then begin
        sgn := -1;
        inc(i);
      end
      else sgn := 1;

      repeat
        begin
          h := ord(ans[i])-48 + 10 * h;
          inc(i);
        end
      until i > Length(ans);
      x := sgn*h;
    end;
end{procedure input};

procedure gol(var pos_s : LongInt; width : LongInt);

var
  spos_s : LongInt;

begin
  textcolor(c1);
  spos_s := pos_s + width;
  while pos_s <> spos_s do
    begin
      if width < 0 then dec(pos_s);
      if width > 0 then inc(pos_s);
      e := g1[pos_s mod 4];
      f := h1[pos_s mod 4];
      port[ad]:=a shl 7+b shl 6+c shl 5+d shl 4+e shl 3+f shl 2+g shl 1+h;
      gotoxy(1,25);write('port[' ,ad,'] ',a,b,c,d,e,f,g,h);
      if beep then begin sound(3000);delay(15);nosound;end;
      delay(delfac);
      display_s;
    end;
end;{procedure gol}

```

```

procedure go2(var pos : LongInt; width : LongInt);

var
  spos_1 : LongInt;

begin
  spos_1 := pos + width;
  textcolor(c2);
  while pos_1 <> spos_1 do
    begin
      if width < 0 then dec(pos_1);
      if width > 0 then inc(pos_1);
      g := g1[pos_1 mod 4];
      h := h1[pos_1 mod 4];
      port[ad]:=a shl 7+b shl 6+c shl 5+d shl 4+e shl 3+f shl 2+g shl 1+h;
      gotoxy(1,25);write('port[' ,ad, '] ',a,b,c,d,e,f,g,h);
      if beep then begin sound(3000);delay(15);nosound;end;
      delay(delfac);
      display_1;
    end;
  end;{procedure go2}

```

```

procedure move_lever;

```

```

begin
  gotoXY(22,19);
  textcolor(c2);
  input(width,'number of steps to move the lever',0);
  ClrMsgW;
  gotoXY(33,12);write('moving lever');
  go2(pos_1,width);
end;{procedure move_lever}

```

```

procedure move_sample;

```

```

begin
  gotoXY(22,19);
  textcolor(c1);
  input(width,'number of steps to move the sample',0);
  ClrMsgW;
  gotoXY(33,12);write('moving sample');
  g1(pos_s,width);
end;{procedure move_sample}

```



```
procedure approach_lever;
```

```
begin
```

```
  ClrMsgW; textcolor(c2);
```

```
  gotoXY(31,12);write('automatic lever approach');
```

```
  repeat
```

```
    begin
```

```
      gotoxy(61,25);
```

```
      bit(port[ad+1],res);
```

```
      write('port[' ,ad+1, ' ]  ');
```

```
      for j := 7 downto 0 do write(res[j]);
```

```
      if res[5] = 0 then
```

```
        begin
```

```
          if beep then begin sound(300); delay(100); nosound; end;
```

```
          go2(pos_l,autowidth);
```

```
        end;
```

```
    end;
```

```
  until keypressed;
```

```
end;{procedure approach_lever}
```

```
procedure approach_sample;
```

```
begin
```

```
  ClrMsgW;
```

```
  gotoXY(31,12);write('automatic sample approach');
```

```
  repeat
```

```
    begin
```

```
      textcolor(c1);
```

```
      gotoxy(61,25);
```

```
      bit(port[ad+1],res);
```

```
      write('port[' ,ad+1, ' ]  ');
```

```
      for j := 7 downto 0 do write(res[j]);
```

```
      if res[5] = 0 then
```

```
        begin
```

```
          if beep then begin sound(300); delay(100); nosound; end;
```

```
          go1(pos_s,autowidth);
```

```
        end;
```

```
    end;
```

```
  until keypressed;
```

```
end;{procedure approach_sample}
```

```
procedure wobble;
```

```
begin
```

```
  ClrMsgW;
```

```
  gotoXY(22,13);write('wobbling sample ',wobblewidth,' steps back and forth');
```

```
  repeat
```

```
    begin
```

```
      go1(pos_s,-wobblewidth);
```

```
      go1(pos_s,wobblewidth);
```

```
    end;
```

```
  until keypressed;
```

```
end;{procedure wobble}
```

```

procedure set_sound;
begin
  repeat
    begin
      clrMsgW;
      gotoXY(27,13);write('do you want sound (y/n)?');
      ans := readKey;
    end;
  until ans in ['y','n'];
  if ans = 'n' then beep := false else beep := true;

end;{procedure set_sound}

procedure set_offset;
begin
  clrMsgW;
  gotoXY(25,17);
  textcolor(c1);
  input(pos_s,'sample offset position',pos_s);
  display_s;
  textcolor(c2);
  input(pos_l,'lever offset position',pos_l);
  display_l;
end;{procedure offset}

procedure set_parameters;

begin

  repeat
    begin
      clrMsgW;
      TextBackground(cb); TextColor(cp);
      gotoXY( 2,13);write('operating parameter to set: ');
      gotoXY(30,10);write('s = sound');
      gotoXY(30,11);write('w = wobblewidth');
      gotoXY(30,12);write('d = delay factor');
      gotoXY(30,13);write('a = increment of steps for autoapproach');
      gotoXY(30,14);write('o = offset position');
      gotoXY(30,16);write('m = back to main menu');
      setpar := ReadKey;

      case setpar of

        's': set_sound;
        'a': input(autowidth,'autowidth',autowidth);
        'w': input(wobblewidth,'wobblewidth',wobblewidth);
        'd': input(delfac,'delayfactor',delfac);
        'o': set_offset;

      end;{case}
    end until setpar = 'm';
  end;{procedure set_parameters}

```

```
begin                                {begin of main program}
  ad := adlpt2;
  a:=0;b:=0;c:=0;d:=0;e:=0;f:=0;g:=0;h:=0;
  delfac := def_delfac;
  autowidth := def_autowidth;
  wobblewidth := def_wobblewidth;
  pos_s := 0; pos_l := 0;
  DirectVideo := false;
  beep := false;
  ClrScr;

  repeat
    begin
      TextBackground(cb); TextColor(ci);
      ClrMsgW;
      gotoXY(10,13);write('operating mode: ');
      gotoXY(30,11);write('p = set parameters');
      gotoXY(30,12);write('w = wobble');
      gotoXY(30,13);write('l = move lever');
      gotoXY(30,14);write('s = move sample');
      gotoXY(30,15);write('a = autoapproach lever');
      gotoXY(30,16);write('b = autoapproach sample');
      gotoXY(30,17);write('q = quit');

      opmode := ReadKey;

      case opmode of
        'p': set_parameters;
        'a': approach_lever;
        'b': approach_sample;
        'w': wobble;
        'l': move_lever;
        's': move_sample;
      end;{case}

      end;
      until (opmode in ['q','Q','e','E']);
  textcolor(15);
  ClrScr;
end.
```

II. Programm in TURBO-PASCAL zur Berechnung der Kraft auf ein Sauerstoffatom im elektrostatischen Feld einer (001) KBr Oberfläche

```

{$N+}
program f_z_gr(input,output);

uses dos, crt, printer;

type
  real_number = extended;
  vec = array[1..3] of real_number;

const
  (Die Werte der folgenden Konstanten)
  (sind in SI-Einheiten angegeben)
  a : real_number= 6.6e-10; {Gitterkonstante von KBr}
  eps0 : real_number= 8.85e-12; {el. Feldkonstante}
  c : real_number= 8.987e9; {1/(4Pi*eps0)}
  q : real_number= 1.602e-19; {Elementarladung}
  alpha : real_number= 3.88e-30; {Polarisierbarkeit des Sauerstoffions}
  cs : integer = 7; {Kristallgröße}

  k1 : vec = (0.0,0.0,0.0); {Gittervektoren der acht Atome in der}
  k2 : vec = (0.5,0.5,0.0); {nichtprimitiven kubischen Einheitszelle}
  k3 : vec = (0.0,0.5,0.5);
  k4 : vec = (0.5,0.0,0.5);
  b1 : vec = (0.0,0.5,0.0);
  b2 : vec = (0.5,0.0,0.0);
  b3 : vec = (0.0,0.0,0.5);
  b4 : vec = (0.5,0.5,0.5);

  pz : integer = 100; {Zahl der zu berechnenden Datenpunkte}

  x0 : integer = 591; {Nullpunkt der Graphik in Druckerkoordinaten}
  y0 : integer = 552;
  scale: real = 118.1102; {Maßstabsfaktor des Druckers}

var
  z : real_number; {Abstand zwischen Spitze und Oberfläche}
  d,r,fz,efz,dummy,
  ezr,exr,ezxr,ezxr : real_number;
  n,l,m,di : integer;
  r1 : vec;
  f : text;
  filename : string[13];

function dist(a,b:vec):real_number;
begin
  dist := sqrt(sqr(a[1]-b[1])+sqr(a[2]-b[2])+sqr(a[3]-b[3]));
end;

function rec_dist(a,b:vec):real_number;
begin
  rec_dist := 1.0/sqrt(sqr(a[1]-b[1])+sqr(a[2]-b[2])+sqr(a[3]-b[3]));
end;

```

```

function ez(a,b:vec):real_number;
begin
  dummy := sqr(a[1]-b[1])+sqr(a[2]-b[2])+sqr(a[3]-b[3]);
  dummy := dummy * sqrt(dummy);
  ez := (b[3]-a[3])/dummy;
end;

function ex(a,b:vec):real_number;
begin
  dummy := sqr(a[1]-b[1])+sqr(a[2]-b[2])+sqr(a[3]-b[3]);
  dummy := dummy * sqrt(dummy);
  ex := (b[1]-a[1])/dummy;
end;

procedure dif_vec(a,b:vec;var c:vec);
var i : integer;
begin
  for i := 1 to 3 do c[i] := b[i]-a[i];
end;

procedure sum_vec(a,b:vec;var c:vec);
var i : integer;
begin
  for i := 1 to 3 do c[i] := b[i]+a[i];
end;

procedure E_z(var E_z : real_number; r : vec; n,l,m : integer);

var
  r2,rs : vec;

begin
  r2[1] := n;
  r2[2] := l;
  r2[3] := m;
  sum_vec(r2,k1,rs);
  E_z :=          ez(rs,r);
  sum_vec(r2,b1,rs);
  E_z := E_z - ez(rs,r);
  sum_vec(r2,k2,rs);
  E_z := E_z + ez(rs,r);
  sum_vec(r2,b2,rs);
  E_z := E_z - ez(rs,r);
  sum_vec(r2,k3,rs);
  E_z := E_z + ez(rs,r);
  sum_vec(r2,b3,rs);
  E_z := E_z - ez(rs,r);
  sum_vec(r2,k4,rs);
  E_z := E_z + ez(rs,r);
  sum_vec(r2,b4,rs);
  E_z := E_z - ez(rs,r);
end{procedure E_z};

```

```
procedure E_x(var E_x : real_number; r : vec; n,l,m : integer);
```

```
var
```

```
  r2,rs : vec;
```

```
begin
```

```
  r2[1] := n;
```

```
  r2[2] := l;
```

```
  r2[3] := m;
```

```
  sum_vec(r2,k1,rs);
```

```
  E_x := ex(rs,r);
```

```
  sum_vec(r2,b1,rs);
```

```
  E_x := E_x - ex(rs,r);
```

```
  sum_vec(r2,k2,rs);
```

```
  E_x := E_x + ex(rs,r);
```

```
  sum_vec(r2,b2,rs);
```

```
  E_x := E_x - ex(rs,r);
```

```
  sum_vec(r2,k3,rs);
```

```
  E_x := E_x + ex(rs,r);
```

```
  sum_vec(r2,b3,rs);
```

```
  E_x := E_x - ex(rs,r);
```

```
  sum_vec(r2,k4,rs);
```

```
  E_x := E_x + ex(rs,r);
```

```
  sum_vec(r2,b4,rs);
```

```
  E_x := E_x - ex(rs,r);
```

```
end{procedure E_x};
```

```
procedure E_z_crys(var fz : real_number; r1 : vec);
```

```
var
```

```
  efz : real_number;
```

```
begin
```

```
  fz := 0.0;
```

```
  for n := -cs to cs do
```

```
    begin
```

```
      for l := -cs to cs do
```

```
        begin
```

```
          for m := -cs to cs do
```

```
            begin
```

```
              E_z(efz,r1,n,l,m);
```

```
              fz := fz + efz;
```

```
            end;
```

```
          end;
```

```
        end;
```

```
      fz := fz*c*q/sqr(a);
```

```
end{procedure E_z_crys};
```

```

procedure E_zz(var E_zz : real_number; r : vec);

var
dE_zz, Ep, Em, dummy : real_number;
    r1, r2 : vec;
    i : integer;

const
    dz : real_number = 0.0001;

begin
    for i := 1 to 2 do
        begin
            r1[i] := r[i];
            r2[i] := r[i];
        end;
        r1[3] := r[3]+dz/2.0;
        r2[3] := r[3]-dz/2.0;
        E_z_crys(Ep, r2);
        E_z_crys(Em, r1);
        E_zz := (Ep-Em)/(a*dz);
    end { procedure E_zz };

procedure E_x_crys(var fx : real_number; r1 : vec);

var
efx : real_number;

begin
    fx := 0.0;
    for n := -cs to cs do
        begin
            for l := -cs to cs do
                begin
                    for m := -cs to cs do
                        begin
                            E_x(efx, r1, n, l, m);
                            fx := fx + efx;
                        end;
                    end;
                end;
            end;
        end;
        fx := fx*c*q/sqr(a);
    end{procedure E_x_crys};

```

```

procedure E_zx(var E_zx : real_number; r : vec);

var
dE_zx, Ep, Em, dummy : real_number;
    r1, r2 : vec;
    i : integer;

const
    dz : real_number = 0.001;

begin
    r1[1] := r[1]+dz/2.0;
    r2[1] := r[1]-dz/2.0;
    for i := 2 to 3 do
        begin
            r1[i] := r[i];
            r2[i] := r[i];
        end;
    E_z_crys(Ep, r2);
    E_z_crys(Em, r1);
    E_zx := (Ep-Em)/(a*dz);
end{procedure E_zx};

begin {main program}
write('Geben Sie den Abstand zwischen Spitze und Probe ein: ');readln(z);
write('Geben Sie den Namen des Druckfiles ein: ');readln(filename);
assign(f, filename);
rewrite(f);
write(f, '%% d = ', z*1e9:5:3, ' nm', #10);
for di := 0 to pz do
    begin
        r1[1] := di/(2.0*pz);
        r1[2] := 0.0;
        r1[3] := cs + 0.5 + z/a;
        E_z_crys(Ezr, r1);
        E_zz(Ezzr, r1);
        E_x_crys(Exr, r1);
        E_zx(Ezxr, r1);
        Fz := alpha*eps0*(Ezr*Ezzr+Exr*Ezxr);
        n := x0 + round(di*6.0*scale/pz);
        m := y0 + round(Fz*1e12*scale);
        if di = 0 then
            write(f, n, ' ', m, ' ', 'm', #10)
            else
            write(f, n, ' ', m, ' ', 'l', #10);
        writeln('x = ', di*a/(2.0*pz)*1e9:4:3, ' nm; Kraft in z = ', fz*1e12:5:3, ' pN');
    end;
close(f);
end.

```


Danksagung

Ich möchte allen Persönlichkeiten herzlich danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zuerst möchte ich Herrn Prof. Dr. Gerd Binnig nennen, der den Mut hatte, dieses hochinteressante Projekt zu formulieren und das Vertrauen besaß, es mir zu übertragen. Ich habe den großen Freiraum für die Verwirklichung eigener Ideen sehr genossen und wurde gleichzeitig mit viel Enthusiasmus von ihm unterstützt.

Dr. Douglas Smith hat mir seine große Erfahrung über die Konstruktion der mechanischen und elektronischen Komponenten eines Rastermikroskops und seinen weiten Überblick über die Literatur über STM / AFM zur Verfügung gestellt. Dr. Christoph Gerber war im ersten Jahr meiner Promotion in unserer Gruppe und hat in dieser Zeit mit seinem Optimismus viel Schwung in das Projekt gebracht.

Dr. Michael Niksch brachte mir viel über Elektronik und Computer bei.

Petra Radzak, Britta Leppin, Sigrid Oetjen und Sabine Hollinger haben die organisatorischen Dinge am Lehrstuhl gemeistert.

Walter Häberle, Prof. Dr. T. W. Hänsch, Dr. Van Eden, Henrik Klagges, Frank Ohnesorge, Johannes Pedarnig, Martin Specht und Wolfgang Öffner haben das Arbeiten in dieser Gruppe zum Vergnügen gemacht.

Walter Häberle und Dr. Wolfgang Heckl danke ich für die kritische Durchsicht des Manuskripts. Jochen Wiechers hat die physikalischen Formeln und Graphen auf ihre Richtigkeit überprüft.

Dr. Thomas Albrecht hat mir zu Beginn meiner Doktorandenzeit erste Kenntnisse im Bau eines Kraftmikroskops vermittelt. Shinya Akamine bin ich für seine ausgezeichneten Cantilever zu Dank verpflichtet.

Herr Ebenböck und seine Mitarbeiter von der Universitätswerkstatt haben die mechanischen Einzelteile des Mikroskops präzise und schnell hergestellt.

Dr. Eric Courtens hat es mir ermöglicht, daß ich während meines Studienaufenthalts in der Schweiz erste erfolgreiche Erfahrungen in der Experimentalphysik machen konnte und so den weiteren Verlauf meines Studiums entscheidend geprägt.

Ganz herzlich möchte ich auch noch der International Business Machines Corporation für die großzügige Finanzierung dieser Dissertation danken.

Es erfordert viel Stehvermögen, jahrelang an einem Experiment zu arbeiten, dessen Erfolg nicht von vornherein garantiert sein kann. Alleine kann man das nicht aufbringen, und ich möchte hier allen meinen Freunden, insbesondere Christine Gerl, meinen Dank aussprechen.

Meine Eltern standen bei allen Projekten, die ich begonnen habe, rückhaltlos hinter mir und diese Unterstützung war für mich von unschätzbarem Wert.

Lebenslauf

27. Mai 1962 Geboren als Sohn von Philipp Gießibl und
Berta Gießibl, geb. Linhuber
- 1968 - 1972 Grundschule in Amerang/Oberbayern
- 1972 - 1974 Gymnasium Wasserburg/Inn
- 1974 - 1978 Realschule Wasserburg/Inn
- 1978 - 1980 Fachoberschule Wasserburg/Inn
- 1980 - 1981 Wehrdienst
- 1981 - 1982 Studium der Feinwerktechnik an der FH München, Vordiplom
- 1982 - 1985 Studium der Physik an der TU München
- 1985 - 1986 Studium der Mathematik und Physik an der Eidgenössischen
Technischen Hochschule Zürich
- 1986 - 1987 Diplomarbeit am Walter-Schottky-Institut für Halbleiterphysik
(TU München) bei Prof. Dr. Gerhard Abstreiter
15. Februar 1988 Diplomprüfung in Allgemeiner Physik an der TU München
- 1988 - 1991 Doktorarbeit an der Arbeitsgruppe Binnig, Lehrstuhl Hänsch,
Sektion Physik der Universität München