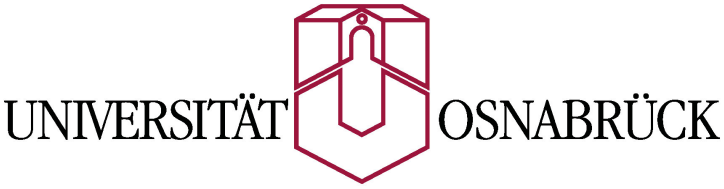
Laterale Manipulation von Wassermolekülen auf Fluoridoberflächen

Dissertation
zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften

von
Sabine Hirth

genehmigt vom Fachbereich Physik der



Osnabrück, im November 2007

Hauptberichterstatter	Prof. Dr. M. Reichling
Berichterstatter	Dr. Angelika Kühnle

Tag der Einreichung	22. 11. 2007
Tag der Prüfung	19. 12. 2007

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Rasterkraftmikroskopie **3**
2.1 Wechselwirkungen zwischen AFM-Spitzen und Oberflächen . . . 3
Van-der-Waals-Wechselwirkung . . . 5
Elektrostatische Wechselwirkungen . . . 6
2.1.1 Kurzreichweitige Kräfte . . . 8
2.2 Dissipation . . . 10
2.2.1 Intrinsische Dissipation . . . 11
2.2.2 Jouledissipation . . . 11
2.2.3 Viskoelastische Dämpfung . . . 13
2.2.4 Adhäsionshysterese . . . 14
2.2.5 Brownsche (Stochastische) Dissipation . . . 16
2.2.6 Scheinbare Dissipation . . . 17
2.3 Arten der Rasterkraftmikroskopie . . . 20
2.3.1 Statische Rasterkraftmikroskopie . . . 21
2.3.2 Dynamische Rasterkraftmikroskopie . . . 22
Amplitudenmodulierte Rasterkraftmikoskopie . . . 24
Frequenzmodulierte Rasterkraftmikroskopie . . . 25
2.3.3 Elektronische Realisierung eines NC-AFMs . . . 27
Schwingungsdetektion . . . 28
Der Amplitudenregelkreis . . . 29
Der Demodulator . . . 30
Die Abstandsregelung . . . 32
Messmodi im NC-AFM-Modus . . . 33
Messung der Regelcharakteristiken der Abstandsregelung . . . 34
Amplitudenkalibrierung . . . 36
2.4 Faltungseffekte . . . 37

3 Nanoskalige Manipulation von Oberflächen **41**
3.0.1 Manipulation mit Rastersondenmethoden . . . 42
Manipulation mit Kontaktrasterkraftmikroskopie . . . 42
Manipulation mit dem Rastertunnelmikroskop . . . 44
Manipulation mit Nichtkontaktrasterkraftmikroskopie . . . 47

4 Die UHV-Anlage **51**
4.1 Der Messkopf . . . 54
Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses . . . 55
Probenhalter . . . 57
Die Cantilever . . . 58

5 Reine und wasserdosierte Fluoridoberflächen **61**

5.1 Fluorid-Oberflächen und Oberflächendefekte 61
5.1.1 Die Präparation der Oberfläche 61
5.1.2 Defektfreie Fluorid-Oberflächen 62
5.1.3 Punktdefekte in Calciumfluorid 65
Positive Vakanzen (F^+) 66
Farbzentren (F^0) 67
5.1.4 Abbildung von Oberflächendefekten in Erdalkalifluoriden 68
5.1.5 Degradation der (111)-Oberflächen im Ultrahochvakuum 70
5.2 Adsorption von Wasser auf Erdalkalifluoridoberflächen 72
Physisorption 73
Chemisorption 73
5.2.1 Kontraste über verschiedenen Adsorbaten 76
Kontrastbildung 76
Position auf dem Substrat 79

6 Manipulation von Wassermolekülen auf Fluorid-Oberflächen 83
6.1 Präzision der Manipulation 85
6.2 Abhängigkeit der Manipulation von der Scanrichtung 87
6.3 Abhängigkeit von der Scangeschwindigkeit 90
6.4 Informationen in anderen Messkanälen 91
Analyse der Manipulationspfade 93
Interpretation komplexer Manipulationsprofile 97
Manipulation auf anderen Erdalkali-Fluoriden 105

7 DFT-Modellierung der Adsorption von Wassermolekülen 111
7.1 Einführung 111
7.2 Adsorption auf der defektfreien Oberfläche 113
7.3 Bindung an neutrale Vakanzen 115
7.4 Bindung an Farbzentren 117
7.5 Diffusionsbarrieren von Wasser und Hydroxid in verschiedenen Adsorptionskonfigurationen 121
7.6 Simulation des Kontrastes über den Adsorbaten 125

8 Der Manipulationsmechanismus 129

9 Zusammenfassung und Ausblick 135

Danksagung 155

Abbildungsverzeichnis

2.1 Verbreitete Modelle zur Beschreibung einer Spitze für die Rasterkraftmikroskopie. 4
2.2 Kräfte bei Annäherung einer AFM-Spitze an die Oberfläche. 5
2.3 Verlauf der Schwingungsamplitude eines gedämpften harmonischen Oszillators für unterschiedliche Dämpfungskoeffizienten 10
2.4 Experimentell gemessene vs. theoretisch vorhergesagte Jouledissipation in einem AFM-Experiment über einer Kupfer(111)-Oberfläche. 12
2.5 Viskoelastisches Verhalten verschiedener Oberflächen bei der Annäherung einer AFM-Spitze. 13
2.6 Einfaches Modell der Scheitelatom-Proben-Wechselwirkung für die Erklärung der Adhäsions-Hysterese. 15
2.7 Änderung des Dissipationssignals durch einen Spitzenwechsel. 17
2.8 Scheinbare Dissipation aufgrund der Anharmonizität der Cantileverschwingung 18
2.9 Die verschiedenen Arten der Rasterkraftmikroskopie 20
2.10 Vergleich der Arbeitsbereiche der Rasterkraftmethoden und Verlauf der resultierenden Kraft, welche auf die Spitze wirkt 21
2.11 Prinzipskizze der elektronischen Schaltung eines dynamischen Rasterkraftmikroskops 27
2.12 Funktionsprinzip einer Positionssensitiven Photodiode für die Schwingungsdetektion. 28
2.13 Prinzipieller Aufbau eines Amplitudenregelkreises. 29
2.14 Prinzipieller Aufbau eines Phasenfolgers für die Messung der Resonanzfrequenz in NC-AFM Experimenten. 31
2.15 Regelartefakte über einem Defekt auf CaF_2 33
2.16 Die beiden wichtigsten Messmodi der dynamischen Rasterkraftmikroskopie. . . 34
2.17 Versuchsaufbau zur Messung der Zeitkonstante des Abstandsregelkreises. . . . 34
2.18 Bestimmung der Zeitkonstante der Abstandsregelung anhand der Reaktionen auf ein rechteckiges Modulationssignal. 35
2.19 Matrix der Zeitkonstanten der Abstandsregelung einer RHK SPM 100 Elektronik 36
2.20 Die Bildung von künstlichen Informationen in AFM-Bildern aufgrund der Faltung von Oberfläche und Spitze 37
2.21 Artefaktbildung in AFM-Messungen 38

3.1 Die verschiedenen Arten der lateralen Manipulation in STM-Experimenten. . . 45

4.1 Ein Foto der UHV-Anlage 51
4.2 Manipulatorkopf für den Transfer und die Präparation von Proben in der Präparationskammer 53
4.3 Schema der UHV-Kammer 53
4.4 Detailfotografie des Mikroskopkopfes. Mit lateinischen Buchstaben sind die wichtigesten Bauteile markiert. 54
4.5 Kopplungsmechanismus von Piezorauschen und Cantileverschwingung 56
4.6 Die unterschiedliche Fixierung von Kristallen führt zu extrem unterschiedlicher Oberflächenqualität 58

4.7 Standard-Spitzenhalter zum UHV-VT-750 AFM. 59
4.8 REM-Bilder der Spitzen von Silizium-Cantilevern für die dynamische Rasterkraftmikroskopie. 59
4.9 Messserie auf einer frisch gespaltenen $CaF_2(111)$ -Oberfläche mit einer nicht vorbehandelten Spitze. 60

5.1 Schematische Darstellung der Kristallstruktur der Erdalkalifluoride. 63
5.2 Die Kontrastbildung auf defektfreien Fluorid-Oberflächen am Beispiel von $CaF_2(111)$ 64
5.3 Strukturmodell eines Anti-Frenkel-Defekts in Calciumfluorid. 65
5.4 Die wichtigsten Oberflächendefekte auf Erdalkalifluoriden. 66
5.5 Ein typisches Massenspektrum des Restgases in der AFM-Kammer. Der Basisdruck betrug 2.6×10^{-8} Pa. 70
5.6 Die Alterung einer $CaF_2(111)$ -Oberfläche im Ultrahochvakuum 71
5.7 Die unterschiedlichen Adsorptionsmodi 72
5.8 Verstimmungsreihe über einem stationären Adsorbat (Hydroxid in der Oberfläche) im constant-height-Modus. 77
5.9 Details zur in Abbildung 5.8 gezeigten Verstimmungsreihe. 77
5.10 Prinzip einer Kontrastinversion 78
5.11 Kontrast und Position über den unterschiedlichen Adsorbattypen. 80

6.1 Das Prinzip der Manipulation bzw. Abbildung eines Adsorbates auf $CaF_2(111)$. 84
6.2 Manipulation eines ausgewählten Adsorbats zu zwei anderen auf der Oberfläche. 85
6.3 Manipulationsserie nach der Dosierung einer $CaF_2(111)$ -Oberfläche mit dem Äquivalent von 5 Langmuir Wasser. 86
6.4 Manipulation entlang verschiedener Oberflächenrichtungen abhängig von der Scanrichtung. 87
6.5 Verwendung der unterschiedlichen Kontrastbildung zur Determination der Orientierung der (111)-Oberfläche eines CaF_2 -Kristalls. 88
6.6 Richtungsänderung des Manipulationspfades bei variierender Scangeschwindigkeit 90
6.7 Kontrastbildung in der Topographie, Detuning und Dissipation, gleichzeitig aufgenommen auf einem Bereich von 10.2×10.2 nm im Abbildungsmodus. . . 92
6.8 Analyse des Manipulationsweges entlang des Manipulationspfades 93
6.9 Analyse des Manipulationsweges entlang der schnellen Scanrichtung 95
6.10 Manipulationspfad eines Wassermoleküls auf $CaF_2(111)$ ohne sichtbare Faltungseffekte 98
6.11 Demonstration von Faltungseffekten über stationären Hydroxid und mobilen Wasseradsorbaten 99
6.12 Manipulationsserie eines wasserbasierten Adsorbates mit einer Mehrfachspitze 100
6.13 Analyse eines komplizierten Manipulationspfades entlang der Manipulationsrichtung 103
6.14 Analyse eines komplizierten Manipulationspfades entlang der schnellen Scanrichtung 104
6.15 Manipulation eines Wassermoleküls auf $BaF_2(111)$ 106

6.16 Stationäre und mobile Adsorbate auf BaF_2 107
6.17 Eine hohe Konzentration von Adsorbaten auf SrF_2 108
6.18 Analyse eines Manipulationspfades auf der $BaF_2(111)$ -Oberfläche. 109

7.1 Visualisierung des Superzellenansatzes 113
7.2 Die Adsorptionsgeometrie von Wasser im molekularen und dissoziierten Zustand auf einer defektfreien $CaF_2(111)$ -Oberfläche. 114
7.3 Bindung von Wasser und Hydroxidion an ein F^+ -Zentrum 115
7.4 Bindung von Wasser und Hydroxidion an ein F^0 -Zentrum 118
7.5 Der Diffusionspfad eines Wassermoleküls auf der idealen $CaF_2(111)$ -Oberfläche. 122
7.6 Der Diffusionsprozess eines einzelnen, an ein F^0 -Zentrum gebundenen Wassermoleküls auf der $CaF_2(111)$ -Oberfläche im Detail. 124
7.7 Überblick über die zu erwartenden Kontraste auf CaF_2 für die Messung der verschiedenen möglichen Adsorbate mit einer Spitze aus Magnesiumoxid 126

8.1 Ein möglicher Manipulationsmechanismus aufgrund der Absenkung der Diffusionsbarriere zwischen Spitze und Oberfläche. 131
8.2 Visualisierung der bei einer Manipulation maßgeblichen Faktoren. 132

1 Einleitung

In dieser Arbeit steht die Untersuchung der Reaktivität von Fluorid-Oberflächen mit gasförmigem Wasser mittels atomar auflösender Nichtkontakt-Rasterkraftmikroskopie (NC-AFM) im Vordergrund. NC-AFM eignet sich in idealer Weise für die Untersuchung einzelner Moleküle auf isolierenden Oberflächen wie sie für die Aufklärung der Anfangsstadien der Adsorption von Wasser auf Erdalkalifluorid-Oberflächen notwendig ist.

Die Erdalkalifluoride Calciumfluorid CaF_2 , Bariumfluorid BaF_2 und in geringerem Umfang auch Strontiumfluorid SrF_2 sind technologisch relevante Materialien. Sie zeigen eine sehr geringe Doppelbrechung [1]. CaF_2 wird aufgrund seiner Transmission im fernen ultravioletten Bereich (bei 160 nm werden noch immer 80 % des UV-Lichtes transmittiert [2]) als Linsenmaterial in der Laserlithographie verwendet.

Da die Kontrastbildung der (111)-Oberflächen auch theoretisch sehr gut verstanden ist, können somit Kontraste und Phänomene im Zusammenhang mit der Bildung einzelner Adsorbate auf solchen Oberflächen leichter interpretiert werden als bei Untersuchungen auf Substraten mit ungeklärtem Kontrast.

Um dem Leser einen Einblick ins Arbeitsgebiet zu ermöglichen, folgt eine Übersicht über die grundlegenden Prinzipien der NC-AFM, wobei vor allem die elektronische Realisierung eines NC-AFMs in besonderem Detail vorgestellt wird. Dies soll es dem Leser ermöglichen, die vielen relevanten Signale, die im Experiment eine Rolle spielen entsprechend einzuordnen.

Neben der Erzeugung von Wasseradsorbaten auf Erdalkalifluorid(111)-Oberflächen beschäftigt sich die folgende Arbeit mit der Kontrastbildung, dem Adsorptionsverhalten und vor allem der gezielten lateralen Manipulation, also Verschiebung von adsorbiertem Wasser, auf den Fluorid-Oberflächen.

Während die Rastertunnelmikroskopie (*Scanning Tunneling Microscopy* STM) schon seit langem Routinen für die Manipulation von Adsorbaten auf leitenden Oberflächen bietet, kann nur NC-AFM molekulare Manipulation mit atomarer Präzision auf isolierenden Oberflächen erreichen. Bisher ist die mechanische Manipulation von Molekülen mit NC-AFM auf isolierenden Oberflächen noch ganz am Anfang ihrer Entwicklung. Die Arbeit steht somit in einer Reihe mit den Experimenten der Gruppe um Seizo Morita [3, 4], in der zuerst die Manipulation von Adatomen auf Halbleiteroberflächen erreicht wurde.

Im Rahmen der Experimente der hier vorgelegten Arbeit konnte gezeigt werden, dass auf Erdalkalifluoriden zwei charakteristische Adsorbate entstehen, wenn die (111)-Oberflächen mit Wasser unter Ultrahochvakuumbedingungen (UHV) behandelt werden. Das eine Adsorbat kann durch die Wechselwirkung mit der Spitze lateral manipuliert werden, während das andere Adsorbat mit keiner bisher bekannten Methode auf der Oberfläche kontrolliert bewegt wird.

Die in der vorliegenden Arbeit gezeigten Ergebnisse demonstrieren zum ersten Mal, dass die gezielte laterale Manipulation von Einzeladsorbaten auf Isolatoroberflächen mit der Methode der NC-AFM überhaupt möglich ist. Durch systematische Untersuchung des Manipulationsprozesses wurden Faktoren isoliert, mit denen die Manipulation gesteuert werden kann und Bedingun-

gen identifiziert, unter denen die Kontrolle der Manipulation ganz besonders gut funktioniert.

Durch die Untersuchung der verwandten Fluoride des Bariums und Strontiums, konnten Unterschiede in der Bildung der Adsorbate und ihrem Manipulationsverhalten identifiziert werden.

Um die experimentellen Ergebnisse zu verstehen, folgt ein Vergleich mit systematischen ab-inito Rechnungen auf Basis des *Vienna ab-initio Simulation Package* VASP-Codes des Systems Wasser/Erdalkalifluorid und seiner Adsorbatmobilität, welche im Rahmen einer Kooperation von Adam Foster an der technischen Universität Helsinki zu Verfügung gestellt wurden.

Auf Basis dieses Vergleichs konnte die These untermauert werden, dass die stationären Adsorbate Hydroxidionen OH^- sind, die anstelle von Fluorionen in die Oberfläche der Erdalkalifluoride eingebaut werden können. Die mobilen Adsorbate werden dagegen durch molekulares Wasser H_2O gebildet. Die theoretischen Ergebnisse sprechen dafür, dass die Moleküle auf der defektfreien Oberfläche zu mobil sind, um die kontrollierte Manipulation bei Raumtemperatur zu erklären, die im Experiment durchgeführt wurde. Vielmehr erfolgt die Adsorption an Punktdefekten der Oberfläche, die durch die Präparation entstehen. Deshalb wird ein Überblick über die Bildung dieser Defekte und ihrer Eigenschaften in Abschnitt 5.1.3 auf Seite 65 gegeben. Die Arbeit schließt mit der Formulierung des wahrscheinlichen Manipulationsmechanismus' ab und gibt einen kurzen Ausblick auf Experimente, mit denen die in dieser Dissertation beschriebenen Ergebnisse weiter untersucht werden können.

2 Rasterkraftmikroskopie

Die Rastersondenmikroskopie ist ein vergleichsweise junges Feld der oberflächensensitiven Methoden. Seit der Einführung des Rastertunnelmikroskops (STM) durch Binning und Rohrer im Jahr 1982 [5] hat sich jedoch eine Fülle von rastersondenmikroskopischen Methoden entwickelt. Während mit dem STM bereits in den frühen 80er Jahren atomar aufgelöste Bilder von Halbleiteroberflächen gemacht werden konnten, wurden entsprechende Ergebnisse mit der Methode der Nichtkontakt-Rasterkraftmikroskopie (NC-AFM) erst 1995 vorgestellt [6]. Seitdem hat die Methode eine rasante Entwicklung erlebt, da sie neben leitenden Oberflächen [7] auch auf Isolatoren wie z.B. KBr [8], CeO_2 [9], Fluoride [10], Al_2O_3 [11] angewandt werden kann. Sogar Edelgaskristalle bei tiefen Temperaturen [12] oder Grenzflächen in Flüssigkeiten [13] kann die Methode angewandt werden. Auf leitfähigen Substraten, insbesondere bei Dünnschichtsystemen ergänzen AFM-Messungen häufig STM-Untersuchungen, da seine Auflösungseigenschaften in solchen Systemen die des STMs oft ergänzen oder sogar übertreffen [14].

Alle Rastersonden-Mikroskopien beruhen auf der möglichst präzisen Messung einer Oberflächeneigenschaft in unmittelbarer Nähe zur Probe. Eigentümlich ist allen Rastersondenmethoden, dass die Spitze zeilenweise über einen Messbereich auf der Oberfläche geführt wird und diese Zeilen zu einem Bild zusammengesetzt werden. Hierzu wird jede Zeile in Messpunkte eingeteilt, an denen die Oberflächeneigenschaft jeweils gemessen und deren Messwerten durch einen Computer ein Farbwert zugeordnet wird. So entsteht eine Abbildung der Realraumverteilung der Eigenschaft. Diese Eigenschaft kann z.B. der Tunnelstrom (*Rastertunnelmikroskopie* STM), die Kraft (*Rasterkraftmikroskopie* AFM oder *Scanning Force Microscopy* SFM) oder die Fluoreszenz (*Optische Raster Nahfeldmikroskopie* SNOM) sein. Aufgrund ihrer Vielseitigkeit werden Rastersondenmethoden und im Besonderen die Rasterkraftmikroskopie heute im großen Maßstab in der Oberflächenphysik und -analytik in einer Vielzahl verschiedener Fragestellungen eingesetzt.

Dieses Kapitel gibt eine kurze Übersicht über die konservativen und dissipativen Wechselwirkungen, die bei den nachfolgend vorgestellten Experimenten eine Rolle spielen können. Anschließend wird der prinzipielle Aufbau einer Messelektronik für die *Nichtkontakt-Rasterkraftmikroskopie* NC-AFM vorgestellt.

2.1 Wechselwirkungen zwischen AFM-Spitzen und Oberflächen

Das Kernstück der Rasterkraftmikroskopie ist die Messung von Kräften, die zwischen einer Spitze am Ende eines Biegebalkens (engl. *Cantilever*) und einer Oberfläche (allg. Substrat) auftreten. Zwei Arten der Wechselwirkung zwischen einer Spitze und einer Oberfläche sind prinzipiell denkbar: konservative Kräfte, auf die im folgenden Kapitel eingegangen werden soll, und dissipative Wechselwirkungen, auf die am Ende dieses Abschnitts in Kapitel 2.2 auf Seite 10 eingegangen wird.

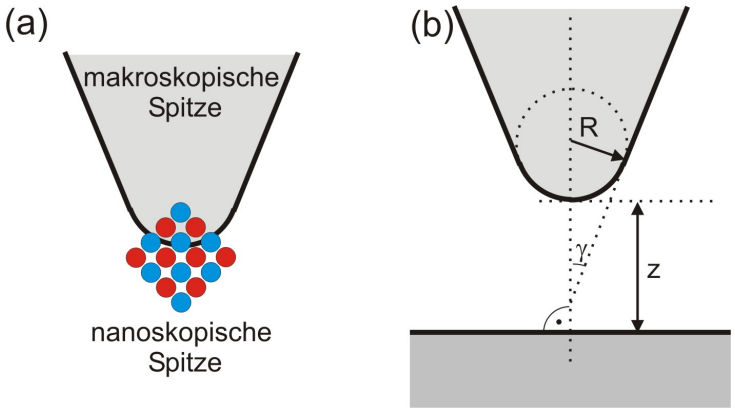


Abbildung 2.1: Verbreitete Modelle zur Beschreibung einer Spitze für die Rasterkraftmikroskopie. **(a)** Zeigt die Zerlegung der Spitze in die klassisch beschreibbare *makroskopische Spitze* und die quantenmechanisch zu behandelnde *Nanospitze.* Im gezeigten Fall soll die *Nanospitze* durch einen Nanokristalliten mit positiven (blau) und negativen (rot) Ionen gebildet werden, wie sie für die Beschreibung der *Kontrastbildung* auf Isolatoren notwendig ist. In Schema **(b)** sind die Parameter für die klassische Beschreibung der makroskopischen Spitze dargestellt, wie sie auch in Gleichung 2.2 verwendet werden. In vielen Fällen wird die Spitze als stumpfer Kegel mit dem Öffnungswinkel γ beschrieben, auf dem eine Kugel mit dem Radius R als Kappe aufsitzt. Der Abstand der Spitze zur Oberfläche z wird von dem Teil der Kugel definiert, der am nächsten zur Oberfläche steht.

Wären alle Kräfte und ihre Abhängigkeit vom Abstand der Spitze zur Oberfläche bekannt, könnte aus den gemessenen Kräften direkt auf die Topographie der Oberfläche geschlossen werden. Da jedoch nur die wenigsten Kräfte eine einfache Abhängigkeit vom Abstand zur Oberfläche zeigen, ist die theoretische Modellierung der Spitze-Oberflächen-Kräfte notwendig.

Für die Modellierung der Wechselwirkungen wird die Spitze am Cantilever in zwei Untersysteme geteilt, die mit unterschiedlichen theoretischen Methoden behandelt werden, und deren einzelne Wechselwirkungen dann additiv zu einer Gesamtkraft zusammengesetzt werden können, wie in Abbildung 2.1 gezeigt ist. Langreichweitige Wechselwirkungen mit einer Wirkungslänge von mehr als einem Nanometer können klassisch beschrieben. werden. Hier fließen direkt zugängliche geometrische Parameter, wie die Länge des Cantilevers oder der Öffnungswinkel γ der Spitze, in die Berechnung ein.

Aus diesem Grund wird dieser Teil der Spitze *„Makroskopische Spitze“* genannt. Kurzreichweitige Kräfte mit einer Kopplungslänge von weniger als 1 nm bis hin zu Bruchteilen von Nanometern lassen sich demgegenüber nur quantenmechanisch erfassen und werden durch numerische Methoden modelliert. Hierbei wird angenommen, dass am Ende der makroskopischen Spitze ein nanoskopischer Kristallit sitzt. Für Untersuchungen auf Isolatoren wird im Allgemeinen eine aus Ionen aufgebaute Nanospitze zu Grunde gelegt, da diese den starken Kontrast reproduzieren kann, wie er in den Experimenten beobachtet wird. Meist wird hierfür ein MgO-Kristall als Modell verwendet [15]. Mit der steigenden Rechenleistung moderner Computer hat jedoch ein Trend zur Modellierung komplizierterer, realistischer Nanospitzen, wie z.B. mit Wasser

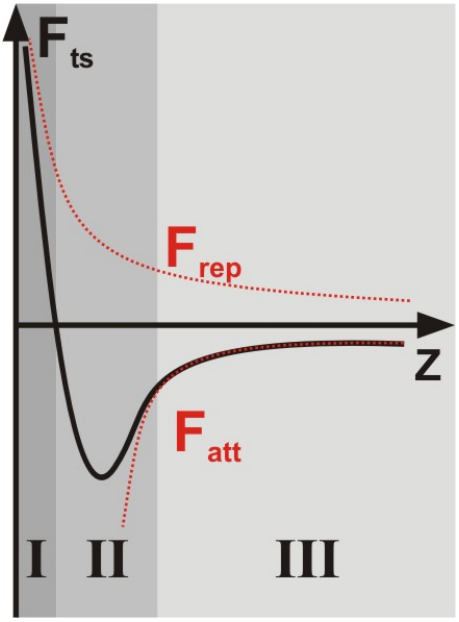


Abbildung 2.2: Kräfte bei Annäherung einer AFM-Spitze an die Oberfläche. F_{rep} repräsentiert die abstoßenden Kräfte, F_{att} steht für anziehende Wechselwirkungen. F_{ts} (durchgezogene schwarze Linie) ist die effektive Kraft beim Abstand z der Spitze von der Oberfläche. In Bereich **III** wirken langreichweitige Kräfte. In Bereich **II** wirken zusätzlich kurzreichweitige Kräfte, die den atomaren Kontrast ermöglichen. Durch die starken repulsiven Kräfte gibt es ein Minimum der effektiven Kraft sowie des Potentials der Wechselwirkung. In Bereich **I** überwiegen die kurzreichweitigen repulsiven Kräfte.

kontaminierten Siliziumdioxid-Spitzen, eingesetzt [16]. Unter *Kontrast* wird in der Rasterkraftmikroskopie die Variation der gemessenen Kräfte zwischen zwei Messpunkten bezeichnet. Je größer diese Variation ist, umso leichter können die Messpunkte unterschieden werden und desto stärker ist somit der Kontrast. Die Untersuchung der Kontrastbildung ist eines der zentralen Forschungsgebiete der Rasterkraftmikroskopie, denn dieser variiert z.B. mit der chemischen Zusammensetzung und geometrischen Form der Spitze oder Oberfläche (siehe auch Abschnitt 5.1.2). Er enthält somit wertvolle Informationen über die an der Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche beteiligten Komponenten [17].

Neben den im folgenden Abschnitt näher besprochenen Kräften können zusätzlich noch magnetische Kräfte auftreten, wenn Oberfläche und Spitze eine entsprechende Struktur besitzen. Bei Messungen an Luft ist darüber hinaus die Kapillarkraft eine sehr dominante Kraft, welche aufgrund der Bildung eines Meniskus zwischen Spitze und Probe auftritt. Da die hier vorgelegten Experimente im Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt wurden, spielt sie hier jedoch keine Rolle.

Auch wenn langreichweitige Kräfte einen durchaus substantiellen Anteil an der gemessenen Gesamtkraft haben können, sind für höchstaufgelöste Messungen besonders kurzreichweitige Kräfte interessant. Sie allein sind die Quelle des atomaren Kontrastes auf den Oberflächen. Ursache ist der steile Verlauf der Kraftkurve im Bereich der kurzreichweiten Wechselwirkungen, wie in Abbildung 2.2 durch die Bereiche **I** und **II** angezeigt ist.

Langreichweitige Kräfte

Van-der-Waals-Wechselwirkung Zur Gruppe der langreichweitigen Wechselwirkungen gehört die van-der-Waals-Kraft. Die van-der-Waals-Kraft resultiert aus elektrostatischen Wech-

selwirkungen von Dipolfluktuationen der Atome und tritt somit in allen Messungen auf. Da die Elektronenverteilung im Atom im zeitlichen Verlauf schwankt, kann ein temporäres Dipolmoment entstehen, das zeitlich gemittelt jedoch Null ist. Ein Atom, das ein temporäres Dipolmoment $\vec{d_1}$ besitzt, kann ein Dipolmoment $\vec{d_2}$ eines im Abstand $\vec{r}$ benachbarten Atoms induzieren, so dass eine attraktive Wechselwirkung zwischen beiden entsteht. Die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Atomen fällt mit r^{-6} ab und entspricht der Wechselwirkung zwischen zwei permanenten Dipolen. Die genaue Form der Gleichung wurde 1930 von London mittels quantenmechanischer Störungstheorie [18] hergeleitet:

$$V_{VdW} = -\frac{\frac{3}{4}\alpha_0^2 h\nu}{(4\pi\epsilon)^2 r^6} \tag{2.1}$$

α_0, h und ν sind dabei die Polarisation, die Planck-Konstante und die Umlauffrequenz eines um den Atomkern kreisenden Elektrons. Die van-der-Waals-Wechselwirkung nimmt mit größeren Abständen jedoch noch schneller ab als r^{-6}. Ursache dieses als Retardation bezeichneten Effektes sind die endliche Ausbreitungsgeschwindigkeit des elektrischen Feldes ebenso wie die endliche Lebensdauer der induzierten Dipole [19].

Wird die van-der-Waals-Kraft zwischen der Spitze und Oberfläche betrachtet, so sind viele Atome an der Gesamtwechselwirkung beteiligt. Es muss daher über alle Atome summiert werden. Im Allgemeinen nimmt man an, dass die Spitze ein durch eine Kugel terminierter Kegel ist. Die Gesamtwechselwirkung wird durch zwei Anteile, den des Kegels und den der Kugel, ausgedrückt. Somit ergibt sich eine Gesamtwechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche, die zu z^{-1} [20] proportional ist. Sie hängt außerdem parametrisch von den geometrischen Abmessungen und dem Material der Spitze ab. Die van-der-Waals-Kraft zwischen einer typischen AFM-Spitze und einer Oberfläche hat deshalb eine deutlich größere Reichweite als die Kraft zwischen zwei Atomen, wie sie in Gleichung 2.1 beschrieben wurde.

$$F_{VdW} = \frac{HR^2(1-\sin\gamma)(R\sin\gamma - z\sin\gamma - R - z)}{6z_0(R+z-R\sin\gamma)^2} - \frac{H\tan\gamma(z\sin\gamma + R\sin\gamma + R\cos(2\gamma))}{6(\cos\gamma(R+z-R\sin\gamma))^2} \tag{2.2}$$

Dabei ist H die Hamaker-Konstante. Sie ist eine Materialkonstante, die von der Polarisierbarkeit und der Atomdichte von Spitze und Oberfläche abhängig ist, γ der Öffnungswinkel der Spitze, R der Krümmungsradius der abschließenden Sphäre und z der kleinste Abstand zwischen Spitze und Oberfläche. Befindet sich der vorderste Teil der Spitze nahe der ebenen Oberfläche, so dass der Krümmungsradius groß gegenüber dem Abstand z ist, so ist die van-der-Waals-Kraft proportional zu z^{-1}.

Elektrostatische Wechselwirkungen Elektrostatische Kräfte sind ebenfalls langreichweitig und spielen bei der Kraftmikroskopie von Isolatoren eine wichtige Rolle. Sie entstehen durch Unterschiede im Kontaktpotential oder Ladungsüberschüssen auf Oberfläche und Spitze. Bei leitfähigen Spitzen kann zudem die Erzeugung von Bildladungen zu elektrostatischen Kräften beitragen.

Oft werden bei der Präparation von isolierenden Oberflächen durch Kristallspaltung viele Oberflächenladungen erzeugt, die manchmal sehr schlecht oder gar nicht abfließen. Die Größenordnung dieser Ladungen ist jedoch nicht vorhersagbar. Diese Ladungen induzieren in den verwendeten Spitzen Bildladungen, so dass es immer zu einer langreichweitigen, attraktiven Wechselwirkung kommt, die eine Untersuchung der Oberfläche sogar völlig unmöglich machen kann,

weil die Schwingung des Cantilevers nicht mehr gut kontrolliert werden kann. Die von einer Punktladung in einer leitfähigen Ebene erzeugte Bildladung folgt dem Coulombgesetz:

$$F_C = -\frac{Q_1 Q_2}{4\pi\varepsilon_0 z^2}$$

Q_1 und Q_2 bezeichnen die Ladung bzw. Bildladung, z den Abstand der Ladung zu ihrem Bild, ε_0 ist die Influenzkonstante.

Da bei der Coulombkraft das Superpositionsprinzip gilt, muss für die korrekte Beschreibung der Wechselwirkung zwischen einer ausgedehnten Spitze und einer endlich ausgedehnten Ladungsverteilung auf der Oberfläche eine Summierung der Wechselwirkungen zwischen allen Ladungen der Oberfläche und der Spitze durchgeführt werden. Die Spitze und die Oberfläche bilden einen Kondensator der Kapazität C. Liegt zwischen der Metallplatte und der Spitze eine Spannung U an, sei es durch Restladungen oder aufgrund eines äußeren Potentials, so entsteht eine kapazitive Kraft, die durch folgenden allgemeinen Ausdruck gegeben ist [21]:

$$F_C(x, y, z) = -\frac{1}{2}\frac{\partial \mathrm{C}}{\partial z} U^2(x, y)$$

Aufgrund dieser Form wird klar, dass die kapazitive Kraft ortsabhängig ist. Sie kann separat mit der Methode der Kelvin-Probe-Mikroskopie gemessen werden, bei der ortsabhängig die an die Probe angelegte Spannung (Bias) variiert wird, um Potentialunterschiede zwischen Spitze und Oberfläche zu minimieren. Daraus lassen sich ebenfalls Informationen über die Oberfläche gewinnen. Da diese Methode im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich als Hilfsmittel zum Ausgleich des Kontaktpotentials zwischen Spitze und Oberfläche eingesetzt wurde, soll hier auf die Arbeiten von Zerweck et al. verwiesen werden, in denen die Grundlagen und analytischen Möglichkeiten der Methode zusammengefasst wurden [9, 22].

Unter der Annahme, dass sich analog zur Betrachtung im Abschnitt zur van-der-Waals-Kraft die Spitze als stumpfer Kegel mit einer kugelförmigen Terminierung beschreiben lässt, folgt laut Hudlet et al. [23]

$$F_C = \pi\varepsilon_0 U^2 \left[\frac{R^2(1-\sin\gamma)}{z[z+R(1-\sin\gamma)]} + c^2\left(\ln\left[\frac{z+R(1-\sin\gamma)}{A}\right] - 1 + \frac{R\cos^2\gamma/\sin\gamma}{z+R(1-\sin\gamma)}\right)\right]$$

wobei $c^2 = [\ln\tan(\gamma/2)]^{-2}$ eine Konstante ist, die vom Öffnungswinkel γ des Kegels abhängt. A ist die Gesamthöhe des Kegels, mit dem die Spitze beschrieben wird. Sie hat eine Größenordnung von mehreren Mikrometern. Analog zu en vorher genannten Gleichungen ist z der Abstand des untersten Teils der Spitze von der Oberfläche (siehe Abbildung 2.1). Somit folgt aus der Gleichung, dass für kleine Abstände von der Spitze zur Oberfläche in der Größenordnung von mehreren hundert Picometern hauptsächlich der erste Teil der Gleichung relevant ist. Somit kann die Kraft durch die vereinfachte Gleichung einer Kugel vor einer Ebene ausgedrückt werden:

$$F_C^K = \pi\varepsilon_0 U^2 \left[\frac{R^2(1-\sin\gamma)}{z[z+R(1-\sin\gamma)]}\right]$$

Für sehr lange Spitzen mit schmalem Öffnungswinkel γ und einem kleinen Spitzenradius R ist die kritische Entfernung, bei der die Vereinfachung angewandt werden kann, deutlich geringer als bei Spitzen mit großem γ und/oder R. In den Experimenten dieser Arbeit wurden Spitzen mit einer typischen Höhe A von 10-15 μm und einem Spitzenradius von $R \leq 10$ nm verwendet. Bei diesen kann ab einem Abstand zur Oberfläche von $z \leq 0.5$ nm, also dem typischen Abstand für höchstaufgelöste Messungen auf Isolatoren, diese Vereinfachung mit hinreichend kleinem Fehler angenommen werden.

2.1.1 Kurzreichweitige Kräfte

Während langreichweitige Kräfte der Makrospitze mit analytischen Verfahren relativ gut modelliert werden können, sind die kurzreichweitigen Kräfte nur quantenmechanisch zugänglich und hängen stark von der Zusammensetzung und Form der Nanospitze ab. Kurzreichweitige Kräfte werden auch *chemische Kräfte* genannt, da sie in Molekülen für die Ausbildung chemischer Bindungen verantwortlich sind. Diese Kräfte treten somit in allen rasterkraftmikroskopischen Experimenten auf, bei denen der Abstand zur Spitze weniger als einen Nanometer beträgt. Sie können in AFM-Experimenten repulsiv oder attraktiv sein und sind abhängig von den Positionen und der Art aller Spitzen- und Oberflächenatome. Ein wichtiger Vertreter dieser Wechselwirkungen sind kurzreichweitige elektrostatische Kräfte, welche durch die nicht vollständige Abschirmung von Atomkernen verursacht werden. Zum anderen ist die Pauli-Abstoßung eine Quelle extrem großer repulsiver Kräfte zwischen sich überlappenden Elektronenwellenfunktionen.

Kurzreichweitige elektrostatische Wechselwirkungen können recht anschaulich mit einem Schalenmodell der Atome beschrieben werden. Dabei nimmt man an, dass der Kern eines Atoms die gesamte Masse m und die Kernladung Q besäße. Um den *Kern* herum sei eine masselose *Elektronenschale* der Ladung q angebracht, die durch eine masselose Feder mit dem Kern verbunden sei. Das auf jedes einzelne Atom wirkende Potential kann dann als Summe von Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Kernen $F_{Q_iQ_j}$, den Elektronen $F_{e_ie_j}$ und Kern-Elektron-Kräften zu anderen Atomen $F_{e_iQ_j}$ bzw. $F_{Q_ie_j}$ beschrieben werden. Da eine Selbstwechselwirkung physikalisch keinen Sinn macht, muss für alle n Atome des Systems $i \neq j$ gelten.

Die *Pauli-Abstoßung* ist hingegen ein quantenmechanischer Effekt. Da nach dem Pauliprinzip die Gesamtwellenfunktion eines Systems antisymmetrisch zur Vertauschung zweier Teilchen sein muss, müssen sie sich mindestens in einer Quantenzahl unterscheiden. Andernfalls könnte nur durch eine verschwindende Gesamtwellenfunktion das Pauli-Prinzip erfüllt werden. Bei der Überlappung muss demnach Energie aufgebracht werden, um Elektronen in höhere Zustände anzuheben und somit die Quantenzahl zu ändern. Qualitativ lässt sich der Verlauf der Pauli-Abstoßung durch eine Exponentialfunktion $F(z) = C \cdot e^{-z}$ oder durch eine Potenzfunktion $F(z) = (\varrho/z)^n$ näherungsweise beschreiben [24], wobei n größer als 9 ist, um den starken Abfall der Kraft bei größerem Abstand hinreichend genau beschreiben zu können.

Eine weitere Quelle der kurzreichweitigen Kräfte ist die Ausbildung von Bindungen aufgrund von Orbitalwechselwirkungen. Da die Stärke der Wechselwirkung vom Überlappungsintegral

der beteiligten Orbitale abhängt, fallen solche Kräfte mit zunehmendem Abstand zwischen Oberfläche und Spitze sehr schnell ab und sind dementsprechend auf wenige Atome an der unmittelbaren Spitze begrenzt. Die Orbitalwechselwirkung kann in Systemen mit ungesättigten Bindungen, wie z.B. der Silizium(111)-Oberfläche den Kontrast bestimmen [25]. In den hier vorgelegten Studien an Isolatoren spielt diese Kraft jedoch nur eine untergeordnete Rolle und die Kontrastbildung wird durch kurzreichweitige elektrostatische Wechselwirkungen dominiert [10].

Für die Beschreibung der kurzreichweitigen Wechselwirkungen existieren keine geschlossenen Lösungen, da es sich um ein Vielkörperproblem handelt. Diese lassen sich generell nicht mit geschlossenen Lösungen beschreiben. Somit muss die Berechnung über numerische Näherungen erfolgen. Dabei werden verschiedene Ansätze benutzt, wie beispielsweise das oben beschriebene Schalenmodell, die Dichtefunktional-Theorie oder die Hartree-Fock-Theorie [26].

2.2 Dissipation

Neben der Veränderung der Resonanzfrequenz, dem Detuning Δf, gibt auch die Dissipation Γ Auskunft über die Wechselwirkung zwischen einer AFM-Spitze und einer Oberfläche. Dissipation bezeichnet ganz allgemein den Vorgang, bei dem in offenen, dynamischen Systemen verschiedenste Formen von Energie in Wärme umgewandelt werden und somit der dynamische Prozess mit einer gewissen Halbwertszeit τ abklingt. Im Gegensatz dazu bezeichnet die Dämpfung die Verringerung der Oszillationsamplitude einer Schwingung aufgrund der Dissipation [27]. Beide Begriffe werden in der Literatur jedoch oft synonym verwendet. Dissipation wird entweder als Energie [J/cycle] oder als Dissipationsleistung [W] angegeben.

Während das Detuning Δf ein Maß für konservative Wechselwirkungen zwischen Spitze und Oberfläche ist, gibt die Dissipation Auskunft über nicht elastische Kräfte. Somit können zum Beispiel Aussagen über die Ordnung von Adsorbatschichten [28], die chemische Zusammensetzung oder Bindungseigenschaften [29] sowie die Polarisierbarkeit von Domänen auf Oberflächen [30] gemacht werden. Interesse hat die Untersuchung der Dissipation Γ auch gefunden, weil die mit ihr detektierbare minimale Kraft $F_{\min}$ kleiner ist als in der Messung des Detunings Δf [31]. Da die Zahl nichtkonservativer Wechselwirkungen zwischen Spitze und Oberfläche sehr groß ist, wirken in allen Experimenten eine Vielzahl unterschiedlicher Mechanismen.

Für das Detuning Δf existieren inzwischen analytische und numerische Näherungen, die es erlauben, aus dem Detuning die Kraft, die es verursacht hat, zu extrahieren. Für die Dissipation Γ fehlt bisher ein solcher geschlossener Ansatz, vor allem weil die atomaren bzw. molekularen Ursachen von Dissipation in NC-AFM-Experimenten noch nicht ausreichend geklärt sind. Erschwerend kommt hinzu, dass keines der Modelle die Dissipationsenergie eines typischen AFM-Experiments vorhersagen und nur in Spezialfällen die Größenordnung der experimentell beobachteten Dissipation erklären kann [32]. In NC-AFM-Messungen werden im Allgemeinen Dissipationsenergien zwischen einem hundertstel bis mehreren Elektronenvolt beobachtet, wobei diese Energien nur von der Wechselwirkung einer kleinen Anzahl von Atomen stammen. Die wichtigsten aktuell diskutierten Mechanismen sollen anschließend näher vorgestellt werden.

Nach den Grundlagen gedämpfter Schwingungen [27] nimmt in einem schwach gedämpften

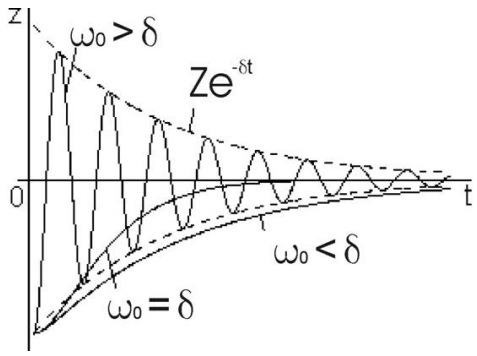


Abbildung 2.3: Verlauf der Schwingungsamplitude eines gedämpften harmonischen Oszillators für unterschiedliche Dämpfungskoeffizienten δ. Ist $\delta > \omega_0$, wobei ω_0 die Resonanzfrequenz des schwingenden Systems ist, kommt es zu keiner Schwingung (Kriechfall). Ist $\delta = \omega_0$ wird genau ein Schwingungszyklus ausgeführt. Anschließend kommt das System in der Ausgangsposition zur Ruhe (aperiodischer Grenzfall). Gilt jedoch $\delta < \omega_0$, schwingt das System mit immer kleiner werdendem Ausschlag, dessen Amplitude A über die Funktion $A = A_0 e^{-\delta t}$ beschrieben werden kann.

System wie einem Cantilever im UHV nach einer Anregung auf der Resonanzfrequenz die Schwingungsamplitude sehr langsam ab. Für den einfachsten Fall der Stokesschen Reibung, wie sie im Inneren eines AFM-Cantilevers auftritt [33], erfüllt die Bewegung des schwingenden Cantilevers somit die folgende Differentialgleichung.

$$m\ddot{z} + k\dot{z} + k_{\text{eff}} z = 0 \tag{2.3}$$

Die Lösung dieser Diffentialgleichung hat für schwache Dämpfung ($k < 2\sqrt{mD}$) die Form

$$z = A_0 \, \exp\{-k/(2m)\, t\} \, \exp\{i\omega t\} \, .$$

Somit ist die Einhüllende eine Exponentialfunktion $e^{-k/(2m)\,t}$ und die Resonanzfrequenz des gedämpften Schwingers reduziert sich von der freien Resonanzfrequenz des harmonischen Oszillators $\omega_0 = \sqrt{\frac{D}{m}}$ auf den neuen Wert $\omega = \sqrt{\frac{D}{m} - \frac{k^2}{4m^2}}$.

Am Cantilever wird durch die Reibung also Arbeit verrichtet. Das Verhältnis zwischen Energieverlust und der im System gespeicherten Gesamtenergie bezeichnet man als Güte Q:

$$Q = \frac{2\pi E_{\text{ges}}}{\Delta E} = \frac{E_{\text{ges}}\, \omega}{\dot{E}} \tag{2.4}$$

wobei der Reibungskoeffizient $\delta = \frac{k}{2m}$ ist (siehe Abbildung 2.3).

2.2.1 Intrinsische Dissipation

Die intrinsische Dissipation Γ_{int} fasst alle Prozesse zusammen, bei denen Energie durch innere Reibung im Cantilever umgewandelt wird. Sie macht in vielen Messungen den größten Anteil an der Gesamtdissipation aus und kann genutzt werden, um Dissipationsmessungen zu kalibrieren. Sie berechnet sich sehr einfach über die Definition des Gütefaktors [34, 35].

$$\Gamma_{\text{int}}(A_0) = \frac{\pi\, k_{\text{eff}}\, A_0^2}{Q} \tag{2.5}$$

Die intrinsische Dissipation kann demnach aus den experimentell zugänglichen Werten der Güte Q und Federkonstante k_{eff} des Cantilevers quantitativ bestimmt werden. Beide Parameter hängen von Form, Material und Abmessungen des Biegebalkens ab [36]. Durch den Experimentator direkt zugänglich ist hingegen die Schwingungsamplitude A_0, wobei der tiefgestellte Index 0 einen großen Abstand zur Oberfläche, d.h., ein ungestörtes System beschreibt.

2.2.2 Jouledissipation

Die Joule-Dissipation bezeichnet den Energieverlust zwischen Spitze und Probe, der aufgrund von Coulombwechselwirkungen auftritt. Diese Art der Dissipation würde für ideal leitende beziehungsweise isolierende Oberflächen nicht auftreten. Existiert ein Potentialunterschied zwischen Spitze und Substrat, werden Ströme in Spitze und/oder Substrat induziert. Diese stammen

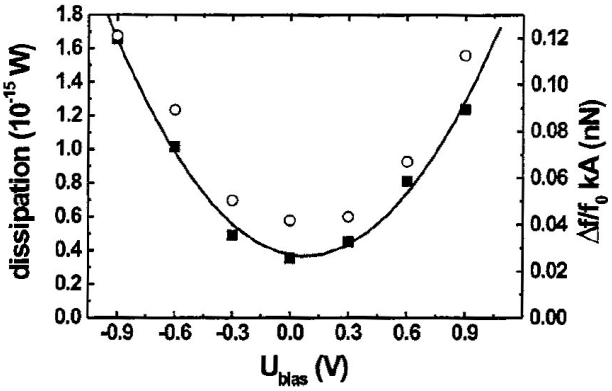


Abbildung 2.4: Experimentell gemessene vs. theoretisch vorhergesagte Jouledissipation in einem AFM-Experiment über einer Kupfer(111)-Oberfläche (entnommen aus Referenz [35]). Dissipation (schwarze Quadrate) und normalisierte Frequenzverstimmung (weiße Kreise) abhängig vom Potentialunterschied zwischen Spitze und Oberfläche bei einem Spitze-Probe-Abstand von 1 nm. Die durchgezogene Linie ist die Parabel, welche die erwartete Joule-Dissipation (Gleichung 2.6) beschreibt. Man sieht, dass die Dissipation tatsächlich über die Joule-Dissipation beschrieben wird.

aus einer Mobilisierung von Ladungsträgern während der Oszillationszyklen der Spitze. Ihre Größe hängt von der lokalen Leitfähigkeit des Substrates ab. Durch Stöße der Ladungsträger des Substrates mit dem Gitter werden die Ströme in Wärme umgewandelt und somit wird der Schwingung des Cantilevers Energie entzogen.

Um eine Abschätzung der zu erwartenden Dissipationsenergie Γ_e zu treffen, reicht die Betrachtung einer idealen, perfekt leitenden Spitze. Für sie würden folgende Gleichungen gelten [21]:

$$\Gamma_e = U_{\mathrm{ts}}^2 \left(\frac{\partial C_{\mathrm{ts}}}{\partial z_{\mathrm{ts}}}\right)^2 R_s \quad \text{mit:} \quad \left(\frac{\partial C_{\mathrm{ts}}}{\partial z_{\mathrm{ts}}}\right) \approx 2\pi\varepsilon_0 \frac{r_t}{z_{\mathrm{ts}}}, \quad R_s = \frac{1}{2\pi\sigma s} \tag{2.6}$$

Dabei ist U_{ts} der Potentialunterschied zwischen Spitze und Probe. $\partial \mathrm{C}/\partial z$ bezeichnet die Änderung der Kapazität abhängig vom Abstand zwischen Spitze und Probe. R_s ist der Ausbreitungswiderstand, welcher angibt, wie schwer die durch die Interaktion mobilisierten Ladungsträger zur Spannungsquelle abgeleitet werden können. Die Variable r_t ist der Spitzenradius, z der Abstand zwischen Spitze und Probe. S ist der sogenannte Einflussradius, in dem die Wechselwirkung noch vorhanden ist. In der Abschätzung kann für diesen Wert z_{ts} oder r_t eingesetzt werden, je nachdem, welche Variable größer ist.

Die mit Gleichung 2.6 vorhergesagten Dissipationsenergien haben eine Größenordnung von 10^{-15} W $= 20$ meV/cycle. Diese Größe ist zu gering, um die Dissipation in den meisten AFM-Experimenten zu erklären. Sie ist jedoch wichtig, wenn sich die Potentialdifferenz an unterschiedlichen Stellen der Oberfläche unterscheidet. So wurde von Klust et al. [37] vorgeschlagen, dass Doppellagen und Einfachlagen von CaF_2 auf Silizium(111) aufgrund von Jouledissipation in den entsprechenden Dissipationsbildern unterschiedlichen Kontrast zeigen.

Dieser Prozess ist natürlich unabhängig von elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Spitze und Oberfläche und kann somit auch beobachtet werden, wenn das Kontaktpotential z.B. durch ein Kelvin-Probe-Experiment ausgeglichen wurde. García et al. haben jedoch in Tapping-Mode-Messungen beobachtet, dass das Kontaktpotential zwischen Spitze und Oberfläche den Effekt verstärkt. [38], so dass zumindest ein parametrischer Zusammenhang mit elektrostati-

schen Wechselwirkungen besteht.

2.2.3 Viskoelastische Dämpfung

Viskoelastische Dämpfung ist eng mit den makroskopischen und mesoskopischen Eigenschaften einer Oberfläche verbunden [39]. Sie fasst alle Prozesse zusammen, bei der die Oberfläche zuerst elastisch verformt wird und die so in die Oberfläche injizierte Energie über verschiedene Mechanismen *in* der Oberfläche dissipiert wird. Denkbar wäre zum Beispiel die Kopplung zu Phononen in der Oberfläche.

Auf die Spitze wirkt während der Schwingung entgegengesetzt zur Bewegungsrichtung eine Kraft, die proportional zu ihrer Geschwindigkeit ist. Aufgrund dieses einfachen linearen Zusammenhangs wird es bereits in der Modellierung von Messungen auf Polymeroberflächen eingesetzt [40].

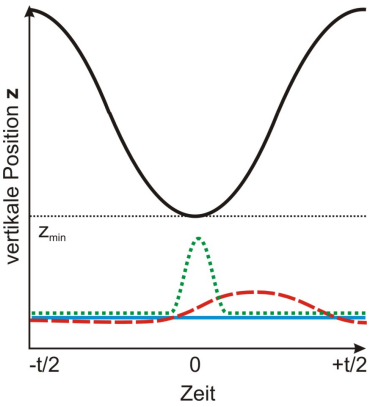


Abbildung 2.5: Viskoelastisches Verhalten verschiedener Oberflächen bei der Annäherung einer AFM-Spitze. Die blaue, durchgezogene Linie steht für eine ideal nicht verformbare Oberfläche, die keinerlei Veränderung durch die Wechselwirkung mit der Spitze erlebt. Eine Oberfläche mit kleiner Relaxationszeit (grüne, gepunktete Linie) reagiert sofort auf die Wechselwirkung und zeigt maximale Verformung, wenn die Spitze den kleinsten Abstand zur Oberfläche hat. Bei großer Relaxationzeit (gestrichelte, rote Linie) ist die Reaktion der Oberfläche so verspätet, dass die maximale Auslenkung der Oberfläche erst erreicht wird, wenn die Spitze sich bereits wieder von der Oberfläche entfernt.

Die in Abbildung 2.5 gezeigte Skizze verdeutlicht das Verhalten von Oberflächen mit unterschiedlicher Viskosität. Rein viskose Materialien würden bei einer attraktiven Wechselwirkung die Energie aus der Wechselwirkung vollständig aufnehmen und sich dabei irreversibel verformen, das heißt, die Relaxation in den Ausgangszustand dauerte in einem perfekt viskosen Material unendlich lange. Für AFM-Experimente bedeutet dies, dass Materialien, deren Relaxationszeit deutlich größer ist als die Periodendauer der Schwingung (Relaxationszeit von einigen Mikrosekunden [41]), als rein viskose Materialien betrachtet werden können. Die Dissipation in Polymerschichten kann mit diesem Modell gut beschrieben werden [42].

Das andere Extrem wäre eine ideal elastische Oberfläche. Dabei ist die Relaxationszeit des Materials deutlich kleiner als die Resonanzfrequenz des Cantilevers, so dass die Antwort (Verformung) auf die Kraft zwischen Spitze und Substrat in Phase ist. Der Cantilever erhält somit seine Energie immer sofort wieder zurück, so dass gar keine Dissipation zu beobachten wäre.

Mit ihrem Verhalten liegen reale viskoelastische Oberflächen zwischen diesen beiden Extremen. Bei einer periodischen Wechselwirkung mit der AFM-Spitze ist die Reaktion des Materials nicht in Phase mit der Wechselwirkung, so dass der Cantileverschwingung Energie entzogen wird.

Maximale Dissipation ist bei viskoelastischer Dämpfung immer dann zu erwarten, wenn die Relaxationszeit ungefähr auf der gleichen Zeitskala wie die Oszillation abläuft, weil dann in jedem Zyklus Energie an die Oberfläche abgegeben wird.

Befinden sich Domänen unterschiedlicher Viskosität auf der Oberfläche, z.B. in gemischten Filmen unterschiedlicher Ordnung [28], tritt aufgrund dieses Mechanismus' ein Kontrast in der Dissipation auf, der die Unterscheidung der Domänen erlaubt, auch wenn die Unterschiede in Topographie z und Detuning Δf nicht sichtbar sind. Dieses Modell kann jedoch nicht die Dissipation auf atomarer Ebene erklären, da sie von Ensemble-Eigenschaften wie der Elastizität der Oberfläche aus beschrieben wird. Sie ist jedoch in der Lage, zumindest die Größenordnungen der Dissipation in NC-AFM-Experimenten wiederzugeben [43]. Ein vielversprechendes Modell für die Modellierung von Dissipation auf Basis einzelner Atomwechselwirkungen ist hingegen die Adshäsionshysterese.

2.2.4 Adhäsionshysterese

Die reversible Änderung der Struktur des Spitze-Oberfläche-Kontakts bei geringen Distanzen wird als Adhäsionshysterese bezeichnet. Im Verlauf der Annäherung überlagern sich die beiden Energiehyperflächen von Spitze und Oberfläche. Dabei kann die Barriere für einen Übergang von Atomen der Spitze zur Oberfläche so gering werden, dass das System instabil wird. Im einfachsten Fall existieren zwei Minima. Das System springt beim Annähern von einem Zustand zum anderen und dann zurück ins erste Minimum, wenn die Spitze sich wieder entfernt. Ein einfaches Schema des Mechanismus ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Verursacht wird diese Art der Dissipation durch attraktive Wechselwirkungen zwischen Spitze und Oberfläche, bei denen es zu einer elastischen Verformung beider Partner kommt und dadurch zur Ausbildung eines Kontaktes [44]. Die Form des Potentials zwischen Spitze und Oberfläche hängt von der Struktur der Spitze (z.B. über Kräfte aufgrund der chemischen Zusammensetzung, Spitzenradius), dem Abstand zwischen beiden Partnern und der Struktur der Oberfläche (z.B. über das Elastiziätsmodul des Materials) ab.

Physikalisch manifestiert sich die Hysterese in einer Verschiebung von Spitzen- und/oder Oberflächenatomen. Zum Beispiel kann ein Oberflächen-Atom direkt unter den vordersten Atomen der Spitze von diesen angezogen werden und springt an die Spitze, wenn diese sich nähert. Beim Zurückschwingen nimmt das Atom seine ursprüngliche Position ein. Die Energie, die für diesen Prozess aufgebracht werden muss, wird in Phononen im Substrat umgewandelt, da dieser Sprungprozess dieselbe Größenordnung hat, wie die Oberflächen-Relaxation. Außerdem wird beim Einsetzen dieses Prozesses das Detuning stark zunehmen [44]. Da der Prozess insgesamt reversibel ist, kann er in jedem Oszillationszyklus auftreten und somit zu einer permanenten Dissipation bei stabilen Abbildungsbedingungen führen. Ein Beispiel für diesen Prozess ist die Dissipation von Energie über der Oberfläche von Ge(111)-c2 $\times$ 8 bei 80 K, die von Oyabu et al. vorgestellt wurde [46]. Hier konnten durch theoretische Modellierung die experimentell gemessenen Dissipationswerte von ~ 0.53 eV erklärt werden.

Jedoch kann dieser Mechanismus nur sehr bedingt die im Experiment beobachtete Größenordnung der Dissipationsenergien bei Raumtemperatur über Isolatoren beschreiben. Erstens fällt

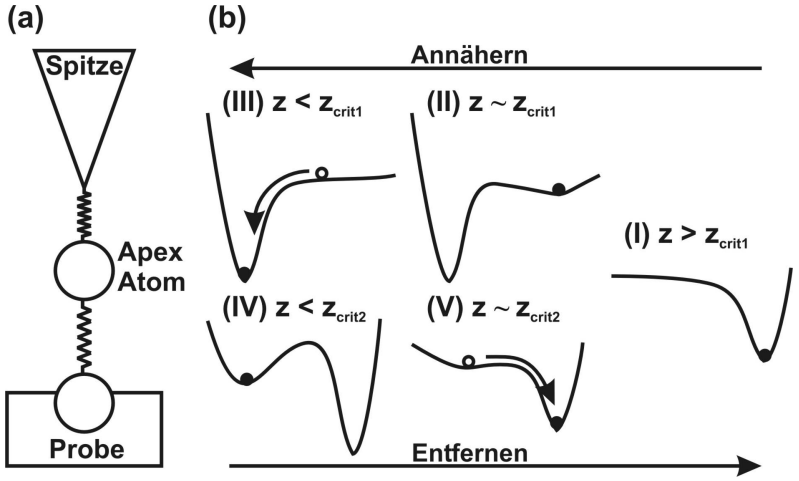


Abbildung 2.6: Einfaches Modell der Scheitelatom-Proben-Wechselwirkung für die Erklärung der Adhäsions-Hysterese. Abbildung (nach Ref. [45]) **(a)** Zeigt ein einfaches Modell der Scheitelatom-Proben-Wechselwirkung. Abbildung **(b)** Zeigt Schnitte durch die Born-Oppenheimer-Potentialfläche (Hyperflächen) für verschiedene Spitzenhöhen des Modells aus (a). Die gesamte potenzielle Energie besteht aus der Bindungsenergie der Scheitelatoms zur Spitze und zur Probe, d.h., sie entspricht der Summe der einzelnen Bindungsenergien, falls paarweise Wechselwirkungen zugrunde gelegt werden. Bei großen Abständen ist das Scheitelatom in einem ausgeprägten Minimum nahe der Spitze lokalisiert **(I)**. Bei Annäherung an die Probe wird dieses Minimum immer flacher **(II)** und verschwindet schließlich **(III)**. Bei diesem Abstand wird die Position des Scheitelatoms instabil. Das Scheitelatom springt zu einem Energieminimum nahe an der Oberfläche. Dieses Minimum wird beim Zurückziehen der Spitze flacher **(IV)** und verschwindet wieder **(V)**, so dass das Scheitelatom zurück in das Minimum nahe der Spitze springt. Aufgrund dieser Ungleichheit der Sprünge hat die Kraft-Abstandskurve für Annäherung und Entfernung unterschiedliche Werte und Energie für die Sprünge geht verloren.

die Hysterese bei steigender Temperatur und sinkender Resonanzfrequenz stark ab [47] und zweitens sind die chemischen Bindungen zwischen zwei Halbleitern deutlich stärker als die elektrostatische Wechselwirkung zwischen zwei schwach geladenen Ionentypen.

Die Reduktion der Hysterese ist sofort ersichtlich, wenn man Abbildung 2.6 (b) anschaut. Wenn die Temperatur des Systems steigt, vergrößert sich die kinetische Energie des springenden Teilchens. Die Energie für das Überqueren der Barriere muss also nicht mehr vollständig aus der Schwingungsenergie des Cantilevers kommen, sondern kann aus dem Wärmebad des Systems stammen.

Zweitens sind bei der Wechselwirkung zweier Halbleiter mit ungesättigten Bindungen ungleich größere Barrieren für die Verschiebung von Atomen zwischen Spitze und Oberfläche zu erwarten, da in jedem Zyklus chemische Bindungen gebrochen und neu gebildet werden. Mit Isolatoren wird jedoch die elektrostatische Wechselwirkung dominieren. Eine einzelne Wechselwirkung ist jedoch im Vergleich zu einer echten chemischen Bindung sehr schwach. Die Stabilität von Ionenkristallen entsteht nur durch die simultane, attraktive Wechselwirkung mit

allen ungleich geladenen Nachbarionen, so dass die Schwäche der einzelnen Bindung durch ihre große Zahl ausgeglichen wird.

Für das System Magnesiumoxid(110) mit einer kubischen Nanospitze desselben Materials sind mit diesem Modell bei Raumtemperatur Dissipationsleistungen von 10^{-14} W berechnet worden, was circa drei Größenordnungen unter den experimentell beobachteten Werten in solchen Systemen liegt. [47–49]

Ist bei der Entfernung der Spitze von der Oberfläche die Barriere zum Zurückspringen zu hoch, bleibt das System im neuen Zustand. In diesem Fall hat ein irreversibler Spitzenwechsel (engl. *tip change*) stattgefunden. Dies führt zu einmaliger Hysterese und oft auch zu einer Änderung im Topographiebild. Mit diesem Modell lässt sich verstehen, warum Spitzenwechsel vornehmlich an Defekten stattfinden: Über einem Defekt ist eine andere Form der Energiehyperfläche zu erwarten und somit kann es zu einer großen Barriere für das Zurückspringen der Spitzenatome kommen. Ein Beispiel für einen solchen Spitzenwechsel ist in Abbildung 2.7 gezeigt. In diesem Fall ändert sich die Größenordnung der Dissipation von einer Zeile auf die andere extrem stark, während der Kontrast im Detuning praktisch nicht betroffen ist. Solche Spitzenwechsel sind immer ein Zeichen, dass der dissipationsbestimmende Teil einer Spitze nicht mit dem detunigbestimmenden Teil identisch sein muss.

Durch die Überlagerung des Potentials der Spitze und der Oberfläche wird im Bereich des Kontaktes bei einem Abstand von ca. zwei Atomdurchmessern die Barriere zwischen den beiden Potentialtöpfen immer kleiner, da starke attraktiver Wechselwirkungen einsetzen. Somit können Atome der Spitze und/oder Oberfläche leicht aus ihrer Gleichgewichtslage ausgelenkt werden, die Federkonstante für diese Bewegung ist deshalb effektiv geringer und man spricht von weichen, spitzeninduzierten Schwingungsmoden [49]. Falls solche Moden an der Oberfläche auftreten (z.B. durch Oberflächendefekte oder ein relativ schwach gebundenes Atom am Spitzen-Apex) muss jedoch ein dynamischer Ansatz verfolgt werden, da die charakteristische Lebensdauer der weichen Moden und die Frequenz der Oszillation der Spitze oft vergleichbar sind. Ihre Kopplung muss also berücksichtigt werden. Um diesen Effekt einzubeziehen, muss die atomare Bewegung mit der stochastischen Natur von atomaren Schwingungen kombiniert werden (Stochastische Dissipation).

2.2.5 Brownsche (Stochastische) Dissipation

Beim Mechanismus der stochastischen Dissipation wird im Wesentlichen versucht, die Erkenntnisse der viskoelastischen Dissipation auf einzelne Atome herunter zu skalieren. Sie bezeichnet Prozesse, bei denen sich Atome der Oberfläche entgegen der Richtung der Spitzenoszillation bewegen. Ähnlich wie bei einem Teilchen in einer zähen Flüssigkeit wirkt somit eine Kraft auf die Spitze, die der Bewegungsrichtung entgegensetzt ist. Da dieses Verhalten auch bei einem Partikel in einer Lösung auftritt, der eine Brownsche Bewegung durchführt, wird diese Art der Dissipation auch Brownsche Dissipation genannt [50].

Die Ursache hierfür ist laut Shluger et al., dass sich das Spitze-Oberfläche-System aufgrund der permanenten Positionsveränderung der Spitze niemals im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Es bewegen sich deshalb immer Atome entgegen der Hauprichtung der Schwingung

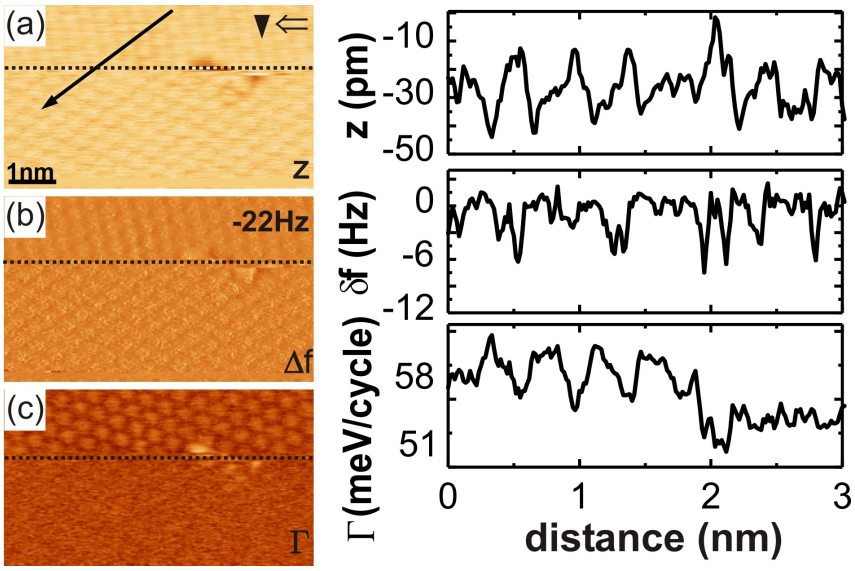


Abbildung 2.7: Änderung des Dissipationssignals durch einen Spitzenwechsel. Durchschnittliche Korrugation von **(a)** Topografie z, **(b)** Detuning Δf und **(c)** Dissipation Γ für einen Bereich von 10.2 nm $\times$ 6.0 nm. Entlang der gestrichelt gekennzeichneten Scanlinie tritt ein Spitzenwechsel durch die Wechselwirkung der Spitze mit einem Defekt auf der Oberfläche auf. Die durchschnittliche Dissipation sinkt von 58 auf 52 meV/cycle; die atomare Auflösung im Dissipationskanal geht verloren, während sich die Größenordnung des Signals für Topographie z und Detuning Δf nicht ändert. Im rechten Bild sind Profile gezeigt, welche entlang des in (a) markierten Pfeils verlaufen. δf bezeichnet die Korrugation des Detunings, also die Differenz zwischen dem gemessenen Detuning Δf_{in} und dem Setpoint-Detuning Δf_{set} von -22 Hz.

und die Reibungskraft ist proportional zur Geschwindigkeit der Spitze und der Temperatur des Systems. Die Größe der Kraft wird durch die Fluktuation der chemischen Kräfte zwischen Spitze und Oberfläche bestimmt, die aufgrund der Änderungen der Positionen der Spitzen- und Oberflächenatome auftritt.

Jedoch kann auch dieser Mechanismus nicht immer die im Experiment beobachteten Größenordnungen der Dissipation erklären. Theoretische Untersuchungen konnten mit diesem Mechanismus maximal Dissipationsenergien von 50 meV/cycle [51] errechnen.

2.2.6 Scheinbare Dissipation

Eine sehr wichtige Quelle für große Dissipationssignale ist nicht physikalisch bedingt, sondern wird durch die Messelektronik selbst generiert. Da solche Artefakte die Aussage eines Dissipationsbildes völlig entwerten können, werden die wichtigsten Quellen scheinbarer Dissipation nachfolgend vorgestellt.

Physikalische Dissipation sollte eigentlich immer in Phase mit dem Detuningsignal sein, da beide durch die Wechselwirkung zwischen denselben Atomen verursacht werden. In realen Experimenten findet man jedoch oft eine Phasenverschiebung oder sogar eine Inversion des Kon-

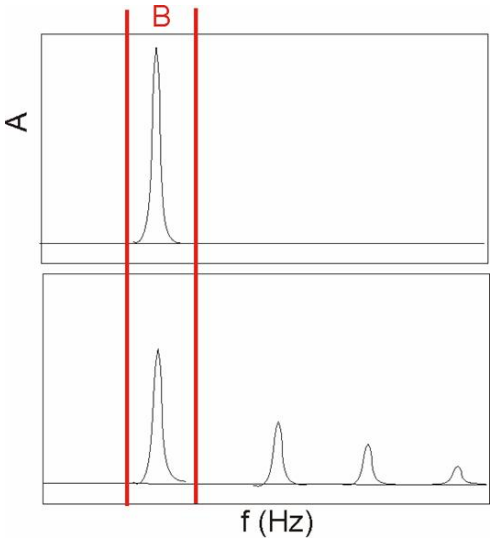


Abbildung 2.8: Scheinbare Dissipation aufgrund der Anharmonizität der Cantileverschwingung. Ändert sich eine harmonische Schwingung zu einer anharmonischen gleicher Amplitude A, entspricht das im Fourierraum dem Auftreten von Oberschwingungen. Wenn der Demodulator mit Bandbreite B auf der harmonischen Grundschwingung misst, werden die Oberschwingungen herausgeschnitten. Da der Anteil der harmonischen Grundschwingung an der Gesamtamplitude A verringert ist, wird fälschlicherweise eine reduzierte Amplitude und somit eine erhöhte Dissipation Γ gemessen. Die Amplitudenregelung (siehe Abschnitt 2.3.3 auf Seite 29) führt mehr Energie zu, um die ursprüngliche Amplitude der Grundschwingung wiederherzustellen.

trastes. Eine reale Elektronik ist nicht adiabatisch, das heißt, dass sie eine endliche Antwortzeit, die Zeitkonstante τ, auf die Änderung des Regelsignals besitzt. Ist die Zeitkonstante des Abstandsregelkreises (siehe Abschnitt 2.3.3 auf Seite 32) oder der Frequenzmessung (Abschnitt 2.3.3) sehr groß im Vergleich zur Messung der Dissipation, so registriert die Messelektronik dasselbe Signal in den unterschiedlichen Kanälen zu verschiedenen Zeitpunkten, so dass es zu einer Phasenverschiebung kommt [52].

Wenn es zu einem sehr großen Fehler in der Phasenmessung kommt, z.B. weil der PLL des Demodulators (siehe Abschnitt 2.3.3) nicht richtig auf der Resonanzfrequenz liegt, oder weil sich die Phase plötzlich stark ändert, so kann sich die gemessene Dissipation stark erhöhen, da der Cantilever nicht auf seiner Resonanzfrequenz ω_0 angeregt wird [45].

In allen bisher vorgestellten Betrachtungen wurde immer davon ausgegangen, dass die Schwingung eines Cantilevers im NC-AFM-Experiment im Wesentlichen harmonisch ist. Bei sehr starken konservativen Wechselwirkungen zwischen Spitze und Oberfläche kann jedoch der anharmonische Anteil der Schwingung sehr stark ansteigen. Auf den Fourierraum übertragen, bedeutet die Anharmonizität, dass Oberschwingungen detektiert werden (siehe Abbildung 2.8). Obwohl die Gesamtamplitude der Schwingung unverändert ist, wird aufgrund der begrenzten Bandbreite B des Demodulators jedoch nur der niederfrequente Anteil detektiert, dessen Amplitude aufgrund der Anharmonizität kleiner geworden ist. Die Dissipation, die als Differenz zwischen Eingangs- und Sollamplitude bestimmt wird, steigt somit scheinbar an, obwohl zwischen Spitze und Oberfläche nur konservative Wechselwirkungen auftreten [45].

Eine weitere mögliche Ursache für das Auftreten von scheinbarer Dissipation ist die Kopplung der Elektronik des Instruments mit Oberflächen-Wechselwirkungen über die Spitze. Dies kann zu einem Resonanzverhalten führen, das heißt, dass bei bestimmten Feedbackeinstellungen und Scangeschwindigkeiten die gemessene Dissipation ansteigt und ein Maximum durchläuft [34, 52]. Die Ursache für dieses Verhalten liegt in der Geschwindigkeit des Regelkreises. Da er nicht sofort auf Änderungen reagiert, kann bei einer entsprechend periodischen Wechselwirkung der Regelkreis in Schwingung geraten. Eine einfache Möglichkeit, diese Quelle der scheinbaren

Dissipation zu orten, liegt in der Variation der Scangeschwindigkeit. Eine physikalisch bedingte dissipative Wechselwirkung ist von der Scangeschwindigkeit unabhängig.

Auch Instabilitäten in der Anregung der Cantileverschwingung durch externe Störungen verursachen scheinbare Dissipation. Sie führen zu niederfrequenten harmonischen Schwingungen um die Gleichgewichtsamplitude [34, 52], welche die Messelektronik ausgleichen möchte. Bei Messungen im PLL-Modus (siehe Abschnitt 2.3.3 auf Seite 27) kann es zudem zu scheinbarer Dissipation kommen, wenn es für den Cantilever zwei verschiedene Lösungen der Differentialgleichung der Bewegung gibt. Springt der Cantilever nun zwischen den beiden Lösungen hin und her, kommt es zu einer scheinbaren Dissipation. Diese kann durchaus in der Größenordnung der experimentell gemessenen Werte liegen [53]. Dies kann jedoch, wie von Hölscher et al. gezeigt wurde, durch die Verwendung des self-osciallation Modus verhindert werden [54], bei dem die Schwingung am Eingang der Amplitudenregelung als Anregungssignal verwendet wird.

Kopplung zwischen Detuning und Dissipation wird also immer dann beobachtet, wenn die Schwingung sehr asymmetrisch wird, also bei großen Detunings, wenn die Oberfläche elastisch verformt wird und es zur Ausbildung eines Kontaktes zwischen Spitze und Oberfläche kommt oder wenn aufgrund der dissipativen Wechselwirkungen die Phase zwischen Anregung und Schwingung stark verändert wird, so dass die Schwingung nicht mehr resonant angeregt wird. [55]

Um den Einfluss des Instruments möglichst gering zu halten, sollten alle Komponenten der Elektronik [45] aufeinander abgestimmt werden. Die kleinste periodische Struktur der Oberfläche, z.B. das Ionengitter eines Isolators mit dem Ionenabstand d, soll abgebildet werden. Die Frequenz v_{fast}/d mit der Scangeschwindigkeit v_{fast} muss für eine korrekte Messung aller Schwingungsparamter deutlich geringer sein als die Abbruchfrequenz $f_{cut,z}$ der Abstandsregelung (siehe Abschnitt 2.3.3 auf Seite 32). Die Abbruchfrequenz $f_{cut,z}$ ist dabei das Inverse der Zeitkonstante τ der Regelschleife.

Noch schneller muss die Amplitudenregelung (siehe Abschnitt 2.3.3 auf Seite 29) arbeiten, welche die Abbruchfrequenz $f_{cut,A}$ besitzt. Da diese Regelschleife auf das Eingangssignal des PLLs angewiesen ist, zumindest wenn die Messung im PLL-Modus stattfindet (siehe Abschnitt 2.3.3 auf Seite 30), muss der PLL eine größere Abbruchfrequenz $f_{cut,PLL}$ besitzen. Da die Resonanzfrequenz f_0 des Cantilevers die Eingangssignale aller Komponenten der Elektronik beeinflusst, muss sie die größte Frequenz im System sein.

Es gilt deshalb:

$$\frac{v_{fast}}{d} \ll f_{cut,z} \ll f_{cut,A} < f_{cut,PLL} \ll f_0 \tag{2.7}$$

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Ursachen der Dissipation auf atomarer Skala bis heute nicht richtig verstanden sind und dass theoretische Modelle bisher nur in Einzelfällen die experimentellen Ergebnisse erklären können. Deshaln müsen Vorkehrungen getroffen werden, um den Einfluss der Messelektronik auf das Dissipationssignal zu minimieren und scheinbare Dissipation zu identifizieren und zu vermeiden. Die Größenordnung der durch diese Effekte verursachten Fehler kann mehr als 1 meV/cycle betragen [56].

2.3 Arten der Rasterkraftmikroskopie

Das Funktionsprinzip der Rasterkraftmikroskopie beruht auf der Messung von Größen, welche von der Kraft zwischen Oberfläche und Spitze abhängig sind. Da dies für mehrere Messgrößen der Fall ist, haben sich verschiedene Arten der Rasterkraftmikroskopie etabliert.

Im Wesentlichen unterscheidet man zwischen statischer und dynamischer Rasterkraftmikroskopie. Während im ersten Fall die Verbiegung eines auf der Oberfläche aufliegenden Cantilevers ein Maß für die wirkende Kraft ist, wird im zweiten Fall die Änderung von verschiedenen Schwingungseigenschaften eines Cantilevers in Abhängigkeit vom Abstand zur Probe detektiert. Das Funktionsprinzip beider Methoden ist in Abbildung 2.9 gezeigt.

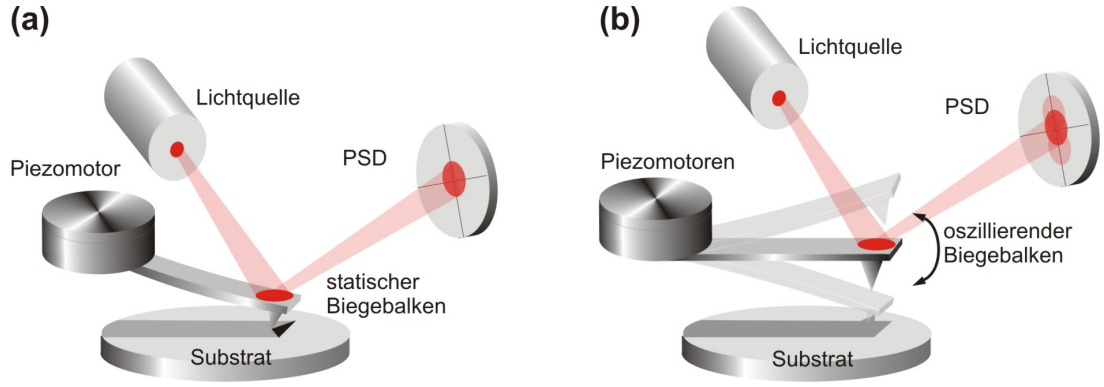


Abbildung 2.9: Die verschiedenen Arten der Rasterkraftmikroskopie. **(a)** Zeigt das Funktionsprinzip der Kontakt-Rasterkraftmikroskopie, bei der typischerweise mit einem Lichtzeiger die Verbiegung des Cantilevers gemessen wird. Schema **(b)** Zeigt das Prinzip der dynamischen Rasterkraftmikroskopie. Dabei wir die Veränderung der Schwingungseigenschaften des Cantilevers bestimmt. Diese Größen können zur Kraft zwischen Spitze und Probe funktionell in Zusammenhang gesetzt werden.

Um aus der gemessenen Kraft $F_{\mathrm{ts}}(z)$ topografische Informationen ableiten zu können, muss die Kraftfunktion eineindeutig sein. Dies bedeutet, dass jeder Kraft F genau ein Abstand z zugeordnet werden kann und umgekehrt. Eine eineindeutige Abhängingkeit zum Abstand der Spitze von der Oberfläche zeigt zum Beispiel der Tunnelstrom [57].

Da die Gesamtkraft F_{ts} in einem AFM-Experiment jedoch aus verschiedenen repulsiven und attraktiven Kräften unterschiedlicher Reichweite zusammengesetzt ist, ergeben sich Bereiche abstoßender und anziehender Gesamtkraft. Die $F(z)$-Kurve ist nicht im gesamten Verlauf eineindeutig, sondern hat die in Abbildung 2.10 gezeigte Form. Aus diesem Grund existieren verschiedene AFM-Methoden, die in jeweils unterschiedlichen, eineindeutigen Abschnitten der Kraftkurve operieren.

In Abbildung 2.10 ist die Kraft-Abstandskurve so unterteilt, dass dieses Kriterium für alle Bereiche I, II, III erfüllt ist. Bevorzugt misst man jedoch in Bereich I und II, da diese wegen der großen Steigung der Kurve eine hohe vertikale Auflösung zulassen. In Bereich III ist durch die kleine Steigung der Kurve die vertikale Auflösung sehr gering, so dass nur Messungen mit wenig Detailgenauigkeit erfolgen können.

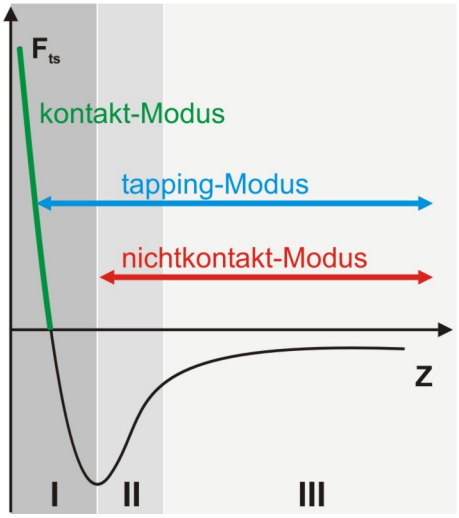


Abbildung 2.10: Vergleich der Arbeitsbereiche der Rasterkraftmethoden und Verlauf der *resultierenden Kraft* F_{ts}, welche auf die Spitze wirkt. *Kontakt-Rasterkraftmikroskopie* wird im Bereich repulsiver Kräfte angewandt, der durch den grünen Abschnitt der Kraft-Abstands-Kurve angedeutet ist. Die Doppelpfeile markieren jeweils den Abstandsbereich, den ein Cantilever im *Tapping-Modus* bzw. *Nichtkontakt-Modus* überstreicht. Für eine hohe Auflösung im Nichtkontakt-Modus muss der Umkehrpunkt der Schwingung im Bereich der kurzreichweitigen attraktiven Wechselwirkungen liegen, die durch Bereich II gekennzeichnet sind, und sollte nicht in Bereich I hinein schwingen, da sonst die Eineindeutigkeit verloren ginge und die Abstandsregelung (siehe Abschnitt 2.3.3) nicht mehr arbeiten könnte. Dies würde zur Zerstörung der Spitze führen.

Wie Abbildung 2.10 zeigt, wirken im Intervall des steilen Anstiegs der Kraft-Abstands-Kurve (Bereich II) überwiegend anziehende Kräfte. Messungen in diesem Bereich werden der Nichtkontakt-Rasterkraftmikroskopie (NC-AFM) zugeordnet. Diese Nomenklatur beruht auf der Tatsache, dass auf atomarer Ebene die Definition von Kontakt zwischen zwei Körpern nicht mehr anschaulich möglich ist, weil Atome keine abgrenzbare Oberfläche besitzen. Es hat sich deshalb allgemein durchgesetzt, immer dann von Kontakt zwischen Spitze und Oberfläche zu sprechen, wenn eine abstoßende Kraft zwischen den beiden wirkt. Dies zeigt auch unmittelbar den Vorteil von NC-AFM: die Spitze und die Oberfläche werden während der Messung nicht irreversibel verformt, wie dies bei einer repulsiven Wechselwirkung vorkommen kann. Eine NC-AFM-Spitze bleibt somit auf atomarer Skala sehr spitz und ist deshalb geeignet, z.B. einzelne Defekte in einer Isolatoroberfläche zu untersuchen.

Im repulsiven Bereich I sind zwei Methoden angesiedelt. Erstens die statische Kontakt-Rasterkraftmikroskopie (contact-AFM) und zweitens die dynamische Methode der Tapping-Mode-Rasterkraftmikroskopie, auf welche im Abschnitt 2.3.2 noch eingegangen wird.

2.3.1 Statische Rasterkraftmikroskopie

Statische Rasterkraftmikroskopie (engl. *static mode AFM*) ist die einfachste Art, ein Rasterkraftmikroskop zu betreiben, da es unter Normalbedingungen betrieben werden kann, und die elektronischen Regelkreise einfach gehalten werden können.

Die am Cantilever befestigte Spitze wird in einen Abstand zur Oberfläche gebracht, in dem sie eine vorher definierte abstoßende Kraft erfährt, die in einer Verbiegung des Cantilevers resultiert. Dies kann durch die Ablenkung eines von einem Laser oder einer Diode erzeugten Lichtstrahls gemessen werden, wie Abbildung 2.9 (a) verdeutlicht. Erfährt die Spitze beim Scan über die Oberfläche eine Kraftänderung, z.B., weil sich die Topographie verändert, so variiert die Verbiegung und damit auch das Signal am Sensor. Nun wird mittels eines Regelkreises die Auf-

lagekraft des Cantilevers so geregelt, dass seine Verbiegung konstant bleibt. Das *Fehlersignal* z dieses Regelkreises ist die Information zur Höhenkorrektur über der Oberfläche. Sie bildet also die topographische Information. Da die Verbiegung des Cantilevers möglichst groß bei kleinen Kraftänderungen sein sollte, werden weiche Cantilever mit kleinen *Federkonstanten* k von 0.01 bis 1 N/m und einer Resonanzfrequenz f_0 von 10-20 kHz verwendet.

Während der Annäherung der Spitze an die Oberfläche kommt es z.B. durch Kapillarkräfte bei der Bildung eines Meniskus (siehe Abschnitt 2.1) zum sogenannten *snap-into-contact*. Dabei wird der Cantilever stark zur Oberfläche hin angezogen, sobald der Kraftgradient $\partial \mathrm{F}/\partial z$ größer als die intrinsische Federkonstante k des Cantilevers wird. $\partial \mathrm{F}/\partial z$ ist also eine effektive Federkonstante der Bewegung zwischen Spitze und Oberfläche. Durch diesen Vorgang wird die Kontaktfläche zwischen Spitze und Oberfläche auf mehrere hundert bis tausend Atome vergrößert. Durch starke repulsive Wechselwirkungen und Scherkräfte können sowohl Spitze als auch Oberfläche deformiert werden. Dies verhindert die direkte Vermessung von atomaren Strukturen, wie zum Beispiel einzelnen Oberflächendefekten, da die Wechselwirkung über eine große Fläche gemittelt wird [58].

Die Rasterkraftmikroskopie besitzt neben den hier beschriebenen Typen noch viele Unterarten. Je nachdem, welche Wechselwirkung hauptsächlich untersucht wird, unterscheidet man z.B. noch chemisch sensitive Kraftmikroskopie (engl. Chemical Force Microscopy- CFM) oder magnetische Kraftmikroskopie (Magnetic Force Microscopy MFM). Speziell für die Messung kapazitiver Wechselwirkungen wird die Kelvin-Probe-Mikroskopie KPM eingesetzt. Wenn statt der Normalkräfte, welche senkrecht zur Oberfläche wirken, die Lateralkräfte erfasst werden spricht man von Reibungskraftmikroskopie (engl. Friction Force Microscopy FFM). Eine kompakte Übersicht über diese Methoden präsentierten Meyer et al. [59].

2.3.2 Dynamische Rasterkraftmikroskopie

Wird der Cantilever während der Messung zu Schwingungen angeregt, spricht man von dynamischer Rasterkraftmikroskopie. Diese kann sowohl in Bereich I und II der Kraftkurve (siehe Abbildung 2.2) durchgeführt werden. Wird in Bereich I, also mit repulsiven Kräften gearbeitet, spricht man vom Tapping-Modus. Er hat vor allem in der Biologie weite Verbreitung gefunden, da er auch in Flüssigkeiten betrieben werden kann und somit ideal zur Untersuchung von Zellkomponenten ist [60]. In Bereich II, also mit attraktiven Wechselwirkungen, werden Experimente der NC-AFM durchgeführt. Diese Methode findet vor allem in der Grundlagenforschung Verwendung, da sie idealerweise im Ultrahochvakuum (UHV) betrieben werden sollte [60]. Die gemeinsamen Grundlagen beider Methoden werden im folgenden Abschnitt kurz vorgestellt.

In der eindimensionalen Bewegung eines Cantilevers in z-Richtung wirken im Kräftegleichgewicht bei der Auslenkung aus der Ruhelage verschieden Kräfte. Erstens wirkt die *Federkraft* F_f, zweitens die *träge Kraft* $F = ma = m\ddot{z}$ und drittens die Reibungskraft F_reib. Zusätzlich wirken die Kraft zwischen Spitze und Oberfläche F_ts und die anregende Kraft F_exc. [27]

$$m\ddot{z} + F_\mathrm{f} + F_\mathrm{reib} = F_\mathrm{ts}(t) + F_\mathrm{exc}(t)$$

Nun setzt man nach dem Hookschen Gesetz für die Federkraft $k_{\text{eff}} \cdot z$ ein, wobei $k_{\text{eff}} = k + \partial \text{F} / \partial z$ die effektive Federkonstante des Cantilevers ist, wenn ein externer Kraftgradient auf ihn wirkt.

Im UHV ist der Gasdruck so gering, dass die Reibung mit der Atmosphäre vernachlässigt werden kann und nur die innere Reibung berücksichtigt wird, welche die Form $(m\omega_0/Q)\dot{z}$ hat. Der Faktor $(m\omega_0/Q)$ ist die Reibungskonstante. (Im Folgenden wird f für die Schwingungsfrequenz und ω für die Kreisfrequenz der Cantileverschwingung verwendet. Beide können über den Zusammenhang $\omega = 2\pi f$ leicht ineinander umgerechnet werden.)

Q ist der Gütefaktor des Cantilevers. Er wird aus dem Verhältnis zwischen verlorener Energie pro Zyklus, ΔE, und der gesamten in der Schwingung gespeicherten Energie, E_{ges} gebildet.

Die anregende Kraft F_{exc} hat eine harmonische Form und eine Anregungsfrequenz ω_d sowie die Anregungsamplitude A_{exc}:

$$F_{\text{exc}}(t) = F_0 \, \cos(\omega_d \, t) = \, k \, A_{\text{exc}} \cos(\omega_d \, t)$$

Da die Form von F_{ts} an dieser Stelle noch nicht bekannt ist, kann dieser Term noch nicht mit einem analytischen Ausdruck beschrieben werden.

Somit wird die Bewegung des Cantilevers in erster Näherung durch Gleichung 2.8 beschrieben. Bei großer Entfernung zur Oberfläche ist F_{ts}, die Kraft zwischen Spitze und Probe, null und somit ergibt sich die klassische Bewegungsgleichung für einen gedämpften harmonischen Oszillator mit erzwungener Anregung [27].

$$m\ddot{z} + k_{\text{eff}} \, z + \frac{m\omega_0}{Q} \dot{z} = F_0 \cos(\omega_d \, t) \tag{2.8}$$

Die Lösung der Bewegungsgleichung im stationären Gleichgewicht ist

$$z(t) = A_0 \cos(\omega_d \, t + \phi_0) \tag{2.9}$$

Aus der Anregungsamplitude A_{exc} resultiert also eine harmonische Schwingung mit Amplitude A_0 und Phasenverschiebung ϕ_0 zwischen Anregung und Schwingung, die mit einer Resonanzfrequenz ω_d abläuft. Die Wechselwirkung F_{ts} zwischen Probe und Spitze führt zu einem anharmonischen Anteil in der Schwingung, welcher sich als Änderungen dieser Schwingungseigenschaften zu neuen Werten A_0', ω_d', A_{exc}', ϕ_0' äußert. Detektiert man diese Änderungen entsprechend, können Rückschlüsse auf die Wechselwirkung gezogen werden.

Prinzipiell kann jede dieser Größen als Messgröße im AFM eingesetzt werden, so dass verschiedene AFM-Arten existieren. Wird die Veränderung der Resonanzfrequenz gemessen, spricht man von *frequenzmodulierter AFM* (FM-AFM). Beobachtet man die Änderung der Schwingungsamplitude in Abhängigkeit vom Abstand zur Oberfläche, wird *amplitudenmodulierte AFM* (AM-AFM) betrieben.

Amplitudenmodulierte Rasterkraftmikoskopie

Wird bei konstanter Frequenz ω_d mit einer konstanten Anregungsamplitude A_{exc} gemessen, verändern sich Phase ϕ_0 und Schwingungsamplitude A_0 durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche. Dieser Messmodus wird somit amplitudenmodulierte Rasterkraftmikroskopie (AM-AFM) genannt. Eine hervorragende Übersicht zu dieser Messmethode findet sich bei Garcia et al [60]. Der wichtigste Vertreter dieser Methode ist die Tapping-Mode-Rasterkraftmikroskopie (TM-AFM oder intermittent-contact-AFM) [61] Im Normalfall wird mit großen Amplituden bis zu 200 nm gearbeitet und die Verweildauer des Spitzenapex im repulsiven Kraftbereich beträgt in jedem Schwingungszyklus nur wenige Millisekunden. Dadurch wird die Schwingung stark gedämpft und die Amplitude verringert sich deutlich. Gleichzeitig wird die nichtelastische Deformation von Probe und Spitze minimiert (siehe hierzu auch Kapitel 2.2), weil Scherkräfte und snap-into-contact vermieden werden, da die Spitze nach kurzer Verweildauer im Bereich der repulsiven Kräfte immer wieder von der Probe weg beschleunigt wird. Dadurch ist die intrinsische Auflösung dieses Modus' im Prinzip sehr hoch.

Wird eine Änderung in einem schwingenden System induziert, z.B., indem sich die Kraft zwischen Spitze und Oberfläche ändert ($F_{\mathrm{ts}} \neq 0$), gibt es neben der stationären Lösung aus Gleichung 2.9 noch einen Einschwingterm $A_t\, e^{-t/\tau}$, dessen Größe mit der Zeit exponentiell abfällt. Somit kann die Bewegungsgleichung des Cantilevers durch eine zweiteilige Bewegungsgleichung beschrieben werden.

$$z(t) = A_t\, e^{-t/\tau} \cos(\omega_t\, t + \phi_t) + A_0^{'} \cos(\omega_d\, t + \phi_0^{'}) \tag{2.10}$$

Dieser Abklingterm beschreibt das Einschwingverhalten des Cantilevers. Nach einer Einschwingzeit τ ist die Einschwingamplitude A_t auf das e^{-1}-fache des Anfangswertes gefallen und die Schwingung wird dann vom zweiten Term dominiert. Dieser beschreibt die resultierende Schwingung im neuen Kräftegleichgewicht. Die Einschwingzeit τ hängt von den Eigenschaften des Cantilevers ab und berechnet sich durch $2Q/\omega_0$. In Gleichung 2.10 bezeichnen A_t, ω_t und ϕ_t die Schwingungseigenschaften des Abklingterms. Wie man sieht, ist die Einschwingzeit τ des Cantilevers im AM-Modus dann besonders klein, wenn der Gütefaktor Q gering ist. Dies reduziert jedoch die Sensitivität der Spitze, da der messbare Kraftgradient invers proportional zu Q ist [62].

$$\delta F_{\mathrm{min}} = \sqrt{\frac{27\, k\, k_B\, T\, B}{Q\, \omega_0}} \tag{2.11}$$

Der optimale Cantilever für Messungen im amplitudenmodulierten Modus würde also eine sehr kleine Federkonstante k bei sehr großem Gütefaktor Q und großer Resonanzfrequenz ω_0 haben und die Messung sollte bei sehr tiefen Temperaturen T und mit einer sehr geringen Bandbreite B durchgeführt werden. Die Bandbreite B ist reziprok zur Verweilzeit der Spitze über jedem Messpunkt t_{dwell} und hat somit die Einheit [Hz]. Die Verbesserung des Messergebnisses bei längerer Verweildauer, also kleinem B, ist intuitiv verständlich. Je mehr Schwingungszyklen der Cantilever über jedem Messpunkt ausführt, umso verlässlicher können die Schwingungsparameter für jeden Punkt ermittelt werden.

Frequenzmodulierte Rasterkraftmikroskopie

Besonders im UHV steigt die Güte eines Cantilevers stark an (von ca. 300 an Luft auf über 60000). Somit ist für Messungen im Nichtkontakt-Modus im UHV die Detektion der Amplitudenänderung keine praktikable Methode. Wie in Gleichung 2.10 gezeigt, muss der Cantilever an jedem neuen Messpunkt zuerst einschwingen. Betrachtet man die Schwingungsparameter eines typischen Cantilever für NC-AFM (Resonanzfrequenz $f_0 = 75$ kHz, Federkonstante $k = 2.7$ N/m, Güte $Q = 60000$), würde die Einschwingzeit τ demnach 1.6 Sekunden betragen. Für ein verlässliches Ergebnis müsste die Messung also extrem langsam durchgeführt werden, was für den Messalltag nicht praktikabel ist.

Aus diesem Grund hat sich für Messungen im UHV die Messung bei konstanter Amplitude durchgesetzt, wobei die Änderung der Resonanzfrequenz f_0 des Cantilevers bei Wechselwirkung mit dem Substrat die primäre Messgröße ist. Die *frequenzmodulierte Rasterkraftmikroskopie* FM-AFM wurde bereits 1991 von Albrecht et al. eingeführt [63].

In diesem Fall ist die Reaktionszeit des Systems nicht von der Güte des benutzten Cantilevers abhänging, da die Resonanzfrequenz im Gegensatz zur Amplitude sofort auf Änderungen der Oberflächen-Spitzen-Wechselwirkung reagiert. Dies wird auch dadurch deutlich, dass in Gleichung 2.10 der Abklingterm, der den Einschwingvorgang beschreibt, nicht von der aktuellen Schwingungsfrequenz f abhängt.

Bei der frequenzmodulierten Rasterkraftmikroskopie wird der Cantilever zu einer Schwingung bei seiner Eigenfrequenz f_0 (typischerweise 75 kHz) angeregt. Diese wird von den Materialeigenschaften und der Geometrie des Balkens bestimmt. Auch in diesem Fall besitzt die Schwingung des Cantilevers in großer Entfernung zur Oberfläche die bereits in Gleichung 2.8 beschriebenen harmonische Form:

$$m\ddot{z} + k_{\text{eff}}\, z + \frac{m\omega_0}{Q}\dot{z} = F_0 \cos(\omega_d\, t) \tag{2.12}$$

Eine Kraft F_{ts} zwischen Spitze und Oberfläche stört das harmonische Potential und die effektive Federkonstante des Cantilevers k_{eff} verändert sich im einfachsten Fall linear mit dem Gradienten der Kraft zwischen Oberfläche und Spitze $\partial \mathrm{F}_{\text{ts}}/\partial z$.

$$k'_{\text{eff}} = k_{\text{eff}} - \left[\frac{\partial \mathrm{F}_{\text{ts}}}{\partial z}\right]$$

Bei repulsiver Wechselwirkung wird k größer als k_{eff}, bei attraktiver Wechselwirkung kleiner. Albrecht et al. [63] leiteten für die idealisierte Modellsituation eine Abhängigkeit der Frequenzverstimmung oder Detuning Δf von der Kraft F_{ts} ab:

$$\Delta f(z) = f - f_0 = \frac{f_0}{2k}\frac{\partial \mathrm{F}_{\text{ts}}(z)}{\partial z}$$

Diese Gleichung gilt nur für sehr kleine Amplituden und $\Delta f \ll f_0$. Sie zeigt jedoch, dass für repulsive Wechselwirkungen die Resonanzfrequenz steigt, während sie für attraktive Wechselwirkungen kleiner wird. Man kann sich zur Verdeutlichung der Entstehung der Frequenzverstimmung vorstellen, dass die Spitze aufgrund attraktiver Wechselwirkungen länger am unteren Umkehrpunkt der Oszillation verweilt. Bleibt die Schwingungsamplitude konstant, braucht

der Cantilever entsprechend länger, um einen Schwingungszyklus zu vollenden, und die Resonanzfrequenz sinkt entsprechend. Umgekehrtes gilt für repulsive Wechselwirkungen zwischen Spitze und Oberfläche.

Für die Modellierung von Detuning-Abstandskurven wurden aufwendigere Modelle entwickelt, die die Realität besser beschreiben [55,64]. Sie sollen jedoch hier nicht näher diskutiert werden, da vor allem ein qualitatives Verständnis der Methode vermittelt werden soll.

Hohe Auflösung in NC-AFM-Messungen wird immer dann erreicht, wenn die Steigung des Verlaufs des Detunings Δf möglichst groß ist, da in diesem Fall aus kleinen Variationen des Abstands große, leicht messbare Änderungen von Δf resultieren (siehe Abschnitt 2.1 und Abbildung 2.10). Die physikalische Auflösungsgrenze des Detuningsignals Δf in Messungen mit NC-AFM wird durch das thermische Rauschen bestimmt, das den Cantilever zu einer unkontrollierbaren Schwingung anregt und somit die Spitze im Kraftgradienten der Oberfläche unkontrolliert bewegt wird. Das thermische Limit des Frequenzrauschens $\delta f_{\mathrm{thermal}}$ wurde durch Albrecht [63] theoretisch hergeleitet:

$$\delta f_{\mathrm{thermal}} = \sqrt{\frac{E_{\mathrm{therm}}}{E_{\mathrm{pot}}} \frac{B}{Q} \frac{f_0}{2\pi}} = \sqrt{\frac{k_B}{\pi} \frac{TB}{A^2} \frac{f_0}{kQ}} \tag{2.13}$$

Für die typischen Spitzen und Messparameter (Resonanzfrequenz $f_0 = 75$ kHz, Federkonstante $k = 2.7$ N/m, Güte $Q = 10000$, Amplitude $A = 20$ nm, Bandbreite des PLLs $B = 900$ Hz und Temperatur $T = 298$ K) liegt das thermische Limit bei 3 mHz. Experimentell werden typischerweise jedoch Werte zwischen 200 mHz und 1 Hz beobachtet.

Wenn die Wechselwirkung mit der Oberfläche nur schwach ist, wird das Potential der Schwingung des Cantilevers nur gering von der harmonischen Form abweichen und man kann das System über eine Störungsrechnung erster Ordnung beschreiben, wie von Giessibl vorgeschlagen [65]. Die nachfolgenden Experimente wurden mit großen Amplituden durchgeführt, welche deutlich größer sind als der *minimale Abstand zur Oberfläche*, d, der während eines Schwingungszyklus' erreicht wird. In diesem Fall lässt sich die Formel nach Giessibl [65] zu der unteren Gleichung vereinfachen und eine normalisierte Frequenzverstimmung γ definieren:

$$\gamma(z) = \frac{kA_0^{3/2}}{f_0} \Delta f(z) \tag{2.14}$$

Diese Größe hängt ausschließlich vom *mittleren Abstand* z zwischen Spitze und Probe ab. γ erlaubt somit den Vergleich von Experimenten, bei denen unterschiedliche Schwingungsamplituden A_0, Federkonstanten k und Resonanzfrequenzen f_0 verwendet werden, da die daraus resultierenden unterschiedlichen Δf-Werte ineinander umgerechnet werden können.

2.3.3 Elektronische Realisierung eines NC-AFMs

Wie im vorherigen Abschnitt bereits beschrieben, muss für die korrekte Messung der Frequenzverstimmung die Schwingung zwei Voraussetzungen erfüllen: Der Cantilever muss immer auf seiner aktuellen Resonanzfrequenz angeregt werden und die Anregung muss um 90° phasenverschoben zur eigentlichen Schwingung erfolgen, damit die Schwingungsamplitdue maximal wird. Aus diesem Grund enthält die Elektronik eines Nichtkontakt-Rasterkraftmikroskops drei Regelkreise, die in Abbildung 2.11 gezeigt sind. Zum Einstellen der Amplitude dient der Amplitudenregelkreis, die Frequenz wird idealerweise mit einem Phasenfolger (engl. *Phase-Locked-Loop* PLL) gemessen und danach muss der Abstand von der Spitze zur Oberfläche von der Abstandsregelung kontrolliert werden. Die einzelnen Teile der Regelelektronik werden im Folgenden näher beschrieben, um das Funktionsprinzip zu verdeutlichen.

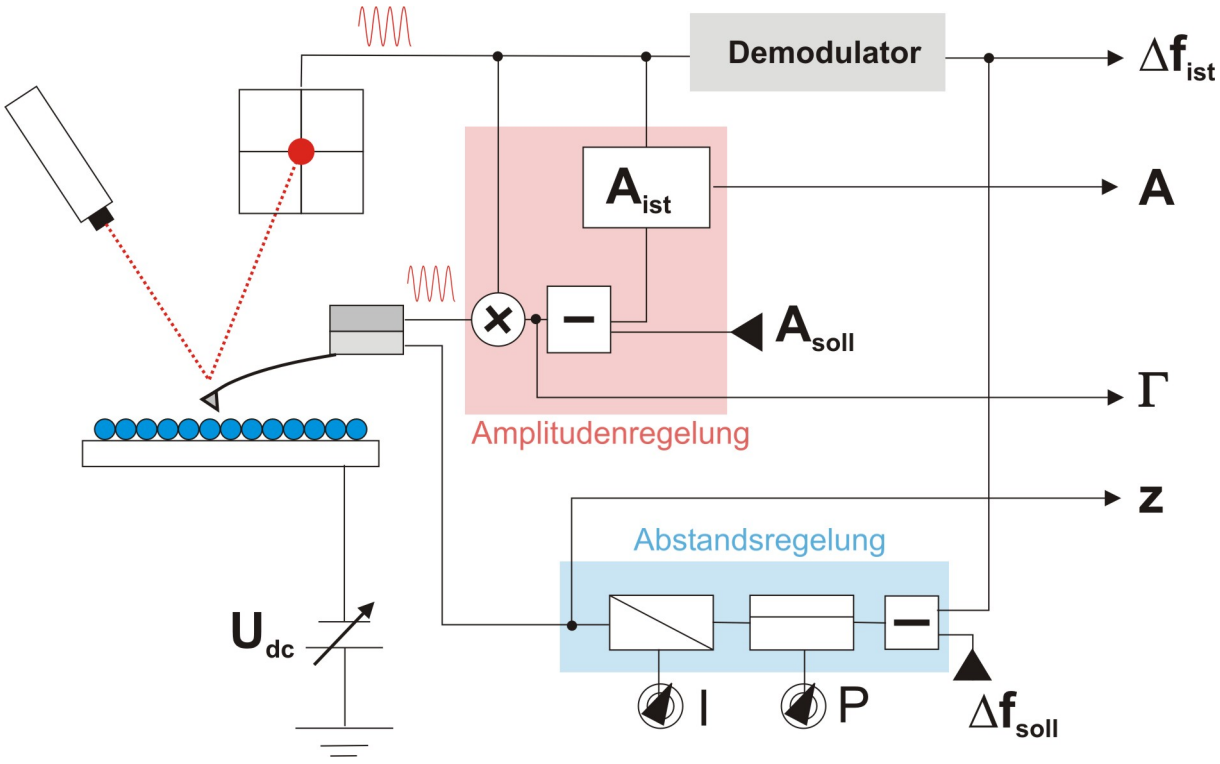


Abbildung 2.11: Prinzipskizze der elektronischen Schaltung eines dynamischen Rasterkraftmikroskops. Das von der Photodiode kommende Signal dient als Eingangssignal mehrerer Regelkreise. Der erste ist der **Demodulator** (grauer Kasten), der für die Frequenzmessung verantwortlich ist und das Detuning Δf ausgibt. Der zweite Regelkreis ist der **Amplitudenregelkreises** (rosa Kasten), der die Amplitude A stabil beim Sollwert A_{soll} hält. Die Energie Γ, die dafür aufgebracht werden muss, ist proportional zum Fehlersignal dieses Regelkreises. Deshalb wird das Fehlersignal meist verkürzt als Dämpfung oder Dissipation bezeichnet. Hinter den Demodulator ist in Reihe als letzter Regelkreis die **Abstandsregelung** (hellblauer Kasten) geschaltet, die dafür sorgt, dass die Spitze eine voreingestellte Verstimmung Δf_{soll} einhält. Das Stellsignal dieses Regelkreises ist die topographische Information z.

Schwingungsdetektion

Um die Schwingung des Cantilevers zu detektieren, wird häufig die Lichtzeigermethode verwendet. Andere Detektionssysteme sind zum Beispiel die Detektion mittels Interferometer [66] oder Piezoeffekt [67]. Als Lichtzeiger dient das Licht eines Lasers oder einer Photodiode, das mittels einer Glasfaser und einer Streulinse auf die Rückseite des Cantilevers gerichtet wird. Von dort aus wird ein Großteil des Lichts zur *Positionssensitven Photodiode* PSD reflektiert. Eine Skizze ist in Abbildung 2.12 gezeigt. Die PSD ist in vier Quadranten unterteilt. Sie wird so positioniert, dass in der Ruhestellung des Cantilevers alle Quadranten gleichmäßig ausgeleuchtet werden.

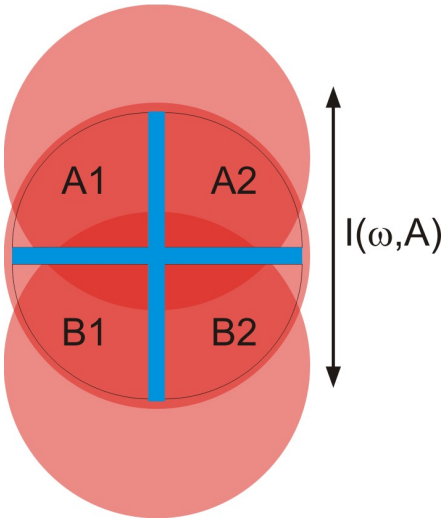


Abbildung 2.12: Funktionsprinzip einer *Positionssensitiven Photodiode* PSD für die Schwingungsdetektion. Die PSD ist in vier Quadranten unterteilt, welche von einem nicht photoaktiven Bereich (blaue Markierung) getrennt werden. Die Lichtintensität variiert abhänging von Schwingungsamplitude und Frequenz in den einzelnen Quadranten und generiert somit einen wechselnden Photostrom $I(\omega, A)$.

Das einfallende Licht überstreicht somit während einer Schwingungsperiode des Cantilevers unterschiedliche Bereiche der PSD, so dass mit der Resonanzfrequenz variierende Photoströme in den einzelnen Quadranten entstehen. Je größer die Schwingungsamplitude des Cantilevers ist, umso größer ist die Variation des Stroms, so dass aus dem PSD-Signal die Amplitude A und die gegenwärtige Schwingungsfrequenz f_i ermittelt werden können. Zuerst werden die von den Quadranten der Photodiode kommenden Signale A_1, A_2 und B_1, B_2 verstärkt. Durch Summation ergibt sich die Gesamtintensität I_{ges} auf der Photodiode. Werden die Signale, A, der beiden oberen Quadranten von den Signalen, B, der unteren Quadranten abgezogen, ergibt sich eine Wechselspannung. Deren Amplitude ist abhänging von der Größe des Laserspots auf der Photodiode, der Gesamtintensität I_{ges} und der Schwingungsamplitude A des Cantilevers. Da die Intensität des reflektierten Lichtes und auch die Spotgröße zu einem gewissen Grad vom benutzten Cantilever abhängig sind, muss zu Beginn eines NC-AFM-Experiments die reale Schwingungsamplitude des Cantilevers kalibriert werden. Dies geschieht durch die auf Seite 36 beschriebene Vorgehensweise.

Der Amplitudenregelkreis

Der Amplitudenregelkreis hat die Aufgabe, die Schwingungsamplitude des Cantilevers während des NC-AFM-Experiments konstant zu halten. Aufgrund von innerer und äußerer Reibung wird bei der Schwingung eines realen Systems permanent Energie dissipiert. Der Amplitudenregelkreis muss somit die Menge der dissipierten Energie messen und daraus das Dämpfungssignal Γ berechnen. Anschließend muss eine Anregungsspannung generiert werden, die ausreicht, den Cantilever bei der Ursprungsamplitude A_r zu halten. Teile dieses Regelkreises sind deshalb ein Gleichrichter, ein *Proportional-Regler* (P-Regler) oder *Proportional-Integral-Regler* (PI-Regler) und ein Multiplikator.

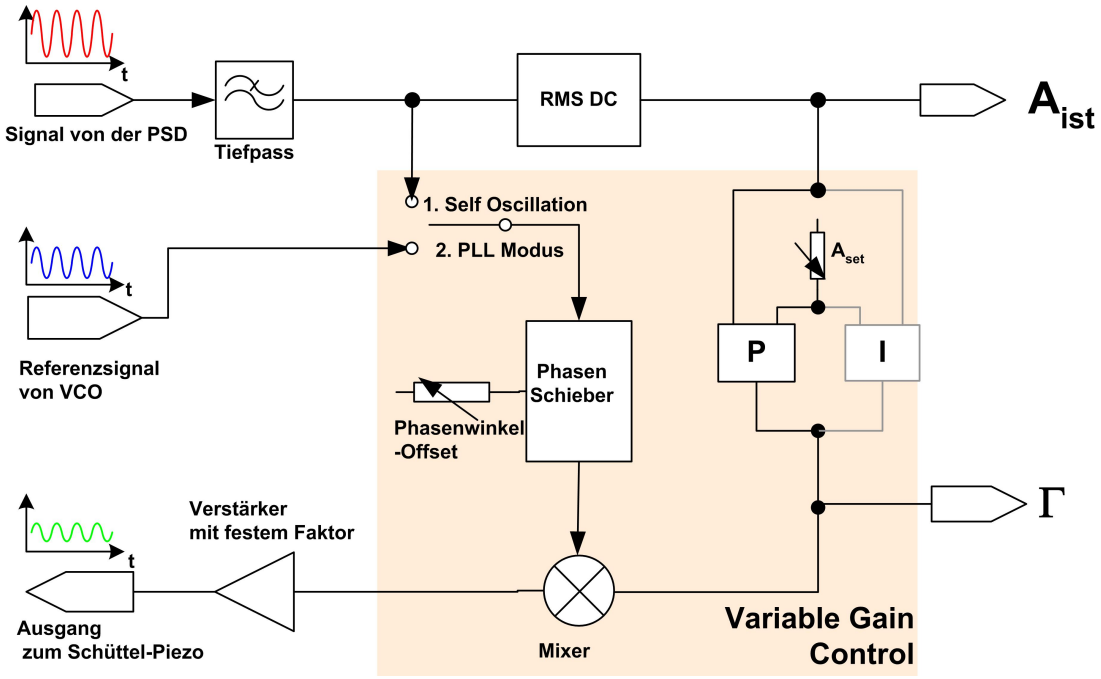


Abbildung 2.13: Prinzipieller Aufbau eines Amplitudenregelkreises. Der Regelkreis kann mit zwei Eingangssignalen betrieben werden. Entweder wird direkt das Schwingungssignal des Cantilevers genutzt. Dieser Modus heißt selbstanregend. Oder das Signal eines spannungsgeregelten Oszillators (VCO) vom Demodulator wird zur Anregung verwendet. Dieser Modus heißt deshalb auch PLL-Modus.

Von der Photodiode kommt eine harmonische Wechselspannung $u_i = A_i \sin(\omega_i t + \phi_i)$ Diese wird in einem RMS-DC-Umsetzer in eine Gleichspannung U_i konvertiert, deren Höhe von der Amplitude A_i des Eingangssignals abhängt. Dafür wird im Zeitintervall $t_2 - t_1$ die Amplitude $A_i = u_i^2$ integriert, um den Effektivwert zu erhalten.

$$U_i = \sqrt{\frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} \left[u_i\left(t\right)\right]^2 dt} \tag{2.15}$$

Im Falle einer harmonischen Sinusspannung vereinfacht sich dieser Ausdruck zu $U_i = A_i/\sqrt{2}$, wenn über eine ganze Periode integriert wird. Anschließend wird die gemessene RMS-Amplitude mit dem vorher vom Experimentator gesetzten Sollwert U_r mithilfe eines Komparators verglichen und das Fehlersignal in einem Proportionalglied oder Proportional-Integral-Glied verstärkt.

$$\Gamma(t) = K_p(U_i - U_r) + K_i \int_0^t (U_i - U_r)\, dt \tag{2.16}$$

Die Verstärkungsfaktoren des Proportionalgliedes K_p und des Integralgliedes K_i werden vom Experimentator gesetzt und bestimmen im Wesentlichen die Stabilität und Reaktionszeit der Amplitudenregelung. Das vom PI-Regler ausgegebene Signal Γ ist proportional zur Energiedissipation und somit ein direktes Maß für die in einem Zyklus verlorene Energie. Es wird deshalb als Dämpfung oder Dissipation bezeichnet. In diesem Signal sind die nichtkonservativen Wechselwirkungen zwischen Oberfläche und Spitze enthalten, die Informationen zur Dynamik und Chemie der Oberfläche geben (siehe hierzu auch Abschnitt 2.2).

Anschließend wird Γ in einem Multiplikator wieder mit einem Sinussignal gemischt, dessen Frequenz der aktuellen Schwingungsfrequenz des Cantilevers, f_i, entspricht. Somit wird über die Dämpfung Γ die Amplitude des Anregungssignals moduliert, welches an den Anregungspiezo des Rasterkraftmikroskopes ausgegeben wird. Das Mischsignal wird phasenverschoben, so dass anregende Schwingung und Eingangsschwingung einen konstanten Phasenwinkel von 90° haben und somit die Cantileverschwingung die maximale Amplitude besitzt. Abhängig davon, ob dieses Sinus-Signal vom *spannungsgeregelten Oszillator* (engl. *voltage controlled oscillator* VCO) des Demodulators kommt oder das Eingangssignal des Amplitudenregelkreises ist, spricht man vom *PLL-Modus* oder *self-oscillation-Modus*.

Der Demodulator

Demodulatoren werden für die Frequenzmessung aus dem Signal der PSD verwendet. Elektronisch lassen sich diese Baugruppen auf vielerlei Art realisieren. Gegenwärtig hat sich die Detektion durch PLL-Demodulatoren am weitesten verbreitet. Die hier gegebene Beschreibung der Funktionsweise eines *Phase Locked Loops* PLL folgt im Wesentlichen den Ausführungen von V.F. Kroupa [68].

PLLs können nicht nur über einen weiten Frequenzbereich angewandt werden, sondern auch bei extrem verrauschten Signalen Schwingungsfrequenzen verlässlich ermitteln [68]. Das Ausgangssignal des Demodulators ist die *Frequenzverstimmung* (engl. Detuning) Δf.

Befindet sich der Cantilever im dynamischen Gleichgewicht, so führt der Cantilever eine harmonische Schwingung der Form $z_i(t) = A_i \sin(\omega_i\, t + \phi_i)$ aus. Im Demodulator wird dieses Wechselspannungssignal zuerst mit einem Kosinus-Signal vom *spannungskontrollierten Oszillator* (engl. *Voltage Controlled Oscillator* VCO) multipliziert. Diese Baugruppe hat die Eigenschaft, dass sich abhängig von der Eingangsspannung ihre Resonanzfrequenz ω_c verschiebt. Im einfachsten Fall ändert sich die Kreisfrequenz des VCO direkt proportional zur Eingangsspannung: $\omega_r = \omega_c + g_v\, V(t)$, wobei g_v die Empfindlichkeit des VCO mit der Einheit Hz/V ist. Die

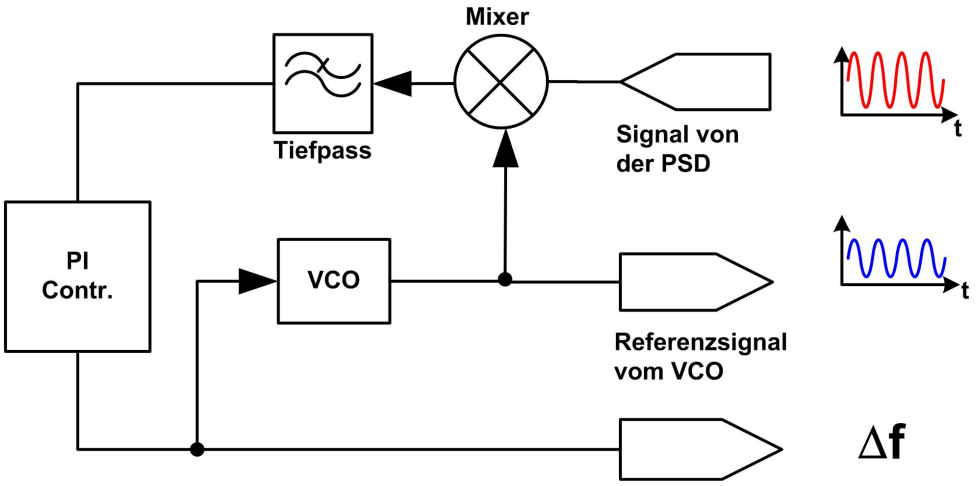


Abbildung 2.14: Prinzipieller Aufbau eines Phasenfolgers für die Messung der Resonanzfrequenz in NC-AFM Experimenten. Er besteht aus Mulitiplikator (Mixer) zur Multiplikation des Eingagnssignals mit dem Signal vom spannungskontrollierten Oszillator (VCO). Mit dem Tiefpaßfilter wird der hochfrequente Teil des Mischsignals entfernt und über einen Proportional-Integral-Regler an den VCO zurückgegeben. Das Ausgangssignal des Phasenfolgers ist ein Gleichspannungssignal, welches Proportional zur Phasendifferenz zwischen Eingangssignal und VCO ist.

vom VCO kommende Spannung hat eine harmonische Form und einen Phasenwinkel ϕ_r zur Eingangsspannung: $z_r(t) = A_r \cos(\omega_r t + \phi_r)$. Die Multiplikation der beiden harmonischen Schwingungen führt über ein Additionstheorem[1] zu zwei überlagerten Schwingungen mit neuen Frequenzen $\omega_i + \omega_r$ und $\omega_i - \omega_r$. Hierfür wird im einfachsten Fall ein Multiplikator mit fester Transferkonstante K_m in $[1/V]$ verwendet.

$$z_i(t) \cdot z_r(t) = \frac{1}{2} A_i A_r K_m [\sin\{(\omega_i + \omega_r)t + \phi_i + \phi_r\} + \sin\{(\omega_i - \omega_r)t + (\phi_i - \phi_r)\}]$$

Wenn die Eingangsfrequenz ω_i und Referenzfrequenz ω_r ungefähr gleich groß sind, liegen die beiden resultierenden Signale weit auseinander und das hochfrequente Signal wird leicht durch den nachgeschalteten *Tiefpassfilter* (siehe Abbildung 2.14) entfernt. So bleibt anschließend eine Wechselspannung $V(t)$ übrig.

$$V(t) = \frac{1}{2} K_m A_i A_r \sin\{(\omega_i - \omega_r)t + (\phi_i - \phi_r)\} \equiv K_d \sin\{\Delta\omega\, t + \Delta\phi\} \tag{2.17}$$

Die Konstante K_d ist die sogenannte Phasen-Detektions-Verstärkung (engl. *Phase detection gain* PD gain) und hat die Einheit $[V/rad]$.

Im einfachsten denkbaren Aufbau eines PLLs wird das resultierende Signal direkt in den VCO zurückgegeben. Bei PLLs höherer Ordnung, wie dem in den folgenden Experimenten benutzten, folgt anschließend noch ein Proportional-Integral-Regler, mit dem die Empfindlichkeit

[1] nämlich über den allgemeinen Ausdruck für die Multiplikation zweier Cosinusfunktionen:
$\cos(\alpha) \cdot \cos(\beta) = \frac{1}{2}[\cos(\alpha + \beta) + \cos(\alpha - \beta)]$

des VCOs reguliert werden kann. Er sorgt somit für die Stabilität des PLL-Regelkreises unter Messbedingungen. Für das Verständnis eines PLLs ist dieser Teil des Regelkreises jedoch nicht relevant, so dass in der Herleitung davon ausgegangen wird, $V(t)$ direkt in den VCO einzuspeisen.

Die Spannung $V(t)$ ändert die Frequenz des VCO zu:

$$\omega_r(t) = \omega_c + g_v K_d \sin\{(\omega_i - \omega_r)t + (\phi_i - \phi_r)\}$$

Bei großer Frequenz- und/oder Phasendifferenz ändert sich somit die Referenzfrequenz ω_r des VCO so, dass mit jedem Zyklus die Eingangsfrequenz ω_i und die Referenzfrequenz ω_r weiter angepasst werden, bis $\omega_r = \omega_i$ erreicht ist. In diesem Zustand ist der PLL dann auf die Eingangsfrequenz ω_i „gelockt“ und die Ausgangsspannung des PLL's ,u_m, folgt der Funktion $u_m \approx K_d \Delta\phi$. Mit $\omega_r = \omega_c + g_v V(t)$ kann somit bei langsamen Frequenzänderungen die Frequenzverstimmung Δf zur Resonanz- oder Zentralfrequenz ω_c des VCO gut gemessen werden, denn es gilt:

$$\Delta f = \Delta\omega/2\pi = (\omega_r - \omega_c)/2\pi$$

Das Δf-Signal wird anschließend noch mit einem Tiefpass gefiltert, um die Signalqualität weiter zu verbessern. Danach wird es die Abstandsregelung zur Ermittlung der Topographie der Oberfläche und den Computer als Messwert für ein Scanbild des Detuningsignals weitergeleitet. 5

Die Abstandsregelung

Im letzten Schritt der Mikroskopregelung folgt die Abstandsregelung. Der prinzipielle Aufbau einer Abstandsregelung für Rasterkraftexperimente ist in Abbildung 2.11 auf Seite 27 und in Abbildung 2.17 gezeigt. Die Abstandsregelung sorgt dafür, dass sich die Spitze in einem Bereich konstanten Detunings Δf über der Oberfläche befindet und liefert das *Topographiesignal* z. Zu diesem Zweck wird das vom Demodulator kommende Detuningsignal Δf in einem Komparator mit einem Solldetuning Δf_{soll} verglichen und ein Fehlersignal generiert. Anschließend wird dieses Fehlersignal in einen Proportionalregler (optional) und einen in Reihe geschalteten Integrator (immer vorhanden) eingespeist. Resultat dieser Regelung ist das Topographiesignal $z(t)$, welches als Stellsignal für die Piezos des Mikroskops dient (siehe Abbildung 4.4).

$$z(t) = K_p(\Delta f - \Delta f_{\text{soll}}) \cdot \frac{1}{K_i} \int_0^{\text{t}} (\Delta f - \Delta f_{\text{soll}})\, dt$$

K_p und K_i sind die Verstärkungsfaktoren des Proportional- bzw. Integralverstärkers, die durch den Experimentator gesetzt werden. Sie bestimmen die Regelgeschwindigkeit τ des Feedbacks, auf die im nächsten Abschnitt noch näher eingegangen wird.

Da $z(t)$ kein Hochspannungssignal ist, wie es für den Betrieb von Piezomotoren notwendig ist, wird es erst verstärkt und anschließend zum Piezo weitergeleitet. Je nach Vorzeichen der Spannung kommt es dort zu einer Kontraktion bzw. Expansion und der Abstand zwischen Spitze

und Oberfläche ändert sich so lange, bis $\Delta f = \Delta f_{\text{soll}}$ erreicht ist. Außerdem wird $z(t)$ vom Computer ausgelesen und bildet die *topographische Information*, die wichtige Erkenntnisse über die Geometrie der Oberfläche ermöglicht.

Aufgrund der stärkeren Änderung des Eingangssignals bei Messungen mit hohem Δf kann es insbesondere bei größeren Scangeschwindigkeiten zu Schwingungen und Instabilitäten in diesem Regelkreis kommen. Deshalb muss bei hochaufgelösten Messungen immer ein Kompromiss zwischen Regelgeschwindigkeit τ und Stabilität gefunden werden.

Messmodi im NC-AFM-Modus Wie bereits im letzten Kapitel dargestellt, wird der Abstand zwischen Probe und Spitze aktiv geregelt, um topographische Informationen über die Oberfläche zu erhalten. Folgt die Abstandsregelung der Oberfläche so schnell nach, dass nur wenig Signal im Detuning Δf zu sehen und der Hauptteil der Information über die Oberfläche im Topographiesignal z enthalten ist, spricht man von *constant-detuning*-Modus (siehe Abbildung 2.16). Besonders bei Messungen mit atomarer Auflösung hat es sich jedoch gezeigt, dass die Abstandsregelung Artefakte in den Messungen verursachen kann, weil sie aus Stabilitätsgründen mit sehr großen Zeitkonstanten τ (siehe auch den folgenden Abschnitt) betrieben werden muss. Solche Artefakte manifestieren sich im Allgemeinen als Ränder rechts und links der Struktur, abhängig von der Scanrichtung [69]. Solche Regelartefakte über einem Defekt in einer CaF_2 -Oberfläche sind in Abbildung 2.15 gezeigt. Wenn die Spitze in Wechselwirkung mit dem

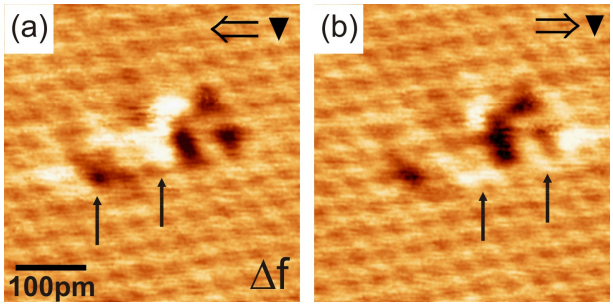


Abbildung 2.15: Regelartefakte über einem Defekt auf CaF_2. Gezeigt sind Detuningbilder für beide Scanrichtungen auf einem Bildausschnitt von 4.4×4.4 nm. Bei langsam eingestellter Abstandsregelung entstehen in den gemessenen Aufnahmen Regelartefakte (Pfeile) abhängig von der Scanrichtung (⇐), die als helle Strukturen jeweils hinter dem Defekt (in Scanrichtung gesehen) auftreten.

Defekt tritt, reduziert sich das Detuning Δf plötzlich und vom Computer wird dem Messwert eine dunkle Farbe zugeordnet. Die Abstandsregelung versucht diese Änderung zu kompensieren, indem sie die Spitze näher an die Oberfläche bringt. Während dieser Zeit bewegt sich die Spitze entlang der Oberfläche weiter und erreicht das defektfreie Substrat neben dem Defekt. Da sich inzwischen die Spitze jedoch näher an der Oberfläche befindet als vor Erreichen des Defekts, ist das Detuning Δf nun größer als das Solldetuning Δf_{soll} und erscheint somit als hellere Farbe im Scanbild.

Regelartefakte können die Analyse von NC-AFM-Daten extrem verkomplizieren. Deshalb wurde ein Teil der Experimente im sogenannten *constant-height-Modus*, also bei einer konstanten Höhe der Spitze über der Oberfläche ausgeführt, wie in Abbildung 2.16 skizziert ist.

Bei solchen Messungen wird die Abstandsregelung vollkommen abgeschaltet und das Detuning Δf enthält komplett die Information über die Kräfte zwischen Spitze und Oberfläche,

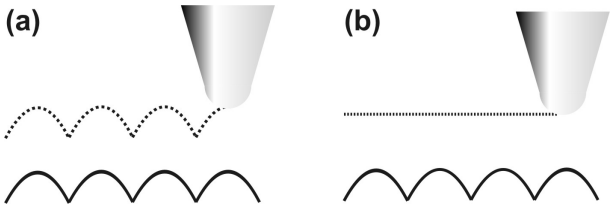


Abbildung 2.16: Die beiden wichtigsten Messmodi der dynamischen Rasterkraftmikroskopie. **(a)** Zeigt den constant detuning-Modus, **(b)** den constant-height-Modus. Die Hauptinformationen liegen in den beiden Modi in unterschiedlichen Kanälen.

während im Topographiesignal z keinerlei Information mehr enthalten ist, da nicht mehr geregelt wird. Dieser Modus stellt jedoch sehr hohe Anforderungen an die Stabilität des Mikroskops, da es andernfalls aufgrund von thermischer Drift und Piezocreep während des Experiments zur Zerstörung der Spitze und/oder Oberfläche kommen kann. Mit Piezocreep wird das langsame Einpegeln der Ausdehnung einer Piezokeramik in Reaktion auf eine Spannungsänderung bezeichnet. Der Piezo bewegt sich nach der Änderung noch einige Zeit in die Richtung, die durch die veränderte Stellspannung vorgegeben ist. Wird an die Piezos eine Spannung angelegt, die die Spitze näher an die Oberfläche führt, kann bei ausgeschalteter Abstandsregelung die Spitze in den repulsiven Kraftbereich hinein„kriechen“, so dass sie zerstört wird.

Diese Art der Messung ist dementsprechend nur auf sehr glatten Oberflächen sicher möglich, also idealerweise auf atomar flachen Terrassen. Außerdem müssen die Mikroskope wenig thermische Drift zeigen, wie z.B. Mikroskope des Besocke-Typs, der in Abschnitt 4.1 noch näher beschrieben wird, oder Tieftemperatur-Mikroskope [70].

Messung der Regelcharakteristiken der Abstandsregelung Ganz allgemein gilt, dass die Scangeschwindigkeit eines Rastermikroskops geringer sein muss als die Regelgeschwindigkeit des Abstandsregelkreises, um die verlässliche Messung und die Stabilität des Mikroskopes gewährleisten zu können. Während z.B. ein Rastertunnelmikroskop nur einen Regelkreis besitzt, nämlich die Abstandsregelung, wird beim NC-AFM ein zweiter Regelkreis für die Amplitude der Cantilever-Schwingung eingesetzt.

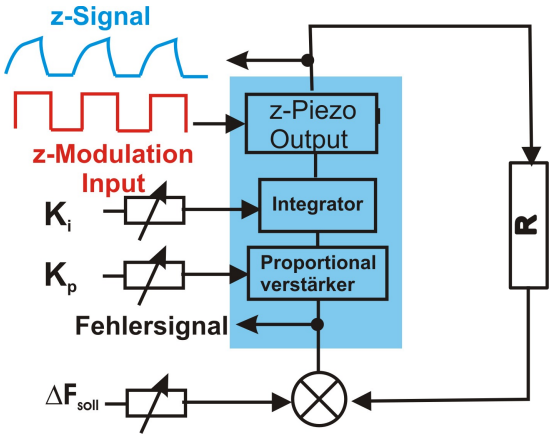


Abbildung 2.17: Versuchsaufbau zur Messung der Zeitkonstante des Abstandsregelkreises.

Dadurch verringert sich die maximal erreichbare Regelgeschwindigkeit drastisch. Als Faustregel gilt für die Regelgeschwindigkeiten der einzelnen Regelkreise $\tau_{\mathrm{PLL}} < \tau_{\mathrm{Ampl}} \ll \tau$. Wobei die Zeitkonstante τ_{Ampl} des Amplitudenfeedbacks in den hier vorgestellten Experimenten in der Größenordnung von 5 ms liegt. Zur Messung der Regelgeschwindigkeit τ dient der in Abbildung 2.17 gezeigte Aufbau. Mittels eines Funktionsgenerators wird das Topographiesignal z an der Regelelektronik mit einem Rechteckssignal moduliert.

Das resultierende Signal am Hochspannungsausgang des z-Piezos wird mit einem 50 MΩ-Widerstand abgeschwächt und wiederum als Eingangssignal für die Abstandsregelung verwendet. Der Komparator (⊗) bestimmt die Abweichung vom Sollsignal und gibt ein neues Fehlersignal aus. Dieses wird im P- und I-Regler verarbeitet und wieder an den Piezoausgang gegeben. So entsteht ein geschlossener Regelkreis. Das Topographiesignal z und das Eingangssignal zur Abstandsregelung Δf werden aufgezeichnet. Variiert man nun die Regelparameter des Proportionalreglers, K_p, und des Integralreglers, K_i, über den gesamten Einstellbereich, erhält man eine Schar von Messkurven. Mittels Fitten einer Exponentialfunktion der Form $z(t) = A\ \exp^{-t/\tau}$ lässt sich die Zeitkonstante τ des Regelkreises für jedes Paar K_p, K_i bestimmen. Diese sind in einer Übersicht in Abbildung 2.19 auf der folgenden Seite zusammengestellt.

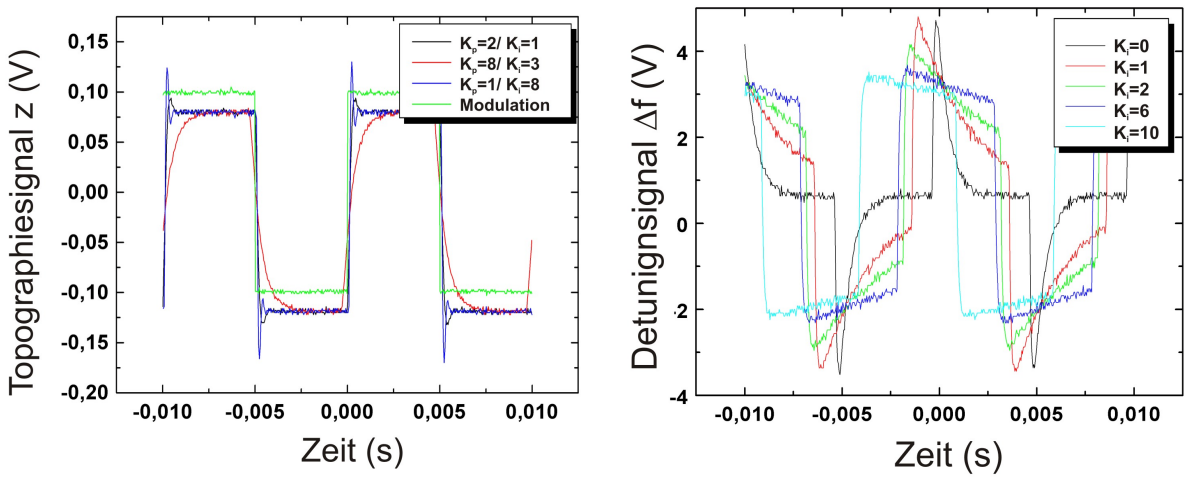


Abbildung 2.18: Bestimmung der Zeitkonstante der Abstandsregelung anhand der Reaktionen auf ein rechteckiges Modulationssignal. Bei schnellen Einstellungen des Regelkreises (linke Abbildung) folgt der Topographie-Feedback dem Modulationssignal (grüne Kurve), was dazu führen würde, dass sich die Spitze immer im gleichen relativen Abstand zur Oberfläche befände. Der Regelkreis operiert also im *constant-detuning-Modus*. Bei langsamen Einstellungen (rechte Abbildung) folgt die Abstandsregelung dem Modulationssignal (hier nicht eingezeichnet) kaum noch. Diese Einstellungen würden im realen Experiment einer Messung im *constant-height-Modus* entsprechen.

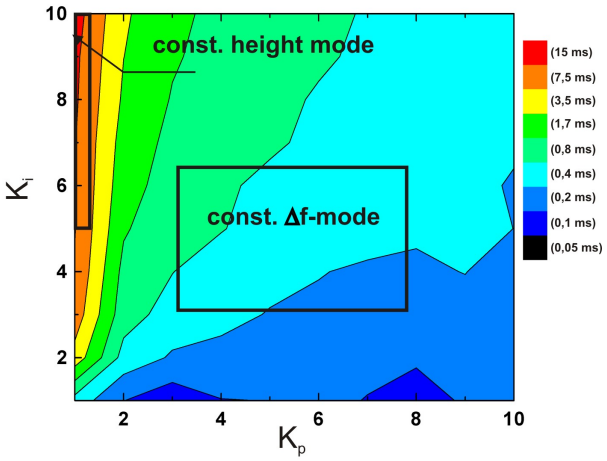


Abbildung 2.19: Matrix, welche die Zeitkonstanten der Abstandsregelung einer RHK SPM 100 Elektronik in Abhängigkeit der Regelparameter K_i und K_p auf einer logarithmischen Skala zeigt. Die Abstandsregelung arbeitet umso schneller, je kleiner K_i und je größer K_p wird.

Amplitudenkalibrierung Um verschiedene AFM-Messungen miteinander vergleichen zu können, müssen die Schwingungsparamter Amplitude A, Federkonstante k, Resonanzfrequenz f_0 und Detuning Δf bekannt sein. Die Federkonstante k eines Cantilevers lässt sich über seine geometrischen Abmessungen berechnen. f_0 und Δf werden automatisch im Experiment bestimmt. Die Amplitude eines Cantilevers kann jedoch für die gleiche Anregungsspannung sehr stark variieren, z. B. durch einen unterschiedlich guten Kraftschluss zum Modulationspiezo (siehe Abbildung 4.2), der den Cantilever zum Schwingen anregt. Deshalb muss für jede einzelne Spitze die Amplitude jeweils vor der eigentlichen Messung bestimmt werden.

Wie bereits häufiger erwähnt, verläuft die Kraft-Abstandskurve $F(z))$ (siehe Abbildung 2.2) nicht überall gleich steil. Neben dem Bereich der starken attraktiven Wechselwirkung existiert in größerer Entfernung von der Oberfläche noch ein Bereich schwacher attraktiver Wechselwirkungen. Dort bleibt die Kraft über einem verhältnismäßig großen Bereich praktisch konstant.

Schwingt der Cantilever, variiert die Position des von ihm reflektierten Laserspots auf der PSD. Dies führt zu einem Wechselspannungssignal, das in eine reale Amplitude (in nm) umgerechnet werden muss. Dazu lässt man den Cantilever mit einem sehr kleinen Detuning (typischerweise 1-3 Hz) und aktivierter Abstandsregelung an der Oberfläche schwingen und notiert die Stellspannung des z-Piezos. Im nächsten Schritt reduziert man die Amplitude A um einen beliebigen, nicht zu kleinen Betrag ΔA (in V) und beobachtet die Änderung der Stellspannung $z(t)$ am z-Piezo. Da seine Sensitivität (Längenausdehnung pro angelegtem Volt) bekannt ist oder sich aus Eichmessungen an bekannten Substraten bestimmen lässt, kann aus der Veränderung der Stellspannung $z(t)$ die Distanz berechnet werden, die der z-Piezo expandieren musste, um das Detuning Δf konstant zu halten. Diese Distanz entspricht der Reduktion der Amplitude ΔA.

2.4 Faltungseffekte

Ein ideales Rastersondenmikroskop besäße eine Spitze, die jeden Punkt auf der Oberfläche unabhängig von der Form der Oberfläche gleich gut messen kann. In realen Experimenten ist dies aber nicht der Fall. Aufgrund der räumlichen Ausdehnung der realen Spitze (mit Spitzenradius R, und dem Öffnungswinkel der Makrospitze γ), wirken bei Strukturen, deren Winkel und Längen ungefähr die gleiche Größenordnung wie die Spitze haben, gleich mehrere Teile der Spitze abbildend (siehe Abschnitt 2 und Abbildung 2.21). Dieses Phänomen ist aus der Mathematik als Faltung oder Konvolution bekannt. Ganz allgemein lässt sich die Faltung einer die Spitze beschreibenden, reellen Funktion $t(x)$ mit einer die Oberfläche beschreibenden, reellen Funktion $s(x)$ folgendermaßen formulieren:

$$(s*t)(x) = \int_D t(x) \cdot s^{-1}(x-\chi)\, d\chi \tag{2.18}$$

Die Variable x ist die Ortskoordinate entlang der Scanrichtung. Dabei ist $s^{-1}(x-\chi)$ die Umkehrfunktion der Spitze. χ ist ein Shift-Faktor, der von der Ausdehnung der Spitze abhängig ist. Das Ergebnis der Faltung ist ein gleitender Durchschnitt zwischen der Funktion der Spitze $t(x)$ und der Oberfläche $s(x)$ im Intervall D.

Die beobachteten Messwerte sind folglich nicht mehr allein von der Oberfläche abhängig. Auch die Struktur der Spitze und die Art der Wechselwirkung zwischen Substrat und Spitze sind ausschlaggebend.

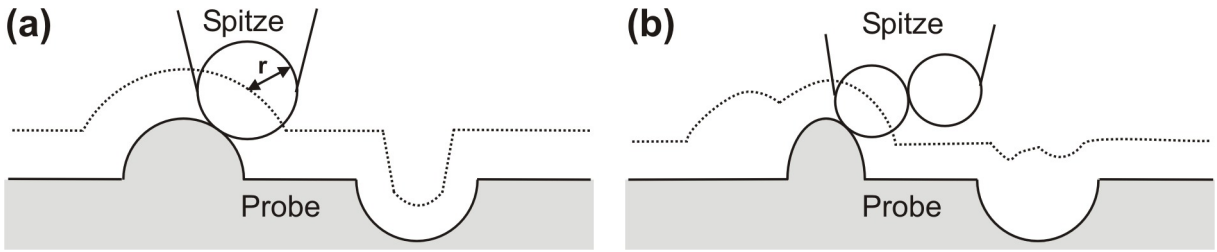


Abbildung 2.20: Die Bildung von künstlichen Informationen in AFM-Bildern aufgrund der Faltung von Oberfläche und Spitze. Strukturen in derselben Größenordnung des Radius **r** der Spitze werden somit nicht mehr wirklichkeitsgetreu wiedergegeben. **(a)** Bei einer Einfach-Spitze werden hervorstehende Strukturen verbreitert und Einbuchtungen schmaler dargestellt als in Wirklichkeit. **(b)** Bei einer Mehrfachspitze wird zusätzlich jede Struktur mehrmals abgebildet, so dass nicht nur Ausmaße, sondern auch die Form der Strukturen im AFM-Bild nicht mehr originalgetreu wiedergegeben werden.

Dies wird besonders deutlich bei der Untersuchung extrem steiler Strukturen auf der Oberfläche, wie der in Abbildung 2.21 gezeigten Stufenkante. Diese wird nicht als glatte Struktur mit atomarer Breite abgebildet, sondern als verbreiterte, unregelmäßige Linie. Das so entstandene AFM-Bild ist also eine invertierte Abbildung der Spitze. Die Breite der Stufe spiegelt den Öffnungswinkel γ der Makrospitze wider, aber auch die Struktur der Nanospitze. Schematisch ist der Faltungsprozess in Abbildung 2.20 auf Seite 37 dargestellt.

Eine Möglichkeit, Informationen über die Struktur der Spitze zu gewinnen, ist die Verwendung von Oberflächen mit bekannter Struktur, wie z.B. Eichgitter mit quadratischen, mehrere Nanometer hohen und breiten Strukturen, die mit nanolithographischen Verfahren [71] erzeugt werden können.

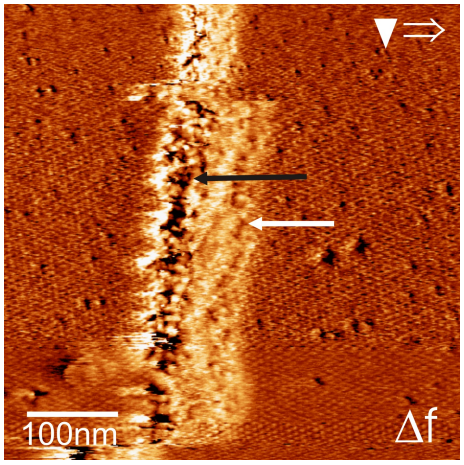


Abbildung 2.21: Artefaktbildung in AFM-Messungen. Gezeigt ist das Verstimmungsbild eines atomar aufgelösten Scans über eine Stufenkante von CaF_2 . Da die Abstandsregelung sehr langsam eingestellt war, bildete sich ein richtungsabhängiges Messartefakt (weißer Pfeil) auf der rechten Seite der Stufe entlang der schnellen Scanrichtung (⇒). Zusätzlich erscheint die Stufe aufgrund der Faltung mit der Spitze verbreitert (schwarzer Pfeil).

Im Wesentlichen gibt es zwei Ansätze, um die Form einer AFM-Spitze experimentell zu bestimmen, je nachdem ob die Form der Strukturen, die mit der Spitze falten, bekannt sind oder nicht. Ist die Form bekannt, kann ihr Einfluss auf das resultierende Bild herausgerechnet werden [72, 73].
Um die Form der Spitze zu analysieren, wurden bereits verschiedene Möglichkeiten vorgeschlagen, zum Beispiel auf Basis von Biomolekülen [74], auf Strontiumtitanatoberflächen [75] oder mithilfe von sphärischen Goldpartikeln [76]. Alle diese Methoden beruhen jedoch auf der Annahme, dass sowohl Probe als auch Spitze durch die Messung der Faltung nicht verändert werden, was aber nur auf mesoskopischer Skala der Fall ist. In NC-AFM-Experimenten werden Änderungen der Spitzenzusammensetzung selbst ohne Zusammenstöße mit der Oberfläche häufig beobachtet, weil die Spitze auf atomarer Skala ein dynamisches System darstellt [77] (siehe auch Abschnitt 2.2). Mit diesen Methoden kann die Form der Spitze bis auf einen Nanometer genau rekonstruiert werden [78].

Der Nachteil dieser Methode ist klar: Die Kalibrierungsstandards müssten für präzise Messungen sehr häufig genutzt werden, im Extremfall nach jedem Kontakt der Spitze mit der Oberfläche, was sehr zeitraubend ist. Mathematische Modelle zur Entfaltung der Spitzen und Oberflächeneffekte gehen außerdem meist davon aus, dass die Spitze halbkugelförmig, parabolisch oder konisch ist. In diesem Fall kann durch die Vermessung einfacher Oberflächenstrukturen wie Stufen, isolierten Goldclustern oder Korrugationsmustern der Oberfläche auf den Radius und Öffnungswinkel der Spitze geschlossen werden [79].

Mit der zweiten Methode, der *blinden Rekonstruktion*, kann die maximale Spitzengröße bestimmt werden, selbst wenn die Strukturen der Oberfläche vorher nicht bekannt sind. Für die blinde Rekonstruktion eines AFM-Bildes sucht man die kleinsten singulären Strukturen auf einem Scanbild heraus. Die Spitze könnte schmaler, jedoch in keinem Fall breiter als diese Strukturen sein, da sie anderenfalls durch die Faltung vergrößert dargestellt würden. Gibt es nun in einem Bild viele Einzelstrukturen unterschiedlicher Größe und Orientierung, können die Abbildungen jeweils korreliert werden. Die Korellation gibt die Spitzengeometrie wieder [80]

und man erhält bei der Untersuchung von genügend unabhängigen Einzelstrukturen ein Modell der Spitze. Ein Review dieser Methode wurde von Villarubia et al. zusammengestellt [81].

Bei Messungen auf atomarer Skala können Faltungseffekte die Abbildung massiv beeinträchtigen. Eine sorgfältige Analyse der Messungen ist notwendig, um Faltungen entsprechend zu extrahieren. Insbesondere bei der Vermessung von nichtperiodischen Strukturen, wie Punktdefekten auf Fluorid-Oberflächen, dominieren Faltungseffekte nicht nur die Abbildung der Defekte, sondern auch die Form ihrer Manipulationspfade (siehe auch Seite 97).

3 Nanoskalige Manipulation von Oberflächen

Mit der Möglichkeit, Oberflächen im Nanometerbereich untersuchen zu können, gab es neben der Verbesserung der Abbildungsqualität eine stürmische Entwicklung hinsichtlich der nanoskaligen Manipulation von Oberflächen. Unter der Manipulation versteht man alle Prozesse, die zur kontrollierten Veränderung der Oberfläche führen, entsprechend ist die Nanomanipulation eine gezielte Strukturierung der Oberfläche im Nanometerbereich.

Damit können Produkte hergestellt werden, die weniger Ressourcen verbrauchen, weil Material und Energie in Herstellung und Betrieb verringert werden. Es ist jedoch auch möglich, Oberflächen mit völlig neuen Eigenschaften zu schaffen. Ein prominentes Beispiel der Veränderung einer Eigenschaft auf Nanometerskala ist die Beschichtung von Oberflächen, um Superhydrophobizität, den Lotuseffekt, zu erreichen [82].

Nanomanipulation wird nach Feynman [83] häufig in den „Top-down“ und „Bottom-up“ Ansatz unterschieden. Im ersten Fall werden bestehende Bauteile wie integrierte Schaltkreise immer weiter miniaturisiert. Dies hat den Vorteil, dass auf bewährte Konstruktionsprinzipien zurückgegriffen werden kann. Es hat sich jedoch gezeigt, dass mit dem Erreichen der Nanometer-Skala die Eigenschaften der Bauteile zunehmend von Quanteneffekten dominiert werden [84], so dass dieser Ansatz nicht bis zu wirklichen Nanostrukturen aus einzelnen Atomen bzw. Molekülen verfolgt werden kann.

Der geradezu klassische Top-downProzess ist die Herstellung von integrierten Schaltkreisen mittels lithographischer Verfahren, wie sie für die Strukturierung von Siliziumwafern in der Prozessorherstellung verwendet werden. Hochauflösende Lithographieverfahren zur Erzeugung nanoskaliger Strukturen sind z.B. die Elektronen- [85], die Röntgenstrahl- [86] und die Rastersonden-Lithographie [87].

Zu den Top-down-Prozessen gehört ebenfalls die Manipulation, die auf der Wechselwirkung eines Teilchenstrahls mit einer Oberfläche beruht. So können z.B. durch die Anwendung von fokussierten Ionenstrahlen (*Focused Ion Beam* FIB) extrem präzise Schnitte an Oberflächen durchgeführt werden [88]. Weiterhin lassen sich durch Partikelstrahlen Fremdatome oder Moleküle in eine Oberfläche einpflanzen und somit die Reaktivität oder mechanischen Eigenschaften ändern [89].

Im Gegensatz zu den Top-down-Manipulationen stehen der „Bottom-up“-Ansatz. Hierbei erfolgt der Aufbau von Nanostrukturen oder Makrostrukturen ausgehend von kleineren Einheiten wie einzelnen Atomen und Molekülen. Diesem Prinzip folgt seit Jahrhunderten bereits die Chemie mit der Synthese neuer Verbindungen [90, 91] aus bekannten Molekülen. Um mit diesem Ansatz hinreichend große Mengen der Struktur erzeugen zu können, ist eine Parallelisierung der Manipulation notwendig. Hierzu können z.B. Selbstorganisationsmechanismen [92–94] und Templateprozesse [14] ausgenutzt werden.

In die Kategorie Bottom-up-Ansatz fällt die Abscheidung aus der Gasphase [95]. Findet eine Reaktion von gasförmigen Vorläuferprodukten (*Precursors*) zur eigentlichen Schicht erst auf

der Oberfläche statt, spricht man von der chemischen Gasphasenabscheidung (*Chemical Vapor Deposition* CVD). Sie hat große Bedeutung z.B. in der Beschichtung von Wafern und in der Herstellung von Kohlenstoff-Nanoröhren [96].

Auch die galvanische Abscheidung von dünnen Schichten [97] und das *Spin Coating* [98] gehören zur Bottom-up-Fabrikation. Unter *Spin Coating* ist das Aufbringen eines dünnen Films auf eine schnell rotierende Scheibe zu verstehen. Hierfür wird zumeist das aufzubringende Material gelöst und auf das rotierende Substrat aufgetropft. Der Tropfen läuft aufgrund seiner eigenen Trägheit breit und das Lösungsmittel verdampft, so dass sehr dünne Filme entstehen [99].

Daneben gibt es die Möglichkeit, dünne Schichten aus Flüssigkeiten aufzubringen, insbesondere Filme vom Langmuir-Blodgett-Typ [100], die als erstes bereits im Jahr 1938 in der Erzeugung entspiegelter Glasoberflächen Anwendung fanden [101]. Diese Klasse von dünnen Schichten lässt sich der Gruppe der selbstorganisierenden Monolagen (*Self Assembled Monolayers* SAMs) zuordnen, von denen vor allem Thiol-basierte Systeme sehr gut untersucht sind [102]. Thiole sind organische Verbindungen mit einer funktionellen Gruppe aus Schwefel und Wasserstoff (-SH), die besonders gut an Metalloberflächen aus Gold, Kupfer und anderen edlen Metallen binden [103].

Beide Ansätze können auch kombiniert werden. So kann eine nanostrukturierte Lochmaske (Top-down) verwendet werden, um durch Abschatten und Bedampfen mit einem Molekülstrahl die Oberfläche zu manipulieren [104, 105].

Da die Diskussion der Vielzahl der Methoden den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde, sei auf die ausführliche Einführung in die Nanomanipulation durch Köhler und Fritzsche [106] verwiesen in der weitergehende Informationen über das hier Gesagte hinaus zusammengetragen wurden.

3.0.1 Manipulation mit Rastersondenmethoden

Manipulation mit Kontaktrasterkraftmikroskopie Einen sehr direkten, mechanischen Ansatz verfolgt die Manipulation mit Rastersondenmikroskopen. So wurden auf Basis der Kontakt-Rasterkraftmikroskopie bereits eine Vielzahl Manipulationen vorgestellt. Postma et al. nutzten die Spitze im Kontaktmodus, um Kohlenstoff-Nanoröhren zu biegen, zu verschieben oder zu brechen und somit Strukturen auf der Oberfläche zu erzeugen [107]. In einer älteren Arbeit von Junno et al. wurden Galliumarsenidpartikel von durchschnittlich 30 nm Durchmesser auf einem Galliumarsenidsubstrat mit Kontakt-Rasterkraftmikroskopie zu Reihen auf der Oberfläche angeordnet [108]. Nanoröhren aus anderen Substanzen wie α-Cyclodextrin wurden mit dieser Methode ebenfalls bereits auf Oberflächen positioniert [109]. Kontakt-Rasterkraftmikroskopie wurde auch genutzt, um mittels einer geheizten Spitze einen Polymerfilm zu strukturieren [110]. Durch Anlegen einer Spannung zwischen AFM-Spitze und Oberfläche konnte mit dem AFM eine Modifikation von Adsorbaten durch elektrische Felder erreicht werden, jedoch ohne Beschränkung auf leitende Substrate [111]. Eine Übersicht und Bewertung dieser Techniken findet sich bei Tseng et al. [71].

Die *Dip-Pen-Lithographie* ist das erste auf der Kontakt-Rasterkraftmikroskopie beruhen-

de, kommerzielle Manipulationsverfahren. Für diesen Prozess wird die Spitze eines AFM-Cantilevers in eine reaktive Flüssigkeit getaucht und diese durch die Bewegung der Spitze im Kontaktmodus auf die Oberfläche analog zur Tinte an einer Feder aufgebracht [112].

Manipulation mit dem Rastertunnelmikroskop Besonders extreme Ausprägung findet der Bottom-up-Ansatz sicherlich in der Manipulation von einzelnen Atomen und Molekülen, wofür sowohl STM als auch vereinzelt NC-AFM bereits erfolgreich eingesetzt wird. Ergebnisse von Einzelmolekülmanipulationen stehen im Mittelpunkt des folgenden Abschnitts.

Neben den im Anschluss vorgestellten Experimenten zum Aufbau von Strukturen aus Atomen und Molekülen fällt unter Manipulation auch das Induzieren von Reaktionen einzelner Moleküle auf Metalloberflächen. So wurde mit STM z.B. die lokale Oxidation oder Polymerisation von dünnen Schichten auf Metallsubstraten induziert [113], gezielt Material von der Spitze auf der Oberfläche deponiert [114] oder der Dünnfilm lokal durch Feldemission thermisch zersetzt [115]. Ho et al. erzeugten Eisencarbonylkomplexe auf Silber(110)-Oberflächen aus dort adsorbierten CO-Molekülen und Eisenatomen [116]. Auch die gezielte Oxidation von CO zu CO_2, die Dissoziation von molekularem Sauerstoff auf Platin(111) oder die STM-induzierte Bildung von Schwefelwasserstoff bei 9 K auf Kupfer(001)-Oberflächen wurde von ihnen vorgestellt [117]. Die Bildung von Biphenyl auf einer Kupfer(111)-Oberfläche aus zwei Phenyliodidmolekülen berichteten Hla et al. [118–120].

Manipulationen mit dem STM können durch eine Reihe von Parametern beeinflusst werden: durch das elektrische Feld zwischen Spitze und Adsorbat, den Tunnelstrom, die Kraft zwischen Spitze und Oberfläche, die Scanrichtung und die Scangeschwindigkeit [121].

Bereits 1990 stellte Eigler eine künstlich erzeugte Nanostruktur, nämlich das IBM Logo, aus Xenonatomen auf Nickel(100) vor [122] und 1991 zeigten Stroscio und Eigler die ersten künstlich erzeugten Strukturen aus Kohlenmonoxidmolekülen auf einer Platin(111)-Oberfläche [123]. Diese Strukturen sind jedoch nur bei tiefen Temperaturen stabil (unter 5 K), da das Adsorbat andernfalls desorbieren würde.

Um die vielen unterschiedlichen Experimente zu klassifizieren, hat sich zum einen die Unterscheidung in laterale und vertikale Manipulation bewährt, zum anderen eine Unterscheidung nach dem Manipulationsmechanismus [124].

Der Begriff der vertikalen Manipulation steht für Vorgänge, bei denen Atome, Moleküle oder Ionen von der Oberfläche auf die Spitze übertragen werden. Im Modellfall kann ein Teilchen an einer bestimmten Stelle der Oberfläche aufgenommen, mit der Spitze zu einem anderen Ort der Oberfläche transportiert und dort wieder auf der Oberfläche deponiert werden. Beispielsweise wurden mit dieser Methode Kohlenmonoxidmoleküle von einer Kupfer(111)-Oberfläche auf eine STM-Spitze aus Wolfram und wieder zurück transportiert [114].

Dem gegenüber steht die laterale Manipulation. Sie bezeichnet alle Experimente, bei denen eine Positionsänderung von Adsorbaten oder Substratatomen *auf* der Oberfläche stattfindet, wobei das manipulierte Teilchen nie den Kontakt zur Oberfläche verliert [125]. Der Manipulationsprozess wird immer durch die Kräfte zwischen Spitze und Adsorbat bestimmt. Auch wenn im STM-Experiment meist der Tunnelstrom von primärem Interesse ist, so darf man nicht vergessen, dass auch eine STM-Spitze Kräfte auf die Oberfläche und die dort evtl. vorhandenen Adsorbate ausübt. Besonders deutlich wird dies in Experimenten, die simultan Detuning Δf und Tunnelstrom I einer leitfähigen AFM-Spitze aufzeichnen [126]. Somit wirken auch im STM-Experiment vergleichbare Kräfte in der Manipulation von Adsorbaten, die jedoch nur indirekt über den Abstand zwischen Spitze und Probe kontrolliert werden können. Dieser Abstand wird

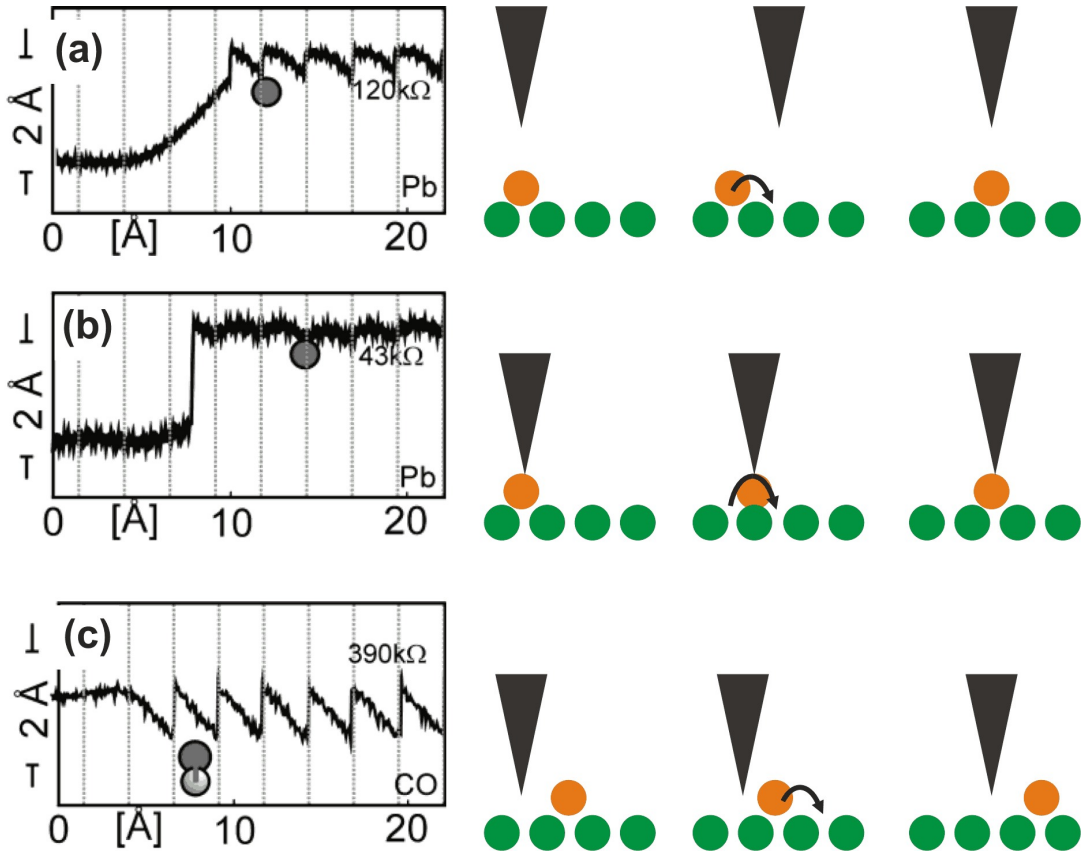


Abbildung 3.1: Die verschiedenen Arten der lateralen Manipulation in STM-Experimenten. Die Manipulationskurven in (a), (b), und (c) sind aus der Arbeit von Meyer et al. [124] entnommen. Daneben sind Prinzipskizzen des Manipulationsprozesses gezeigt. Dabei wird die STM-Spitze extrem verkleinert im Vergleich zu Substrat und Adsorbat dargestellt, um die Übersichtlichkeit zu verbessern. **(a)** Zeigt das Manipulationsprofil für Blei im Pulling-Modus auf Cu(211) bei 40 K. Deutlich ist die Sägezahnstruktur des Profils zu erkennen, die der Periodizität des Substrats folgt. **(b)** Zeigt das Profil für Blei im Sliding-Modus auf dem gleichen Substrat. Dieser Modus tritt auf, wenn die attraktive Wechselwirkung so stark ist, dass das Adsorbat (CO) sofort der Bewegung der Spitze entlang der Oberfläche folgt. Im vorliegenden Fall erfolgt der Übergang vom Pulling zum Sliding durch die Verringerung des Abstandes zwischen Spitze und Adsorbat. **(c)** Verdeutlicht eine Manipulation im Pushing Modus bei Auftreten einer Kontrastinversion über dem Adsorbat. Das heißt, dass CO-Moleküle im STM-Bild als Vertiefung der Oberfläche erscheinen, weil der Tunnelstrom durch das Adsorbat geringer ist als durch das umliegende Substrat. Es treten repulsive Wechselwirkungen zwischen Spitze und Oberfläche auf. Das Adsorbat wird von der Spitze vor sich her geschoben. Aufgrund der Kontrastinversion ist die Form der Kurve jedoch identisch mit dem in (a) gezeigten Fall.

wiederum aus dem Tunnelstrom abgeleitet [120]. Dies gilt jedoch nicht für alle Manipulationsprozesse. Befindet sich das Adsorbat nicht direkt unter der Spitze, sondern davor, wie es zum Beispiel bei repulsiver Wechselwirkung vorkommt, kann die Größe der Kraft nicht mehr zum Tunnelstrom in direkte Beziehung gesetzt werden, da ein direktes Tunneln durch das Adsorbat nicht mehr stattfindet. Bei der lateralen Manipulation mit dem STM wird die Spitze in einem konstanten Abstand, also bei konstantem Tunnelstrom I, über die Oberfläche geführt. Abhängig von der Art des Adsorbats werden drei Manipulationsmodi (*Pulling*, *Pushing* und *Sliding*) unterschieden, deren Tunnelstrom im Verlauf der Manipulation jeweils in charakteristischer Weise variiert (siehe Abbildung 3.1).

Im *Pulling-Modus* bewirkt eine attraktive Kraft zwischen Spitze und Adsorbat die Manipulation. Das Adsorbat bleibt zuerst stationär, während die Spitze über das Adsorbat hinweg geführt wird. Der Tunnelstrom sinkt während dieses Prozesses ab, weil sich das Adsorbat nicht mehr direkt unter der Spitze befindet und sich deshalb der Abstand zwischen Adsorbat und Spitze vergrößert. Wenn eine Grenzkraft zwischen Spitze und Adsorbat erreicht ist, wird aufgrund der langreichweitigen attraktiven Wechselwirkung das Adsorbat jedoch von der Spitze mitgezogen. Der Tunnelstrom steigt sofort an, weil erneut ein Tunneln durch das Adsorbat stattfindet. Dies führt zu einer Sägezahnform, wie in Abbildung 3.1 (a) gezeigt ist. Insbesondere metallische Adsorbate werden immer nach diesem Mechanismus manipuliert [124], da zwischen STM-Spitze und Metallen immer eine attraktive Wechselwirkung wirkt.

Wenn die attraktive Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Spitze sehr groß ist, bewegt sich das Adsorbat sofort mit der Spitze mit. In diesem *Sliding-Modus* genannten Mechanismus (siehe Abbildung 3.1 (b)) tritt deshalb keine Sägezahnform des Tunnelstromsignals auf, weil der Abstand zwischen Spitze und Adsorbat immer konstant bleibt. Durch das Adsorbat in der Tunnel-Lücke steigt der Tunnelstrom an und zeigt die Korrugation des Substrates, über welches das Adsorbat manipuliert wird. Häufig gibt es einen Übergang zwischen Pulling- und Sliding-Modus, wenn der durchschnittliche Abstand zwischen STM-Spitze und Substrat reduziert wird, da oft die attraktive Wechselwirkung mit sinkendem Abstand stärker wird.

Der dritte Modus, *Pushing-Modus* genannt, wird in STM-Experimenten nur bei der Manipulation von nichtmetallischen Adsorbaten, z.B. organischen Molekülen beobachtet [124]. Dabei verursachen repulsive Wechselwirkungen zwischen Spitze und Adsorbat die Manipulation. Nähert sich die STM-Spitze dem Adsorbat, steigt der Tunnelstrom an. Wird die repulsive Wechselwirkung so groß, dass das Adsorbat die Diffusionsbarriere überqueren kann, bewegt es sich von der Spitze weg und der Tunnelstrom sinkt schlagartig ab. Somit würde unter der Voraussetzung, dass keine Kontrastinversion vorliegt, die Pushing-Kurve genau spiegelverkehrt zur Pulling-Kurve aussehen. Wie das Beispiel von CO auf Cu(211) in Abbildung 3.1 (c) zeigt, sehen die Kurven im Falle einer Kontrastinversion über dem Adsorbat gleich aus, so dass die Zuordnung des Manipulationsmodus' immer unter Berücksichtigung des Kontrastes über dem Adsorbat erfolgen muss. Bei tiefen Temperaturen wurden einzelne Cu–TBPP-Moleküle (Cu-tetra[3,5-di-tert-butylphenyl]porphyrin TBPP ist ein Porphyrin-Komplex) auf Kupfer(111)-Oberflächen nicht nur lateral manipuliert, sondern auch durch die Verwendung unterschiedlicher Tunnelströme in ihrer Konformation verändert [127, 128].

Laterale Manipulation mit dem Tunnelmikroskop wird meist bei tiefen Temperaturen durchgeführt, da die Wechselwirkung von Adsorbat und Oberfläche so schwach ist, dass es bei höheren

Temperaturen zur Desorption kommt. Es gibt deshalb nur wenige Experimente in der Literatur, bei der die Manipulation von einzelnen Atomen oder Molekülen mit dem STM bei Raumtemperatur ausgeführt wurde [129].

Neben der lateralen Manipulationen auf Basis einzelner Sprünge existieren auch andere Manipulationsmechanismen. Diese werden vor allem bei größeren, komplexen Molekülen beobachtet. So werden bei der Manipulation von Fullerenen auf Silizium(100)-Oberflächen gleichzeitig Bindungen zwischen Spitze und Fulleren bzw. Oberfläche gebildet und gebrochen, so dass eine Rollbewegung unter dem Einfluss der Spitze auftritt. Dabei handelt es sich um eine komplexe Kombination aus repulsiven und attraktiven Wechselwirkungen [130, 131]. so dass sehr komplexe Manipulationsprofile entstehen. Weitere Information zur Manipulation mit STM findet man bei Hla et al. [121].

Manipulation mit Nichtkontaktrasterkraftmikroskopie Manipulationen mit NC-AFM stehen erst am Anfang ihrer Erforschung. Entsprechend wenig Literatur ist bisher zu diesem Thema vorhanden. Die bisher veröffentlichten Ergebnisse sollen in diesem Abschnitt vorgestellt werden. Pizzagalli und Baratoff [132] simulierten die Manipulation eines einzelnen Silberatoms auf einer Silizium(001)-Oberfläche. Sie zeigten, dass bei AFM und STM-Manipulationen dieselben grundlegendenen Mechanismen wirken, so dass ähnliche Signaturen entlang des Manipulationspfades für beide Methoden zu erwarten sind. Somit kann die Richtung des Sägezahnprofils entlang des Manipulationspfades sowohl im AFM als auch im STM-Experiment genutzt werden, um den Mechanismus (Sliding, Pushing, Pulling) zu klassifizieren. Durch eine Simulation von Manipulationen mit verschiedenen Spitzengeometrien konnten sie zeigen, dass die Kontrollierbarkeit und das Einsetzen der Manipulation stark von der Geometrie der Nanospitze abhängig ist.

Mit der Manipulation auf Isolatoren beschäftigte sich die Gruppe von A. Shluger auf theoretischer Basis. Sie untersuchten die Manipulation eines einzelnen Calciumions in einer Magnesiumoxid(100)-Oberfläche [133] durch einen Ionentausch-Mechanismus. In Abwesenheit der Spitze hat dieser Prozess eine Energiebarriere von 7.6 eV.

Im Pushing Modus, also durch die repulsive Wechselwirkung, ist die laterale Manipulation theoretisch möglich. Jedoch konnte gezeigt werden, dass nicht das Calciumion direkt manipuliert, sondern ein benachbartes Magnesiumion in die Oberfläche gedrückt wird. Dadurch lässt sich die Barriere für den simultanen Platzwechsel von Mg und Ca um bis zu 4 eV auf 3.6 eV absenken. Diese Barriere ist jedoch noch immer zu groß, um eine Manipulation im realen Experiment erwarten zu können.

Auch die Manipulation einer Sauerstoff-Fehlstelle in einer Mg(001)-Oberfläche wurde theoretisch untersucht [133–135]. Die Barriere für die Diffusion dieser Vakanz auf der MgO(001)-Oberfläche beträgt ca. 1.3 eV. Damit wäre sie bei Raumtemperatur praktisch nicht mobil. Bei Annäherung an die Vakanz mit einer magnesiumterminierten MgO-Spitze reduziert sich die Barriere, bis sie in einer bestimmten Höhe über ihr sogar völlig verschwindet. Die Manipulation kann somit als eine spitzeninduzierte Diffusion betrachtet werden.

Die zu erwartenden Signale wurden mit einem virtuellen AFM [136] simuliert. Ein virtuelles

AFM ist ein Satz von gekoppelten Differentialgleichungen, mit dem das Verhalten einer realen Elektronik bei Auftreten von definierten Wechselwirkungen zwischen Spitze und Oberfläche beschrieben werden kann. Aus diesen Untersuchungen folgt, dass die mit einer erfolgreichen Manipulation einer Vakanz auf MgO(001) verbundenen Signale stark temperaturabhängig sind.

Bei tiefen Temperaturen muss die Barriere stärker gesenkt werden, da die manipulierten Atome weniger thermische Energie zum Überschreiten der Barriere zu Verfügung haben. Dies erreicht man durch Verringerung des Spitzen-Substrat-Abstandes. Dies wurde ebenfalls durch die Untersuchungen am virtuellen AFM bestätigt. Gleichzeitig wird die Kontrollierbarkeit der Manipulation größer, was dadurch gezeigt wurde, dass nur in einem kleinen Intervall von Spitze-Substrat-Abständen Manipulation in der Simulation beobachtet wird.

Wenn die Manipulation einer Vakanz im Pulling-Modus stattfindet, wird Energie aus der Oszillation der Spitze entnommen, um eine permanente Änderung der Geometrie der Oberfläche zu induzieren. Bei tiefen Temperaturen ist deshalb ein deutlicher Kontrast im Dissipationssignal Γ und im Detuning Δf vorhergesagt worden. Eine Manipulation bei Raumtemperatur führt in der Simulation hingegen in beiden Kanälen nur zu sehr schwachen Kontrasten, da die Energie für die Positionsänderung zu größerem Anteil dem Wärmebad der Oberfläche entnommen wird [135].

Obwohl mit theoretischen Methoden die Manipulation mit NC-AFM bereits intensiv untersucht wurde, gibt es nur wenige Beispiele gezielter Manipulation im Experiment. Auf Halbleitern wurden einige beeindruckende Ergebnisse in der Gruppe von Seizo Morita erzielt. 2005 stellte die Gruppe eine Arbeit auf Germanium(111)-c(2×8) vor, in der einzelne Zinn-Adatome in der Oberfläche, die dort als Dotierung eingebracht waren, lateral bei Raumtemperatur auf der Oberfläche manipuliert wurden [3, 4]. Ad-atome sind Zinnatome, die über den Hauptteil der Atome der Oberfläche hinausragen. Sie sind relativ schwach an das Substrat gebunden, so dass durch die Anwendung attraktiver Wechselwirkungen ein konzertierter Platzwechsel zwischen Zinn- und Germanium-Adatomen stattfindet. Dieser Prozess kann auf der Zeitskala des NC-AFMs jedoch nicht weiter aufgelöst werden. Laut vorgeschlagenem Modell wird die Manipulation über die Reduktion der Diffusionsbarriere um mindestens 30 % von 1.1 eV auf 0.7 eV ermöglicht. Die Manipulationsrate und -richtung hängen dabei von der Scanrichtung und von der Stärke der attraktiven Wechselwirkung, also dem vertikalen Abstand zwischen Spitze und Adsorbat, ab.

Auf diesen Oberflächen ist zudem die vertikale Manipulation von einzelnen Ad-atomen bei tiefen Temperaturen von 78 K berichtet worden [137]. Für die Extraktion wird die oszillierende Spitze bei ausgeschalteter Abstandsregelung langsam an die Oberfläche herangefahren. Während dieses Vorgangs wirken zunehmend repulsive Wechselwirkungen. Da dieser Prozess sehr langsam und kontrolliert durchgeführt wird, wird er als *Soft Nanoindentation* bezeichnet. Kommt es nun zur Aufnahme oder Abgabe eines Atoms von der Spitze auf das Substrat, ändert sich das Detuning schlagartig. In diesem Augenblick wird die Annäherung an die Oberfläche beendet. Mit diesem Ansatz können gezielt Muster aus Defekten in die Silizium-Oberfläche geschrieben werden. Auf Silizium(111)-7×7 wurden gezielt Defekte in der Oberfläche durch vertikale Manipulation erzeugt und geheilt. Dazu nutzten Kawai et al. die attraktive Wechselwirkung zwischen einer sauberen Siliziumspitze mit den Adatomen der 7×7-Rekonstruktion, die aufgrund der Überlappung von Molekülorbitalen auftritt [138]. Auch die laterale Manipu-

lation von Adatomen wurde beobachtet, wenn die Spitze so nah über der Oberfläche gescannt wurde, dass zwischen Spitze und Oberfläche repulsive Wechselwirkungen auftraten. In diesem Fall konnte der gezielte Platzwechsel von einem Defekt in der Oberfläche mit einem Silizium-Adatom induziert werden. Wie schon in den Experimenten auf Germanium war die eigentliche Manipulation von einem Sprung gekennzeichnet, der zu einem halbkreisförmigen Kontrast über dem Atom führt. Das Atom wird zur Hälfte abgebildet, bis die repulsive Wechselwirkung ausreicht, um den Sprung zu induzieren. Dieser Sprung ist durch eine Unstetigkeit in der Scanlinie entlang der schnellen Scanrichtung gekennzeichnet.

Die Manipulation auf Halbleitern ist recht gut kontrollierbar, da die Kräfte zwischen Spitze und Oberfläche gerichtet sind. Dies ist bei der Manipulation auf Isolatoren häufig nicht der Fall. Die Manipulation von Ionen in der Oberfläche in Analogie zu den oben genannten Untersuchungen auf Halbleitern ist bisher noch nicht beobachtet worden. Aufgrund der starken Abstoßung zwischen gleich geladenen Ionen beträgt die Barriere für einen Platzwechsel analog zum Experiment auf Ge(111)-c(2×8) [3, 4] auf CaF_2(111) -Oberflächen ca. 2 eV [139]. Die Kraft, die somit zur Manipulation aufgebracht werden müsste, ist so groß, dass eher die Spitze zerstört wird, als dass ein Ion der Oberfläche bewegt wird.

Auf Isolatoren ist demnach die Anwesenheit von Oberflächendefekten eine wesentliche Voraussetzung für die kontrollierte Manipulation von Ionen. Bisher existieren neben den im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnissen nur sehr wenige Berichte über Manipulationsprozesse. Auf KBr(100) wurde die Manipulation einer Vakanz in der Oberfläche beobachtet, jedoch ohne die Reproduzierbarkeit und Kontrollierbarkeit des Prozesses zu demonstrieren, wie sie auf CaF_2 erreicht wurde [140]. Die Vakanz wurde über *Soft Nanoindentation* erzeugt, also den gezielten Kontakt zwischen Spitze und Oberfläche. Die Vakanz zeigt sich als Vertiefung in der Oberfläche. Im Manipulationsprozess zeigt sich wieder ein halbkreisförmiger Kontrast über dem Defekt. Die Profile entlang des Manipulationspfades zeigen das typische Sägezahnmuster, das bereits in STM Experimenten beobachtet wurde. Analog zu den dort gewonnenen Erkenntnissen schlossen die Autoren auf eine Manipulation über attraktive Wechselwirkungen zwischen Atomen der Oberfläche und der Spitze. Der Manipulationspfad folgt dabei den Hochsymmetrierichtungen der KBr(100)-Oberfläche. Die zwei beobachteten Orientierungen des Manipulationspfades schließen entsprechend einen Winkel von 90° ein.

All diese Arbeiten zeigen, unter welchen speziellen Voraussetzungen die Manipulation mit dem Rasterkraftmikroskop überhaupt möglich ist: Die Diffusionsbarriere des Adsorbates muss so groß sein, dass unter der im Experiment herrschenden Temperatur keine unkontrollierbare Bewegung des Adsorbats stattfindet. Gleichzeitig muss durch die Wechselwirkung mit der Spitze die Barriere soweit abgesenkt werden können, dass der Platzwechsel auf der Oberfläche trotzdem stattfinden kann.

4 Die UHV-Anlage

Die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurden im Ultrahochvakuum (UHV), also bei Drücken $p < 10^{-5}$ Pa, durchgeführt. Die verwendete Anlage besteht aus drei Teilen: Schleuse, Präparationskammer und Mikroskopkammer. Ein Foto der Anlage zeigt Abbildung 4.1.

Der erste Teil, die ausheizbare Schleuse, ermöglicht den schnellen Proben- und Spitzenwechsel. Über einen Transferarm können gleichzeitig ein Probenhalter (siehe Abbildung 4.6) und ein Cantilevertransferhalter (siehe Abbildung 4.7) eingeschleust werden, wobei das Vakuum in den beiden anderen Teilen der Anlage erhalten bleibt. Die Schleuse wird durch eine Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter Öldrehschieberpumpe gepumpt. Der zweite Teil, die Präparationskammer, bietet Platz für eine Vielzahl von analytischen und präparativen Apparaturen. Sie ist in drei Ebenen aufgeteilt. In der mittleren Ebene findet der Probenhalter- bzw. Cantileverhaltertransfer von der Schleuse zum Manipulator statt. Der Manipulator ist das Herzstück der Präparationskammer. Sein Kopf (siehe Abbildung 4.2 auf Seite 53) ist mit flüssigem Stickstoff kühlbar, so dass Proben bei tiefen Temperaturen präpariert werden können. Hierzu zählt vor allem die Bedampfung mit organischen Verbindungen, wie z.B. Perylendiimiden oder auch Propellanen, und anderen UHV-tauglichen Aromaten. Weiterhin ist es im Manipulator möglich, die Proben durch Elektronenstoß- oder Direktstromheizung auf hohe Temperaturen zu erhitzen und somit eine große Bandbreite von Proben für die Untersuchung mit NC-AFM zugänglich zu machen.

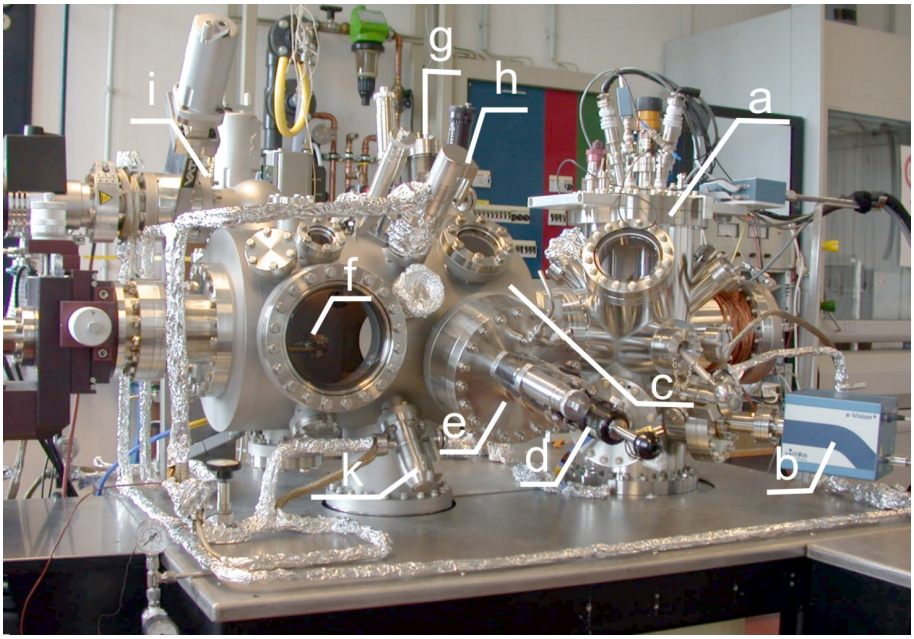


Abbildung 4.1: Die wichtigsten Komponenten der Kammer: **(a)** Mikroskopkammer mit Besocke-Scankopf, Wirbelstromdämpfung, Durchflusskryostat und **(b)** Massenspektrometer. **(c)** Präparationskammer mit **(d)** Molekülverdampfer, **(e)** Kühlschild, **(f)** kühl- und heizbarem Manipulator, **(g)** Quarzkristallmikrowaage, **(h)** Ionensputterkanone und **(k)** Feindosierventil für Gasdosierungsexperimente. **(i)** Schleuse für schnellen Proben- und Spitzenaustausch.

Der Manipulatorkopf sitzt am beweglichen Manipulatorarm. Dieser kann in Längsrichtung um bis zu 2 m sowie in vertikaler Richtung um $\pm$ 2.54 cm ausgelenkt und um $\pm 270^\circ$ gedreht werden. Damit ist sichergestellt, dass der Kopf samt Proben- oder Cantileverhalter bequem vor allen vorhandenen Geräten positioniert werden kann.

In der oberen Ebene ist eine Sputterkanone angebracht. Außerdem befindet sich dort ein Anschluss zur Turbomolekularpumpe der Schleuse und eine Quarzkristallmikrowaage (QCM). In der unteren Ebene befinden sich zudem eine Gaszuleitung für die Dosierung mit Reinstgasen (z.B. Wasserdampf H_2O, Kohlenmonoxid CO oder Sauerstoff O_2) über ein Feindosierventil und ein Molekülverdampfer samt stickstoffgekühltem Kühlschild. Das Vakuum in der Präparationskammer (Basisdruck ca. $1 \cdot 10^{-8}$ Pa) wird mittels einer Ionengetterpumpe und einer Titansublimationspumpe TSP aufrecht erhalten, welche sich ebenfalls in der unteren Ebene der Kammer befinden. Nach der Präparation erfolgt der Transport der Proben/Cantilever aus der Präparationskammer in die Mikroskopkammer. Sie enthält ein kommerzielles Rasterkraftmikroskop (VT-AFM-750, RHK Technology, Troy) [141]. Dieses Mikroskop besteht aus einer Messbühne mit Wirbelstromdämpfung, einem Durchflusskryostaten und dem eigentlichen Scankopf. Die Wirbelstromdämpfung dient der Schwingungsentkopplung des Scankopfs vom restlichen Teil der UHV-Anlage während des Messbetriebs. Ein weiteres Dämpfungselement sind die drei druckluftgeregelten Schwingungsdämpfer (Air Legs), auf denen die gesamte Anlage aufgebaut ist. Sie sind für die Unterdrückung von tieffrequenten, akustischen Störungen, z.B. durch Gebäudeschwingungen, zuständig. Der Durchflusskryostat kann sowohl mit flüssigem Helium bzw. Stickstoff betrieben werden und ermöglicht eine Kühlung der Proben auf ca. 20 K bzw. 78 K, so dass Experimente in einem Temperaturbereich von 20-500 K möglich sind.

Präparations- und Mikroskopkammer sind durch ein Ventil getrennt, so dass durch eine Ionengetterpumpe ein Basisdruck von ca. $1 \cdot 10^{-8}$ Pa in der Mikroskopkammer erhalten bleibt, während Proben in der Präparationskammer vorbereitet werden.

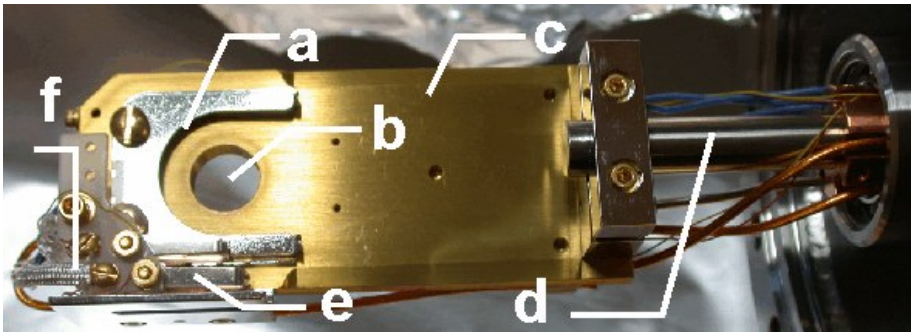


Abbildung 4.2: Manipulatorkopf für den Transfer und die Präparation von Proben in der Präparationskammer. **a** die Probenaufnahme, **b** die Aussparung für die Heizung durch Elektronenbeschuss, **c** Platz für die Probenübergabe von der Schleuse zum Mikroskop. **d** Verbindung zum beweglichen Teil des Manipulators, **e** Thermofühlerzuleitung und **f** Stromzuführung für die Direktstromheizung.

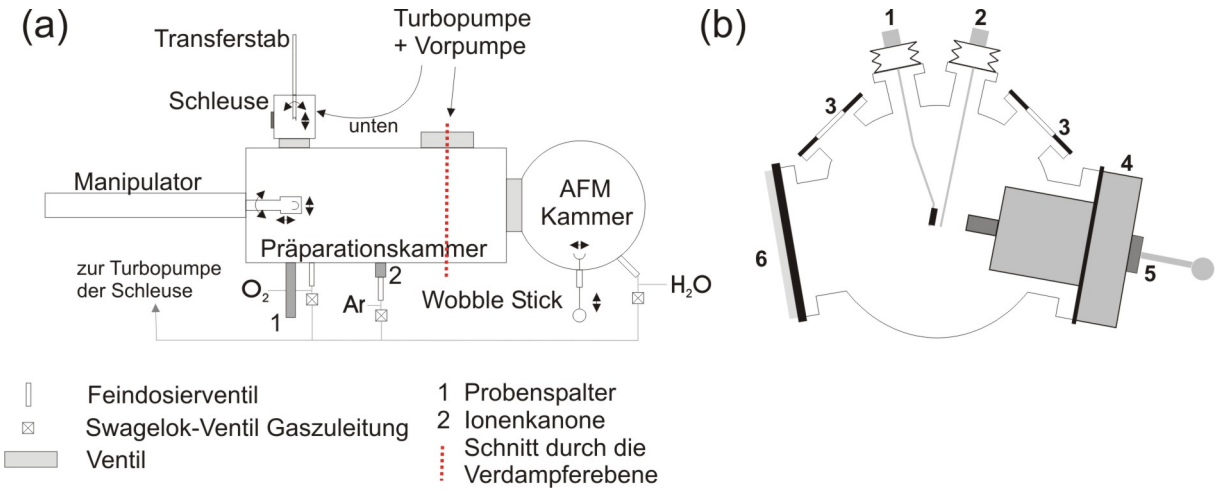


Abbildung 4.3: Schematischer Aufbau der UHV-Anlage. **(a)** Das Gesamtsystem von oben. Ein Schnitt durch die Präparationskammer entlang der roten, gestrichelten Linie ist in (b) gezeigt. Die in **(b)** gezeigten Komponenten sind: **1** Quarzkristallmikrowaage an z-Manipulator befestigt, **2** Lochblende (4×2 mm) an einem weiteren z-Manipulator, **3** Sichtfenster, **4** Distanzflansch mit Kühlschild in dem **5** der Verdampfer untergebracht ist und **6** Verbindung zur Turbomolekularpumpe.

4.1 Der Messkopf

Der Messkopf ist im Besockedesign, auch Beetle-Typ genannt, ausgeführt [142, 143]. Grundmerkmal dieser Klasse von Scannern ist der Aufbau aus drei symmetrisch um den Mittelpunkt verteilten Röhrenpiezos und einem in der Mitte befindlichen Stapelpiezo, wie in Abbildung 4.4 gezeigt.

Ein Röhrenpiezo ist eine hohle Röhre, deren innere Elektrode geerdet ist, und auf deren Außenseite 4 Elektroden in gleichem Abstand voneinander kreisförmig angeordnet sind (siehe Abbildung 4.4 (E)). Beschaltet man alle äußeren Elektroden mit derselben Spannung, ändert sich die Länge der Röhre und damit der Abstand des Messkopfs zur Probenoberfläche (z-Offset). Bei unterschiedlichen Spannungen kommt es zu einer Verbiegung der Röhre, so dass die Position des Messkopfes in der Probenebene geändert wird (x,y-Offset). Falls als Spannung ein Dreieckssignal angelegt wird, scannt der Kopf über die Probe. Bei Beschaltung mit einem Sägezahnsignal kann der Messkopf entlang der z-Richtung bewegt werden (engl. intertial drive). Ein

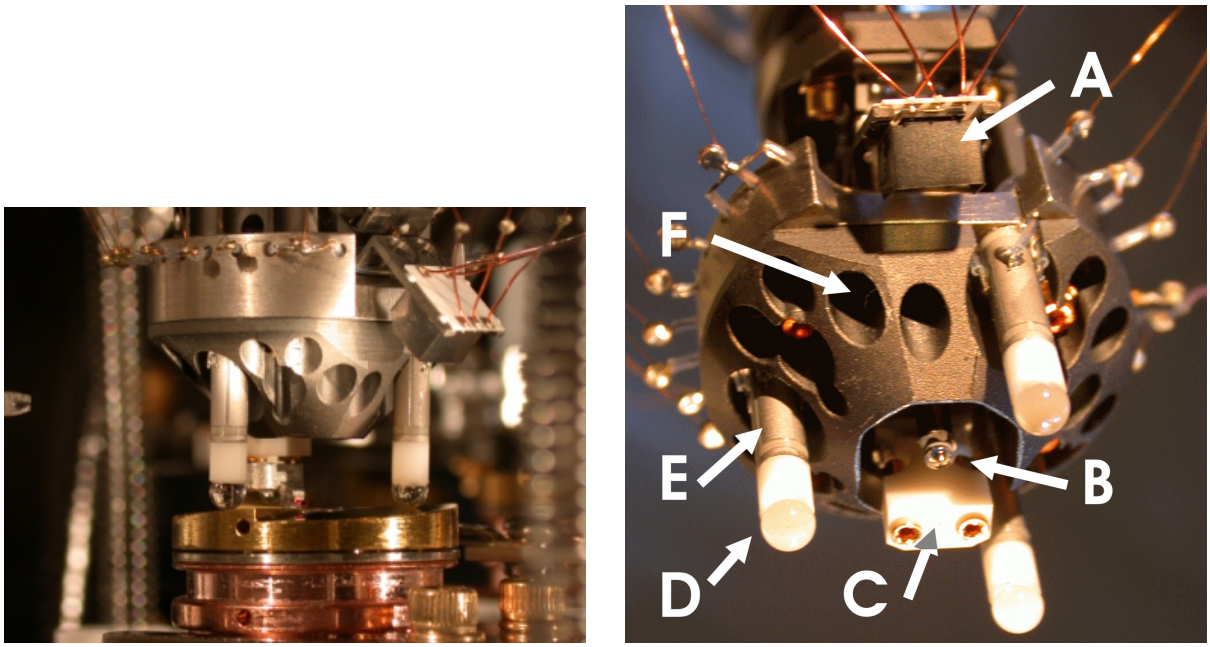


Abbildung 4.4: Links: Fotografie des AFM-Messkopfes in der Messposition auf einem Probenhalter. **Rechts:** Detailfotografie des Mikroskopkopfes. Mit lateinischen Buchstaben sind die wichtigsten Bauteile gekennzeichnet. **A** Markiert die positionssensitive Photodiode (PSD), **B** Zeigt auf die Linse, durch die der Laserstrahl auf einen Cantilever gerichtet wird. **C** Markiert die keramische Aufnahme des Spitzenhalters (Abbildung 4.7). Am oberen Ende dieser Keramik befinden sich drei Stapelpiezos, von denen zwei für die Abstandsregulation zur Oberfläche verantwortlich sind. Der verbleibende Piezo wird zur Anregung der Cantileverschwingung genutzt und deshalb *Modulationspiezo* genannt. **D, E** Markieren eines der drei Piezobeine, welche für die Positionierung des Messkopfes über der Probe sorgen. Die Saphirkugel **D** Reduziert die bei der Bewegung auf dem Probenhalter auftretenden Reibungskräfte. **E** Markiert den Röhrenpiezo des Beins.

Stapelpiezo (4.4 C) ist, wie der Name sagt, eine Anordnung von übereinandergeklebten Piezos. An jedem Ende des Stapels ist eine Elektrode angebracht. Beim Anlegen einer Spannung dehnt sich der Stapel entsprechend aus oder kontrahiert. Durch die Verwendung eines Stapelpiezos erhöht sich die Längenänderung bei gleicher Spannung im Vergleich zum Einzelpiezo stark. Der Stapelpiezo wird für die Abstandsregelung zwischen Spitze und Probenoberfläche eingesetzt.

In Ausdehnungsrichtung des Stapelpiezos (z-Piezo) ist ein weiterer Piezo angebracht, welcher für die Anregung der Cantileverschwingung eingesetzt wird (Modulationspiezo). Der Stapel wird von einer Keramik abgeschlossen, die einen Steckmechanismus für die Aufnahme des Cantileverhalters (siehe Abbildung 4.7) enthält.

Durch diese Aufteilung der Funktionen zwischen Röhren- und Stapelpiezos ist sichergestellt, dass für die Abstandsregelung immer der maximale Bewegungsbereich des z-Piezos zu Verfügung steht. Dies reduziert die Gefahr der Spitzenzerstörung beim Scannen über raue Oberflächenbereiche erheblich. Besocke-Mikroskope zeigen bereits bei Raumtemperatur eine sehr geringe thermische Drift, so dass hochpräzise Messungen auch bei vollständig abgeschalteter Abstandsregelung (siehe 2.3.3) möglich sind.

Zur Messung wird der Messkopf auf dem Probenhalter abgestellt und von seiner mechanischen Durchführung entkoppelt, so dass keine Schwingungen von der UHV-Kammer auf den Messkopf übertragen werden können. Diese würden die Auflösung des Mikroskops stark reduzieren, da das schwingende System extrem empfindlich auf akustische und elektrische Schwingungen reagiert.

Besocke-Mikroskope stellen besonders hohe Ansprüche an die Geometrie der Proben, da starke Höhenunterschiede mit dem Stapelpiezo in der Mitte des Messkopfes nicht gemessen werden können. Ebenso müssen Spitze und Probe in einer bestimmten Höhe zum Probenhalter stehen, da aufgrund der geringen Höhe der Rampen des Probenhalters (siehe Abbildung 4.6) nur eine Annäherung in einem Intervall von knapp 1 mm möglich ist. Anderenfalls erreicht die Spitze die Probe nicht oder beide kollidieren, wenn der Messkopf auf dem Probenhalter abgesetzt wird. Auch die Breite der Proben ist durch den Probenhalter begrenzt, da die Röhrenpiezos nicht auf der Probe aufsetzen dürfen.

Der große Vorteil des Besocke-Designs ist seine große Driftstabilität. Sie beträgt für den hier benutzten Messkopf bei Raumtemperatur 25-100 pm/min. Dieser Wert liegt einen Faktor zehn unter der Driftgeschwindigkeit von einfachen Röhrenpiezoscannern, die in anderen kommerziellen AFM-Anlagen eingesetzt werden [144]. Das erlaubt ohne Positionskorrektur des Messkopfs die Untersuchung von Strukturen auf atomarer Skala über einen Zeitraum von mehr als einer Stunde.

Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses Für die hochaufgelösten Messungen dieser Arbeit mussten das Mikroskop und insbesondere die Steuerelektronik, RHK SPM 100 Rev.7, modifiziert werden. Primäres Ziel war die Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses. Es ist ein Maß für die Qualität eines Signals. Je größer das Verhältnis ist, umso sicherer können auch kleine Signale verlässlich detektiert und verarbeitet werden. Eine der dominanten Rauschquellen der Steuerelektronik sind die Hochspannungsausgänge der Piezo-

steuerung.

Man untersucht das Signal/Rausch-Verhältnis des Detunings Δf in Abhängigkeit davon, welche Hochspannungsignale am Messkopf angeschlossen sind. Das Signal/Rausch-Verhältnis ist am größten, wenn die in z-Richtung wirkenden Stellsignale vom Messkopf abgekoppelt werden. Diese sind das z-Signal für die Abstandsregelung (Stapelpiezo) und das z-Offset-Signal für die Einstellung der mittleren Höhe des Messkopfs über der Probe (Röhrenpiezos).

Ursache für dieses Verhalten ist eine elektro-akustische Kopplung im Messkopf. Vom Hochspannungsausgang kommt ein Gleichspannungssignal mit einem großen Rauschen. Die angelegte Spannung schwankt also um einen konstanten Mittelwert und führt aufgrund der hohen Sensitivität der verbauten Piezos zu deutlichen Schwankungen in der Längenausdehnung der Piezos mit der Amplitude A_{noise}. Da alle Piezos steif auf dem Messkopf verklebt sind, können die so entstehenden mechanischen Schwingungen über den Messkopf auf die anderen Piezos übertragen werden (siehe Abbildung 4.5).

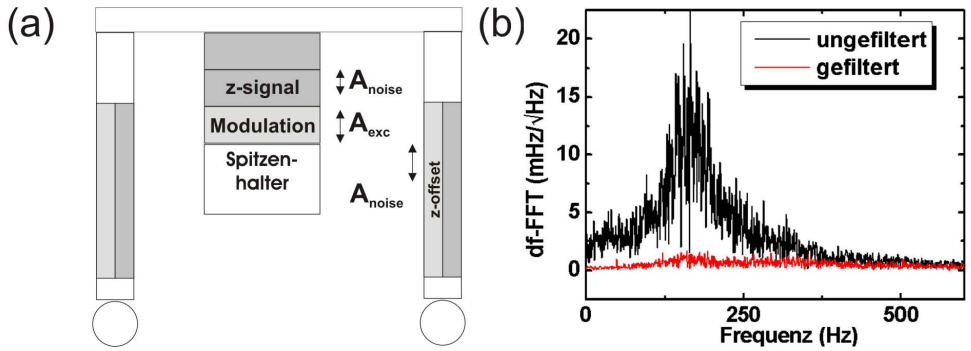


Abbildung 4.5: Kopplungsmechanismus von Piezorauschen (dunkelgrau) und Cantileverschwingung (hellgrau). **(a)** Die Anregung der Cantileverschwingung erfolgt über den Modulationspiezo mit der Amplitude A_{exc}. Rauschen am z-Signal-Piezo (Stapelpiezo) führt zu einer zusätzlichen, statistisch auftretenden Schwingung am Stapelpiezo mit der Amplitude A_{noise}. Der Cantilever erfährt deshalb abhängig von der Stärke der Kopplung K zwischen den beiden Piezos eine effektive Anregungsamplitude $A_{\mathrm{eff}} = A_{\mathrm{exc}} + KA_{\mathrm{noise}}$, mit einer Phase $\phi_{\mathrm{eff}} = 90° + \phi_{\mathrm{noise}}$. Analoges gilt für das Rauschen vom z-Offset-Signal (Röhrenpiezos). **(b)** Zeigt das FFT-Spektrum des Detunings Δf vor Einbau (schwarz) und nach Einbau (rot) eines 100 Hz-Tiefpassfilters am Hochspannungsausgang des z-Offset-Signals zu den Röhrenpiezos. Deutlich ist die Verringerung des Detuningsrauschens um einen Faktor 10 zu erkennen.

Durch diese Extra-Anregung, vor allem in z-Richtung, verändern sich Amplitude $A_{\mathrm{eff}} = A_{\mathrm{exc}} + KA_{\mathrm{noise}}$ und Phase $\phi_{\mathrm{eff}} = 90° + \phi_{\mathrm{noise}}$ der anregenden Kraft F_{exc} am Modulationspiezo. Hierbei ist K die Kopplungskonstante zwischen den Piezos, die angibt, wie effektiv das Rauschen vom störenden Signal auf den Modulationspiezo übertragen wird. Wie in Abschnitt 2.3.3 auf Seite 30 bereits ausgeführt wurde, wird das Detuning Δf in einem Phase-Locked-Loop PLL durch die Messung der Phase zwischen aktueller Schwingungsfrequenz des Cantilevers und Referenzfrequenz bestimmt. Da das Eingangssignal vom Mikroskop aufgrund der elektroakustischen Störungen Schwankungen der Phase aufweist, werden diese durch den PLL auf das gemessene Detuning-Signal übertragen.

Befindet sich nun die Spitze nahe der Oberfläche, führen die Längenänderungen zu statistischen Schwankungen des Oberfläche-Spitze-Abstandes z. Daraus resultiert eine zusätzliche Variation des gemessenen Detunings Δf, weil die Spitze dauernd ein Intervall der $F(z)$-Kurve (siehe Abbildung 2.10 auf Seite 21) abtastet. Abhängig vom individuellen Cantilever kann deshalb das durch die Hochspannungsausgänge verursachte Rauschen so groß sein, dass das Störsignal die Korrugation der Oberfläche übersteigt und keine atomare Auflösung erreicht wird.

Eine wirksame Verbesserung der Signalqualität kann dementsprechend durch den Einbau von Tiefpassfiltern hinter den Hochspannungsausgängen erreicht werden. Da die maximale Störung immer von Signalen nahe der Resonanzfrequenz f_0 des Cantilevers ausgeht, können diese durch einen entsprechend dimensionierten Filter wirksam aus dem Signal entfernt werden. Die in den Experimenten verwendeten Cantilever besitzen eine Resonanzfrequenz f_0 von mehr als 60 kHz. Deshalb wurden Tiefpassfilter mit einer maximalen Abbruchfrequenz von weniger als 30 kHz an alle am Rasterprozess beteiligten Hochspannungsausgänge angebracht. Dies gewährleistet, dass die Signale, die zur Scanbewegung des Kopfes und der Abstandsregelung beitragen, unverzerrt übertragen werden können, während gleichzeitig das Detuning-Rauschen deutlich sinkt. Am z-Offset-Ausgang, dessen Ausgangsspannung vom Benutzer manuell eingestellt wird, kann ein Tiefpassfilter mit 100 Hz Abbruchfrequenz verwendet werden, der das Rauschen noch effektiver unterdrückt. Mit dieser einfachen Maßnahme konnte das Frequenzrauschen durchschnittlich um einen Faktor zwei bis fünf reduziert werden, in Einzelfällen sogar um mehr als einen Faktor 10, und lag anschließend im Bereich von 200 bis 500 mHz_{pp} (pp = peak to peak).

Probenhalter Die hier vorgestellten Messungen wurden im Wesentlichen mit einem Standard-Probenhalter für einkristalline Proben (Typ: Sample Fracture Holder) der Firma RHK durchgeführt. Dieser hat zylindrische Form und besteht aus drei Teilen, die mittig eine Bohrung besitzen, in welche die Probe eingesetzt wird (siehe 4.6). Den unteren Teil bildet eine Platte aus massivem Kupfer, um eine gute Wärmeleitung zum Durchflusskryostaten zu erreichen. Den oberen Teil bildet eine Scheibe aus Wolfram, in die drei Rampen eingefräst sind, um die Annäherung des Messkopfes an die Probe mittels Piezo-Trägheitsantrieb [145] zu ermöglichen. Die Rampen sind mit einer Beschichtung aus dem Hartstoff Titan-Nitrid versehen, um ihre Abnutzung durch die an den Röhrenpiezos befestigten Saphirkugeln (siehe Abbildung 4.4 D) zu minimieren. Dazwischen befindet sich das Probenplättchen aus Molybdän, in dem die Kristalle standardmäßig durch Einklemmen (Abbildung 4.6 **(a)**) befestigt werden. Hierzu wird der Kristall wie in einem winzigen Schraubstock im Probenplättchen mit einer Backe aus Molybdän fixiert, die durch eine Schraube an den Kristall angepresst wird.

Das Klemmen der Proben hat jedoch einige Nachteile. Um die richtige Höhe der Probenoberfläche zu erreichen, wird eine passende Sollbruchstelle am Kristall angebracht und der Kristall im UHV gebrochen. Aufgrund geringer Abweichungen der Probengeometrie kommt es beim Einklemmen jedoch zu beachtlichen Scherkräften und eine sichere Befestigung ist nicht mehr gewährleistet. Die Proben brechen unregelmäßig. Abbildung 4.6 **(c)** zeigt die makroskopische Oberflächenmorphologie nach einer Kristallspaltung mit geklemmter Probe. Die große Rauigkeit erschwert oder verhindert das Messen und kann sogar zu einer Zerstörung der Spitze führen. Durch den schlechten Kontakt zum Probenhalter fließen zudem die bei der Spaltung entstehenden Oberflächenladungen nur sehr langsam ab, was bei der Messung zu einer star-

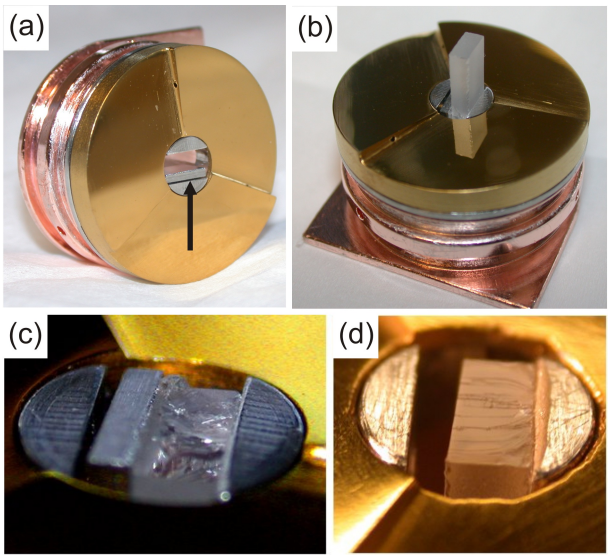


Abbildung 4.6: Die unterschiedlichen Kristallfixierungen führen zu einer sehr unterschiedlichen Oberflächenqualität bei der Spaltung. Wird der Kristall in einen Halter geklemmt, wie er in **(a)** gezeigt ist, resultiert eine sehr unregelmäßige Oberflächenstruktur, deren Rauigkeit zur Zerstörung der Spitze führen kann. Die bewegliche Backe im Klemm-Mechanismus ist eine viereckige Metallscheibe an der Seite der Aussparung für den Kristall (schwarzer Pfeil). Wird der Kristall hingegen mit Silberepoxid-Kleber befestigt, wie in **(b)** gezeigt, spalten die Kristalle zu sehr glatten Oberflächen mit einer geringen Stufendichte. Typische Spaltflächen sind in **(c)** für den geklemmten Kristall und in **(d)** für geklebte Kristalle gezeigt.

ken Verzerrung der Bilder führen kann. Im Extremfall ist gar keine Messung möglich, weil die Spitze durch die starke Coulombabstoßung (siehe auch Gleichung 2.1) die Oberfläche nicht erreicht.

Eine starke Verbesserung der Oberflächenmorphologie wird durch das Kleben mit leitfähigem Silberepoxidkleber (Epo-Tek H 21 d, Epo-Tek PT GmbH) erreicht (Abbildung 4.6 **(b)**). Dieser kann in weichem Zustand Unregelmäßigkeiten der Kristallgeometrie ausgleichen und stabilisiert im ausgehärteten Zustand die Probe ausreichend, um eine Spaltung an der Sollbruchstelle ohne Verschiebung oder Verkippung der Probe zu ermöglichen. Die mit dieser Methode hergestellten Oberflächen zeigen auch auf makroskopischer Ebene (Abbildung 4.6 **(d)**) eine geringere Rauigkeit als die geklemmten Proben. Ebenso werden im AFM-Experiment deutlich weniger Stufenkanten und somit deutlich größere Terrassen auf den (111)-Oberflächen beobachtet. Zusätzlich bildet sich durch die Klebestelle ein sehr guter elektrischen Kontakt zur Erdung der Probe, so dass Oberflächenladungen effektiv abgeleitet werden. Das beobachtete Kontaktpotential an der Oberfläche kurz nach der Spaltung (ca. 1 h) beträgt für geklebte Kristalle meist ca. 0.6 V, während im geklemmten Fall oft Spannungen von 10 V und mehr zum Ausgleich des Potentials angelegt werden mussten, oder gar keine Reduktion des Kontaktpotentials möglich war.

Die Cantilever In den vorgestellten Experimenten wurden Silizium-Cantilever der Fa. Nanosensors verwendet. Sie bestehen aus einem Biegebalken an einem $4 \times 2\ \mathrm{mm}^2$ großen Basisplättchen, welches für die Experimente mit einem Standard-Federbalkenhalter (siehe Abbildung 4.7) der Fa. RHK verklebt wird. Auch hierfür wurde leitfähiger Silberepoxid-Kleber (Epo-Tek H 21 d, Epo-Tek PT GmbH) verwendet.

Die Cantilever haben Eigenfrequenzen f_0 von ca. 70 kHz, eine Federkonstante k von 2 - 7 N/m und abhängig von der Qualität der Klebestelle und dem Kontakt zum Modulationspiezo einen Gütefaktor Q von ca. $50\,000 - 100\,000$. Sie sind typischerweise 217 - 227 μm lang, 27 - 40 μm

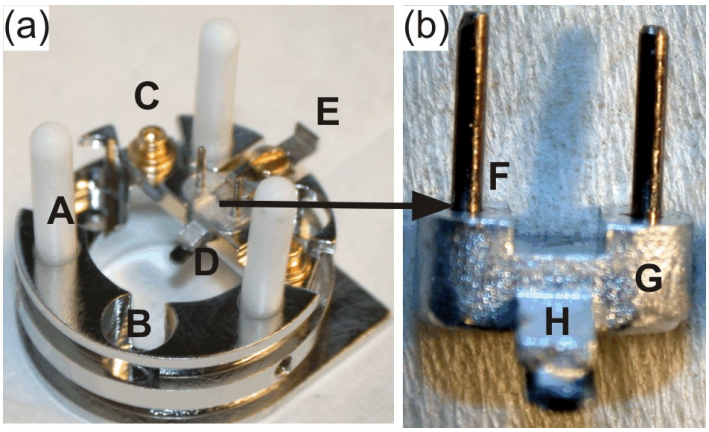


Abbildung 4.7: Standard-Spitzenhalter zum UHV-VT-750 AFM. **(a)** Zeigt einen Spitzentransferhalter. **A** Markiert eine Führungsstange, welche den Messkopf über dem Spitzentransferhalter positioniert. **B** Ist eine der drei Aussparungen für die Piezobeine des Messkopfes. **C** Markiert eine Justierschraube, mit der sich die Aufnahme des Spitzenhalters **D** an den Messkopf individuell anpassen lässt. **E** Zeigt eine Verriegelung, mit der sich der Spitzenhalter im Transferhalter fixieren lässt. **(b)** Zeigt einen Spitzenhalter im Detail. **F** Markiert einen der Pins, die in eine federbewehrte Aufnahme am Messkopf eingeführt werden und den Halter am Kopf fixieren. Der Körper **G** besteht aus Gussaluminium mit einer Nase, auf der die Cantilever **H** befestigt werden.

breit und 2.5 - 3.5 μm dick. Die Experimente wurden mit Amplituden zwischen 15 und 20 nm durchgeführt. Die am Cantilever befestigte Makrospitze (siehe auch Abschnitt 2) hat eine pyramidale Form. Ihre Höhe A beträgt ca. 11 nm, der Öffnungswinkel γ ca. 42°. In Abbildung 4.8 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM) einer typischen Makrospitze zu sehen. Deutlich ist die veränderte Geometrie der Spitze nach einem harten Kontakt mit der Oberfläche zu erkennen. Wie bereits gesagt, spielt bei der Kontrastentstehung in rasterkraftmikroskopischen Experimenten nicht nur die Zusammensetzung der Oberfläche, sondern auch die Struktur und Zusammensetzung der Mikrospitze eine große Rolle. Abhängig von der Terminie-

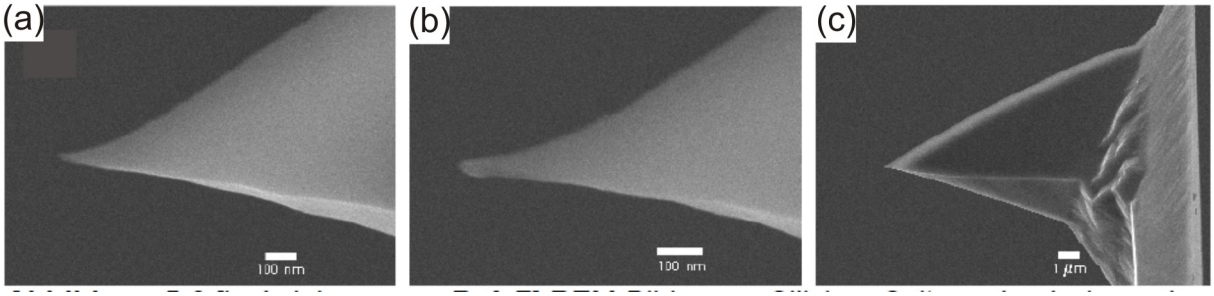


Abbildung 4.8: REM-Bilder der Spitzen von Silizium-Cantilevern für die dynamische Rasterkraftmikroskopie. In **(a)** ist die Makrospitze an einem Cantilever zu sehen, wie vom Hersteller geliefert. **(b)** Zeigt dieselbe Makrospitze nach einem harten Zusammenstoß mit einer $CaF_2(111)$ -Oberfläche. **(c)** Zeigt die Makrospitze und einen Teil des Biegebalkens in der Gesamtansicht, um einen Eindruck über die Größenverhältnisse zu geben.

rung der Nanospitze können die auf der Oberfläche beobachteten Kontraste erheblich variieren (siehe Abschnitt 5.1.2) Um eine möglichst gut definierte und stabile Spitze zu erhalten, müssen die Cantilever deshalb vor einem Experiment entsprechend präpariert werden. Die Spitze am Cantilever ist im unbehandelten Zustand mit einem Adsorbatfilm überzogen.

Anhand von Berichten aus der Literatur lassen sich Vermutungen über die Natur der Adsorbate an der Spitze anstellen. Da die Spitze aus Silizium gefertigt ist, ist zu erwarten, dass ein Film aus natürlichem Oxid SiO_x die eigentliche Spitze ummantelt. Dieses Oxid kann Verunreinigungen wie Kohlenwasserstoffe, Wasser und Gase transportieren. Lo et al. berichteten, dass kommerzielle Cantilever meist mit Polydimethylsiloxan kontaminiert sind, welches über das Verpackungsmaterial aufgenommen wird [146].

Bringt man eine unbehandelte Spitze in Kontakt zur Probe, kommt es zur Deposition der Adsorbate auf der zu untersuchenden Oberfläche, wie Abbildung 4.9 demonstriert. Dies kontaminiert die Oberfläche. Zudem verhindert der Adsorbatfilm an der Spitze außerdem die Messung mit atomarer Auflösung. Durch die kontinuierliche Abscheidung der Adsorbate von der Spitze ist keine stabile Wechselwirkung mit der Oberfläche zu erreichen, wodurch das Rauschen des Detunings Δf sehr stark ansteigt und die atomare Information überdeckt.

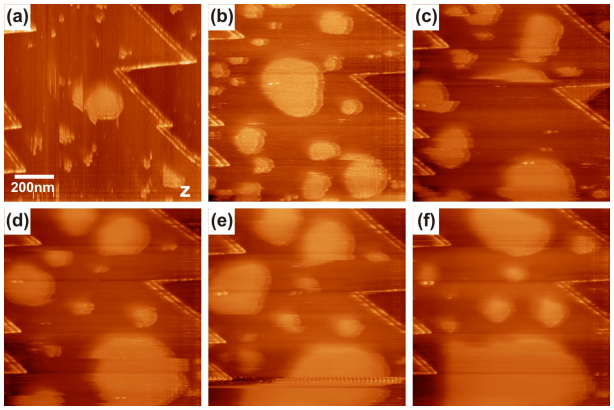


Abbildung 4.9: Messserie auf einer frisch gespaltenen $CaF_2(111)$ -Oberfläche mit einer nicht vorbehandelten Spitze. Deutlich ist die vermehrte Bedeckung mit inselförmigen Adsorbaten von Teilbild zu Teilbild sichtbar. Das Adsorbat lässt sich leicht auf der Oberfläche verschieben, so dass sich die Form mit jedem Scan verändert und zusätzlich ein Zusammenfließen der Inseln beobachtet wird.

Der wichtigste Behandlungsschritt ist deshalb das Ausheizen der Spitzen in der Schleuse der UHV-Anlage bei ca. 110 °C für mehr als eine Stunde. Bei dieser Temperatur desorbieren sowohl Wasser als auch organische Adsorbate und eine mit natürlichem Siliziumoxid (SiO_x) bedeckte Siliziumspitze bleibt zurück, mit der auf Erdalkalifluorid-Oberflächen stabil atomare Auflösung erreicht wird. Die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurden also fast ausschließlich mit einer SiO_x bedeckten Spitze durchgeführt.

Für weitere Behandlungen steht jedoch prinzipiell eine ganze Palette von Methoden zur Verfügung, z.B. das Sputtern der Spitze mit Argonionen [147] oder die Funktionalisierung der Spitze mit Liganden [148], was zur sogenannten chemischen Rasterkraftmikroskopie CFM, einer eigenständigen Disziplin innerhalb der Rastermethoden, führt.

5 Reine und wasserdosierte Fluoridoberflächen

Einführung

Die Erdalkalifluoride Calciumfluorid CaF_2 , Bariumfluorid BaF_2 und in geringerem Umfang auch Strontiumfluorid SrF_2 sind technologisch in hohem Maße relevante Materialien. Alle drei Fluoride lassen sich verhältnismäßig leicht und mit sehr großer Reinheit [149] in großen Abmessungen einkristallin herstellen. Da diese Materialklasse zudem noch eine außerordentlich geringe Doppelbrechnung zeigt [1], werden Erdalkalifluoride häufig als Linsenmaterial verwendet.

Insbesondere CaF_2 , das eine große optische Bandlücke von 12.1 eV [150] hat, wird in der Laserlithographie bei kurzen Wellenlängen eingesetzt, z.B. mit F_2-Excimer-Lasern (157 nm). CaF_2 ist praktisch das einzige Material, was in diesem Bereich noch ausreichende Transmission zeigt und gleichzeitig stabil genug ist [151]. Bariumfluorid wird neben seiner Funktion als optisches Material auch als Szintillator eingesetzt. Es ist das schnellste Lumineszensmaterial, was bis dato bekannt ist [152].

Aufgrund der geringen Diffusionsbarrieren für viele intrinsische wie auch extrinsische Defekte in den Erdalkalifluoriden zeigen diese vor allem bei höheren Temperaturen eine anomal hohe ionische Leitfähigkeit und sind deshalb prinzipiell auch als Festkörperelektrolyte in Brennstoffzellen einsetzbar. [153]

In den hier vorgestellten Experimenten wurden Erdalkalifluoride vor allem deshalb eingesetzt, weil die Kontrastbildung auf den (111)-Oberflächen sehr gut verstanden ist. Somit ist eine Grundvoraussetzung für eine weitergehende Untersuchung der Defektstrukturen auf diesen Oberflächen erfüllt.

Dieses Kapitel führt in die Kontraste auf defektfreien Oberflächen ein. Im Anschluss werden die für diese Arbeit relevanten Defektarten auf Flouridoberflächen bei Raumtemperatur vorgestellt. Danach folgen die Ergebnisse der Manipulation von Defekten bzw. Adsorbaten mit dem Rasterkraftmikroskop. Das Kapitel schließt mit der Vorstellung des Manipulationsmechanismus', der die experimententellen und theoretischen Ergebnisse erklärt.

5.1 Fluorid-Oberflächen und Oberflächendefekte

5.1.1 Die Präparation der Oberfläche

Die Methode der Wahl für die Präparation von Fluorid-Oberflächen ist die Spaltung des Kristalls im Ultrahochvakuum bei Raumtemperatur. Hierzu wird ein Erdalkalifluorid-Kristall (Korth Kristalle GmbH, VUV-Qualität) der Abmessungen $2 \times 3 \times 10$ mm mit leitfähigem

Zweikomponenten-Epoxykleber Epo-Tek H 21 d (Epo-Tek PT GmbH) am Probenhalterplättchen aus Molybdän befestigt, wie in Abbildung 4.6 auf Seite 58 gezeigt ist. Die (111)-Fläche des Kristalls zeigt nach oben. Nachdem der Kleber mittels Temperaturbehandlung (30 min bei 150 °C) ausgehärtet wurde, wird die zur Klebestelle gewandte Seite des Kristalls so mit einem Skalpell eingeritzt, dass eine Sollbruchstelle entsteht. Entlang dieser wird der Kristall gespalten, so dass eine (111)-Oberfläche in der optimalen Position für die nachfolgenden Untersuchungen entsteht. Das Ritzen der Kristalle kann sowohl an Luft als auch im Ultrahochvakuum (UHV) erfolgen (siehe hierzu Abbildung 4.3 auf Seite 53). Anschließend wird der Kristall entweder direkt in der Messbühne des Mikroskops oder mittels des Manipulators in der Präparationskammer entlang der Sollbruchstelle gespalten und es entstehen die bereits auf Seite 58 gezeigten Oberflächen.

Eine Präparation an Luft ist nicht möglich, weil die Oberfläche irreversibel zersetzt würde [69]. Somit entfällt ein typischer Präparationsweg für Isolatoren, nämlich die Spaltung an Luft und die Reinigung der Oberfläche durch Erhitzen auf hohe Temperaturen, wie es z.B. für KBr(100)-Oberflächen üblich ist [154].

5.1.2 Defektfreie Fluorid-Oberflächen

Erdalkalifluoride sind klassische Ionenkristalle, deren Gitterstruktur in Abbildung 5.1 gezeigt ist. Jedes *Metallion* M (M = Sr, Ba, Ca) ist kubisch von acht Fluorionen umgeben. Fluor besetzt jede zweite tetraedrische Lücke des kubisch flächenzentrierten Metallgitters.

Es ergeben sich zwangsläufig in der Struktur Lücken ohne Metallion, die sich zwischen den in Abbildung 5.1 (b) eingezeichneten (111)-Ebenen befinden. Da an dieser Ebene die Coulombabstoßung somit besonders stark ist, spalten die Kristalle bevorzugt entlang dieser Ebene und es bilden sich Oberflächen mit Tripellagenstufen der Reihung F^-–Ca^{2+}–F^-, wie sie in (c) dargestellt sind, die von mit Fluor terminierten Terrassen der (111)-Oberfläche getrennt sind. Für die Beschreibung des Kristalls sind im Wesentlichen drei Parameter relevant: die *Größe der Elementarzelle* der Kristalle a_0, die *Periodizität der (111)-Oberflächen* d_{MM} und die Tripellagenhöhe h_T, die in Tabelle 5.1 aufgeführt sind. Alle diese Konstanten steigen mit größerem Ionenradius des Erdalkalimetalls an.

	r_M	a_0	d_{MM}	h_T
CaF_2	098	546	389	315
SrF_2	127	578	415	334
BaF_2	143	620	445	358

Tabelle 5.1: Übersicht über die Abmessungen der einzelnen Fluoride. Der Ionenradius des Metallkations r_M [155] sorgt für eine Vergrößerung der Gitterkonstante a_0 [156] und folglich der Periodizität der (111)-Oberfläche d_{MM} [157] sowie der Tripellagenhöhe h_T. Alle Angaben in pm.

Die defektfreie CaF_2 -Oberfläche wurde mit NC-AFM zuerst von Barth et al. [10] atomar aufgelöst. Durch die dichtefunktionaltheoretische Modellierung des Oberfläche-Spitze-Systems durch Foster et al. konnten kurz darauf die experimentellen Ergebnisse dieser Untersuchung [158, 159] qualitativ erklärt werden.

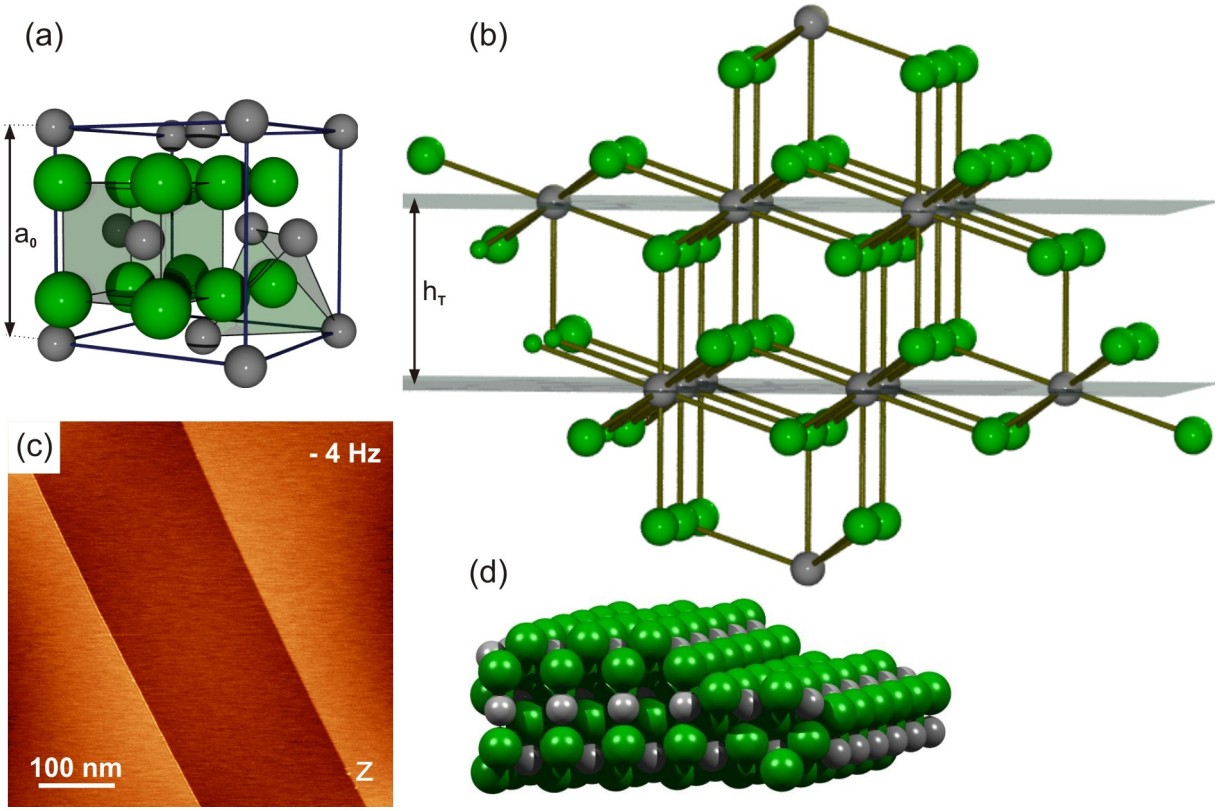


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Kristallstruktur der Erdalkalifluoride. **(a)** Zeigt die Elementarzelle der Fluoritstruktur mit Gitterkonstante a_0. Im kubisch-zentrierten Metalluntergitter (graue Kugeln) ist jede zweite Tedraederlücke mit Fluorionen (grün) besetzt. Daraus resultiert für die Metallionen eine kubische Koordination, die als Polyeder eingezeichnet ist. In **(b)** sind in Grau die (111)-Ebenen eingezeichnet. Genau zwischen den beiden Ebenen befindet sich eine Zone, in der keine Metallionen vorhanden sind. Genau hier spalten die Erdalkalifluoride. Es bilden sich Tripellagenstufen der Höhe h_T. Eine typische Fluorid-Oberfläche kurz nach der Spaltung in einem AFM-Experiment ist in **(c)** gezeigt. Die Abbildung zeigt einen Scanbereich von 510×510 nm. Das Modell so einer Spaltfläche zeigt **(d)**.

Ein Hauptergebnis dieser Arbeiten war, dass abhängig von der Polarität des Atoms am Apex der AFM-Spitze unterschiedliche Kontraste beobachtet werden. Die Fähigkeit der Rasterkraftmikroskopie, beide Gitter abzubilden, erlaubt eine eindeutige Zuordnung der Oberflächenrichtungen, ohne weitere oberflächenanalytische Methoden wie z.B. LEED zu verwenden. Die Orientierung des Kristalls im Verhältnis zur Spitze kann also in situ eindeutig bestimmt werden. Die Kontrastbildung ist jedoch nicht allein durch statische Betrachtungen des Oberflächenpotentials zu erklären, da aus diesen in beiden Fällen ein dreieckiges Muster resultieren würde. In einem Fall wäre das Maximum über dem Fluorion der ersten Lage und im anderen Fall über dem Calciumion lokalisiert. Ein berechnetes Bild des Oberflächenpotentials ist in Abbildung 5.2 (a) für eine negativ terminierte und eine positiv terminierte Spitze über das Modell der Oberfläche gelegt.

Während eine negativ polarisierte Spitze einen kreisförmigen Kontrast verursacht, wie in Abbil-

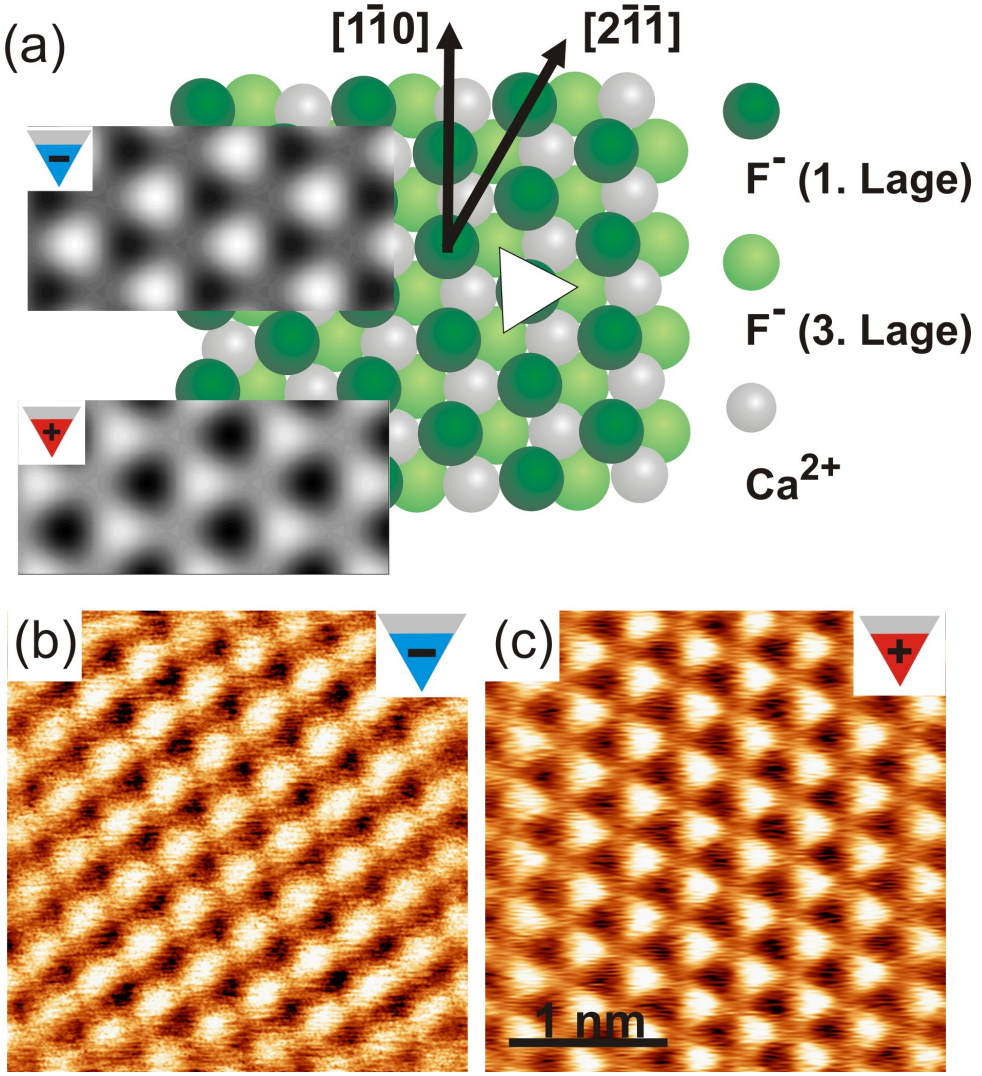


Abbildung 5.2: Die Kontrastbildung auf defektfreien Fluorid-Oberflächen am Beispiel von $CaF_2(111)$. **(a)** Zeigt ein Modell der (111)-Oberfläche mit einer Zuordnung der Oberflächenrichtungen, wie sie in den Bildern (b) und (c) vorliegen, sowie eine Überlagerung mit den theoretisch berechneten Potentialflächen (als Schwarz-Weiß-Kontrast) der ungestörten Oberfläche für eine negativ terminierte Spitze (blaues Dreieck mit „Minus"-Markierung) und für eine positiv terminierte Spitze (rotes Dreieck mit „Plus"-Markierung). Die Messungen in **(b)** und **(c)** zeigen die zwei grundlegenden Kontraste, welche in AFM-Messungen auf dieser Oberfläche beobachtet werden können. Mit einer negativ terminierten Spitze (a), wird ein *scheibenförmiger Kontrast* beobachtet, da das Calcium-Untergitter abgebildet wird. Mit einer positiv terminierten Spitze (b), resultiert ein *dreieckiger Kontrast*, der durch die *simultane* Abbildung von Fluor-Ionen der 1. und 3. Sublage entsteht. Die am Kontrast beteiligten Ionen sollen durch das weiße Dreieck in (a) symbolisiert werden.

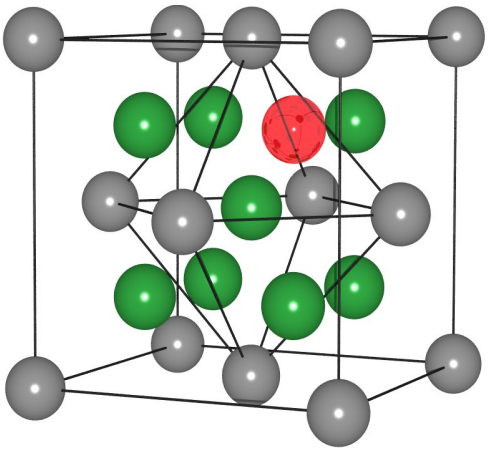


Abbildung 5.3: Strukturmodell eines Anti-Frenkel-Defekts in Calciumfluorid. Graue Kugeln bezeichnen Calciumionen, grüne Kugeln Fluorionen. Sechs Calciumionen der Elementarzelle bilden einen Oktaeder, dessen Zentrum im idealen Kristall unbesetzt ist. Ein Fluorion kann somit aus seiner angestammten Position (markiert durch rote Kugel) in einer Tetraederlücke in diese Oktaederlücke wechseln. Dieser Prozess erfordert eine Energie von 2.6 eV.

dung 5.2 (b) gezeigt, wird bei Messungen mit einer positiv polarisierten Spitze ein dreieckiger Kontrast beobachtet, wie ihn Abbildung 5.2 (c) zeigt.

Der kreisförmige Kontrast wird durch eine Relaxation der Oberfläche unter der Wechselwirkung mit der Nanospitze verursacht, wie die Simulation des Scanvorgangs bei einem Oberflächen-Spitzen-Abstand von 40 pm zeigte [160]. Definiert man die Oberflächennormale als z-Koordinate analog Abschnitt 2 mit der positiven Richtung vom Kristall weg, verschiebt sich das Calciumion unter dem negativ geladenen Apexatom um +150 pm, während gleichzeitig die Fluorionen der ersten Sublage um -180 pm und der dritten Sublage um -5 pm verschoben werden. Dies ändert lokal die Form der Potentialfläche und die C_3-Symmetrie der ungestörten Oberfläche geht verloren. Somit spiegelt der Kontrast die C_6-Symmetrie des Calciumuntergitters wider und er kann keine Informationen über die Kristallrichtungen auf der Oberfläche liefern.

Durch Überlagerung von attraktiven Wechselwirkungen der ersten und dritten Fluor-Lage mit einer positiv terminierten Nanospitze entsteht ein dreieckiger Kontrast, wie er auch aufgrund des Potentials der ungestörten Oberfläche zu erwarten wäre. Dies soll durch das weiße Dreieck in Abbildung 5.2 (a) verdeutlicht werden. Doch auch hier ist mit dichtefunktionaltheoretischen Untersuchungen eine lokale Relaxationen der Oberfläche unter Einwirkung der Spitze modelliert worden. Die Ecken des Dreiecks werden durch die Fluor-Ionen der unteren Sublage gebildet, welche bei einem Spitze-Oberflächen-Abstand von 40 pm um +11 pm verschoben werden. Die Mitte des Dreiecks bildet ein Fluorion der ersten Lage mit einer Verschiebung von +44 pm, während die Calciumionen aufgrund der repulsiven Coulomb-Wechselwirkung um -14 pm verschoben werden. Aus solchen Messungen kann in-situ die Orientierung des Kristalls abgeleitet werden, wie es auch in den später diskutierten Manipulationsexperimenten getan wurde.

5.1.3 Punktdefekte in Calciumfluorid

Die Art und Konzentration verschiedener Defekte in einem Kristall trägt wesentlich zu seinen Eigenschaften bei. Punktdefekte, welche unter dem Einfluss eines UV-Lasers in CaF_2 entstehen, wirken zum Beispiel als Abberationsquellen und reduzieren somit die Qualität einer aus CaF_2 gefertigten Linse mit fortschreitender Einstrahlungsdauer. [161]

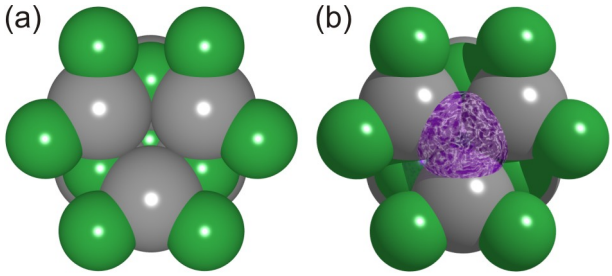


Abbildung 5.4: Die wichtigsten Oberflächendefekte auf Erdalkalifluoriden. **(a)** Zeigt eine positive Vakanz (F^+-Zentrum), bei der das Flourion in der Mitte der drei Calciumionen vollständig fehlt. **(b)** Zeigt hingegen ein Farbzentrum (F^0-Zentrum). Dessen Elektron ist als violette Sphäre angedeutet. Calciumionen sind grau, Fluorionen grün eingezeichnet. Die Relaxation des Substrats ist in diese Abbildung nicht inkorporiert.

Im Volumen des Kristalls dominieren bei Raumtemperatur vor allem Anti-Frenkel-Defekte [162]. Sie gehören zu den intrinsischen Defekten, die Gesamtstöchiometrie des Kristalls bzw. der Oberfläche bleibt also erhalten. Im Gegensatz dazu wird durch extrinsische Defekte die Zusammensetzung des Kristalls geändert. Zu den extrinsischen Defekten zählen Fremdatome und die im Anschluss hauptsächlich diskutierten Vakanzen und Farbzentren. Während sich aufgrund entropischer Effekte bei Raumtemperatur immer ein gewisser Teil intrinsischer Defekte in einem Kristall befindet [163], kann die Bildung von extrinsischen Defekten größtenteils gesteuert werden, z.B. durch Bestrahlung [164], Tempern [165], Dotierung mit Fremdionen [166].

Bei Anti-Frenkel-Defekten entsteht eine Vakanz im Gitter, indem ein Fluorion von der normalerweise besetzten Tetraederlücke des Metall-Untergitters auf eine Oktaederlücke wechselt 5.3. Dieser Prozess erfordert eine Energie von 2.6 eV [167], während die Bildung des Frenkel-Defekts (negative Vakanz im Metallgitter und M^{2+} auf einem Zwischengitterplatz) mehr als die doppelte Energie, nämlich 6.0 eV erfordert. [168].

Daneben gibt es noch eine ganze Reihe weiterer Punktdefekte im Volumen [156]. Auf den (111)-Oberflächen der Erdalkalifluoride sind jedoch im Wesentlichen nur zwei Arten von Punktdefekten relevant [156], nämlich positiv geladene *Fluorvakanzen* F^+ und *Farbzentren* F^0. Um eine Verwechslung mit dem Element Fluor zu vermeiden, werden die Defekte immer in kursiver Schrift (*F*), das Element in normaler Schrift (F) verwendet.

Positive Vakanzen (F^+) Positive Vakanzen (F^+-Zentren) entstehen immer dann, wenn ein Fluorion vollständig aus dem Kristallverband entfernt wird, und somit eine Leerstelle zwischen drei Calciumionen der Oberfläche entsteht. F^+-Zentren, deren Modell in Abbildung 5.4 (a) gezeigt ist, entstehen bei der Spaltung des Kristalls [169].

Die Notation F^+ bedeutet jedoch nicht, dass auf der Vakanz eine positive Ladung lokalisiert ist, sondern dass in der umgebenden Elementarzelle ein Mangel an Elektronen herrscht und diese somit formal einfach positiv geladen ist. Das F^+-Zentrum tritt zum einen zusammen mit Zwischengitterfluorid als Anti-Frenkel-Paar auf, wie bereits im letzten Abschnitt diskutiert wurde. Zum anderen tritt es zum Ladungsausgleich auf, wenn im Gitter monovalente Ionen eingebaut sind, wie z.B. Alkaliionen.

Die Bildung eines F^+-Zentrums im Volumen des Kristalls wurde erstmals von Norgett berechnet und beträgt laut dieser Rechnungen 4.52 eV für CaF_2 [170], 4.47 eV für SrF_2 und 4.27 eV

für BaF_2 [171]. Dies ist eine vergleichsweise geringe Energie, wenn man bedenkt, dass die Bildung einer Vakanz im Metalluntergitter mehr als 20 eV kostet. [170] Auch bei Spaltung bei Raumtemperatur, die in Abschnitt 5.1.1 beschrieben wurde, ist die Ausbildung von F^+-Zentren sehr wahrscheinlich, da im Spaltprozess sehr große Kräfte auf den Kristall wirken, die leicht Fluorionen aus dem Kristallverband herausreißen können [172].

Farbzentren (F^0) Einer der am meisten untersuchten Punktdefekte in Fluoriden ist das Farbzentrum (F^0-Zentrum), bei dem an Stelle eines Fluorides ein Elektron im Gitter eingebaut ist [173,174]. Ein Modell des Defektes an der (111)-Oberfläche ist in Abbildung 5.4 (b) gezeigt. Das Elektron befindet sich im Wesentlichen in der vom Fluor zurückgelassenen Leerstelle und hat eine kugelförmige Aufenthaltswahrscheinlichkeit [175]. Da kein positiver Kern vorhanden ist, der das Elektron zum Zentrum des Defekts hin anziehen kann, ist das F^0-Zentrum größer als ein Fluorion und es kommt zu einer Relaxation des umgebenden Substrats, bei der die Fluorionen der unteren Sublage ihren Abstand im Vergleich zur idealen Oberfläche verringern, während die Metallionen in geringem Maße nach außen vom F^0-Zentrum weg wandern. Für die umgebenden Fluorionen der ersten Lage wurde hingegen die Bildung einer dreifaltigen Symmetrie vorhergesagt [176], die aber aufgrund der geringen absoluten Relaxation der Oberfläche von weniger als 3 pm [177] sehr schwer mit NC-AFM messbar sein wird.

F^0-Zentren haben ihren Namen aufgrund ihrer farbgebenden Eigenschaften erhalten. Bereits die Bandlücke eines isolierten F^0-Zentrums in CaF_2 liegt bei 6.75 eV [175], also fast der Hälfte dessen, was ein perfekter Kristall an elektronischer Bandlücke zeigen würde. Bei der Agglomeration von F^0-Zentren sinkt die Bandlücke immer weiter ab. Experimentell können F^0-Zentren durch die Bestrahlung mit hochenergetischem Licht oder Elektronenstrahlung erzeugt werden. [178, 179].

Ob F^0-Zentren im Spaltprozess entstehen, kann über den Vergleich von Ionisationspotential und Elektronenaffinität der beteiligten Elemente abgeschätzt werden, wie von Shluger et al. für einen MgO/MgO-Kontakt vorgeschlagen wurde. [15].

Formal würde bei der Spaltung die Reduktion des Erdalkalimetalls durch ein Fluorion zum einwertigen Metall, einem Fluoratom und einem F^0-Zentrum stattfinden.

$$\mathrm{M^{2+} + F^- \rightarrow M^+ + F + } F^0$$

Somit ist immer dann die Ausbildung von F^0-Zentren wahrscheinlich, wenn die Ionisationsenergie des Metallions besonders groß ist, da die Aufnahme eines Elektrons zu einem deutlichen Energiegewinn des Systems führt.

In dem von Shluger et al. betrachteten Fall von MgO(001)-Oberflächen beträgt das 2. Ionisationspotential von Magnesium 15.0 eV, so dass bei der Rückbildung eines einfach geladenen Magnesiums 7.4 eV frei werden könnten. Wird der Kristallverband durch die Spaltung zerissen, ist die Tendenz des Sauerstoffs, ein Elektron zurückzulassen, relativ groß, weil formal eine Energie von 17.5 eV bei diesem Prozess frei wird. Auch bei Erdalkalifluoriden ist die zweite Ionisationsenergie deutlich größer als die erste, wie in Tabelle 5.2 aufgeführt ist. Somit ist auch hier ein Energiegewinn von 6.6 bis 8.4 eV zu erwarten, so dass im Spaltprozess die Bildung von

	E_{i1}	E_{i2}	EA	ΔE
Ca	06.11	11.87	0.02	8.42
Sr	05.69	11.03	0.05	7.63
Ba	05.21	10.00	0.15	6.60
F	17.42	34.97	3.40	-

Tabelle 5.2: Ionisierungsenergien E_i und Elektronenaffinität EA in eV für die chemischen Elemente der Erdalkalifluoride. Um Elektronen aus der Hülle zu entfernen, muss Energie aufgebracht werden, während durch die Ausbildung eines Fluorions Energie frei wird. ΔE ist somit die formal frei werdende Energie bei der Bildung eines F^0-Zentrums für das jeweilige Erdalkalifluorid.

F^0-Zentren an der Oberfläche sogar noch wahrscheinlicher sein sollte als die von F^+-Zentren, deren Bildung auf alle Fälle Energieaufwand erfordert.

Die Ausbildung von F^0-Zentren während des Spaltprozesses konnte durch Barth et al. auf CaF_2 durch die Beobachtung von metallischen Nanostrukturen auf der frischen Oberfläche gezeigt werden. Sie entstehen immer dann, wenn es zur Agglomeration von Farbzentren kommt, und aufgrund der hohen Konzentration von Elektronen die umgebenden Metallionen reduziert werden [180].

5.1.4 Abbildung von Oberflächendefekten in Erdalkalifluoriden

Obwohl also Defekte in großer Zahl nach der Spaltung auf der Oberfläche vorhanden sein müssten, erscheint eine frisch gespaltene Oberfläche in AFM-Experimenten immer perfekt flach ohne eine nennenswerte Anzahl von Defekten. Dies spricht dafür, dass sowohl F^0- wie auch F^+-Zentren mit dieser experimentellen Methode nicht abgebildet werden können. Einerseits kann die Mobilität dieser Defekte so groß sein, dass sie in der Zeitskala des AFMs nicht erfasst werden können, oder dynamische Effekte in der Nähe der Oberfläche verhindern eine Abbildung.

Im Allgemeinen haben fluorbasierte Defekte im Volumen vergleichsweise geringe Diffusionsbarrieren. Für Anti-Frenkel-Deffekte wurde eine Barriere von 0.52 eV [181] gemessen. F^0-Zentren haben im Volumen eines CaF_2-Kristalls jedoch eine Diffusionsbarriere über 0.76 eV [182] bzw. sogar 1.69 eV [183]. Aus ^{19}F-NMR-Untersuchungen leiteten Figueroa et al. eine Diffusionsbarriere im Volumen für das F^+-Zentrum in BaF_2 ab, welche nur 0.57 eV [184] beträgt. Auch für CaF_2 wurden ähnlich große Werte von Oberschmidt et al. [162] veröffentlicht. Bei Raumtemperatur sollte somit nur eine sehr langsame Diffusion von F^+-Zentren zur Oberfläche erfolgen, während F^0-Zentren praktisch immobil sein sollten.

Dass dynamische Effekte zumindest bei der Abbildung von F^+-Zentren eine Rolle spielen dürften, beweisen theoretische Untersuchungen von A. Foster [157]. So ist die Bildung eines F^+-Zentrums in der unteren Fluorlage der Oberfläche energetisch günstiger als in der oberen Lage. Die Barriere für die Umwandlung der beiden Defektformen beträgt jedoch nur 0.16 eV, so dass ein Positionswechsel des F^+-Zentrums bei Raumtemperatur leicht stattfindet.

Zudem ist noch ein drittes Hindernis für die Abbildung von F^0-Zentren denkbar. Da die Ladungsverhältnisse des Defektes denen der perfekten Oberfläche sehr ähnlich sind, sind die zu erwartenden Kontrastunterschiede sehr gering. So ist es trotz vereinzelter Veröffentlichungen in

der Literatur, in denen die Beobachtung eines F^0 -Zentrums auf $CaF_2(111)$ mit NC-AFM postuliert wurde [185], noch nicht gelungen, diese beiden Oberflächendefekte eindeutig als solche zu identifizieren und von Adsorbaten zu unterscheiden.

5.1.5 Degradation der (111)-Oberflächen im Ultrahochvakuum

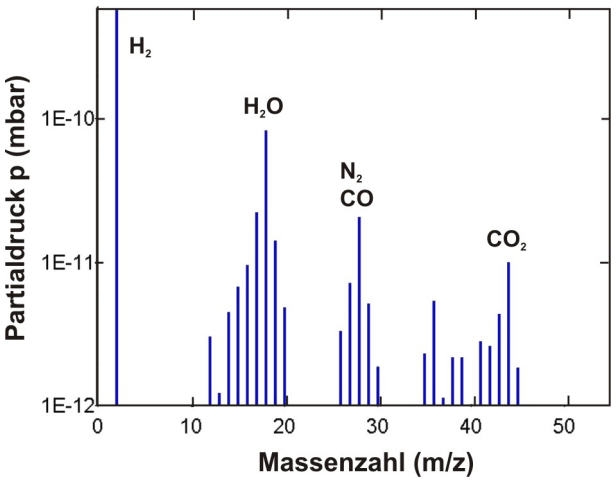


Abbildung 5.5: Ein typisches Massenspektrum des Restgases in der AFM-Kammer. Der Basisdruck betrug 2.6×10^{-8} Pa.

Von bereits veröffentlichten AFM-Experimenten ist bekannt, dass CaF_2 (111)-Oberflächen, welche in Luft gespalten wurden, durch die darin enthaltenen Gase zersetzt werden [186]. Dabei entstehen zufällig verteilte, nanometergroße Strukturen, die von der glatten Oberfläche typischerweise weniger als 100 pm hervorstehen, also deutlich weniger als eine Tripellage hoch sind und nicht durch Erhitzen im UHV von der Oberfläche entfernbar sind. Wenn die Oberfläche jedoch mit kleinen Mengen Gas behandelt wird, entstehen einzelne Defekte. Ihre Entstehung wird einer Substitutionsreaktion von Wasser mit mobilen Punkt-Defekten zu Hydroxiden in der Oberfläche zugeschrieben [69].

Um die Oberfläche für die Manipulationsexperimente zu präparieren, konnten zwei verschiedene Routen verfolgt werden. Im ersten Fall wurde die Oberfläche für einige Zeit dem Restgas im UHV-Rezipienten ausgesetzt. Dieses Gas enthielt neben Wasserstoff H_2 $(\mathrm{m/z} = 2)$ hauptsächlich Kohlenmonoxid CO $(\mathrm{m/z} = 28)$, Wasser H_2O $(\mathrm{m/z} = 18)$, Stickstoff N_2 $(\mathrm{m/z} = 28)$ und Kohlendioxid CO_2 $(\mathrm{m/z} = 44)$, wie das Massenspektrum in Abbildung 5.5 zeigt. Zweitens, führte auch die direkte Dosierung von Wasser durch ein Feindosierventil in die UHV-Kammer zur Ausbildung von mobilen und stationären Defekten, so dass anzunehmen ist, dass die Adsorbate wasserbasierte Spezies sind.

In der Bildserie 5.6 ist die Veränderung einer frisch gespaltenen $CaF_2(111)$ -Oberfläche durch Wechselwirkung mit dem Restgas dargestellt. Die Bilder sind in einem Zeitraum von 144 Stunden aufgenommen worden und zeigen den selben Bereich der Oberfläche auf einer Größe von 150×150 nm. Mit der Zeit entwickeln sich immer mehr sichtbare Defekte auf der Oberfläche (markiert mit blauen Kreisen für bessere Sichtbarkeit). Daneben ist zusätzlich die Korrugation in den Bildern sichtbar, die vom elektronischen Rauschen stammt. Da der Basisdruck in der UHV-Kammer unter 1.3×10^{-8} Pa während des ganzen Experimentes lag, wurde eine langsame Entwicklung der Defekte beobachtet, die auch schon von früheren Experimenten berichtet wurde [180].

Manchmal bedecken schon einige wenige Defekte die Oberfläche direkt nach der Spaltung, wie in Abbildung 5.6 (a) zu sehen ist. Im Verlauf einiger Tage steigt die Zahl der stationären Defekte stark an ((b) bis (d)). Die im letzten Bild der Serie sichtbaren, kettenartigen Strukturen entstam-

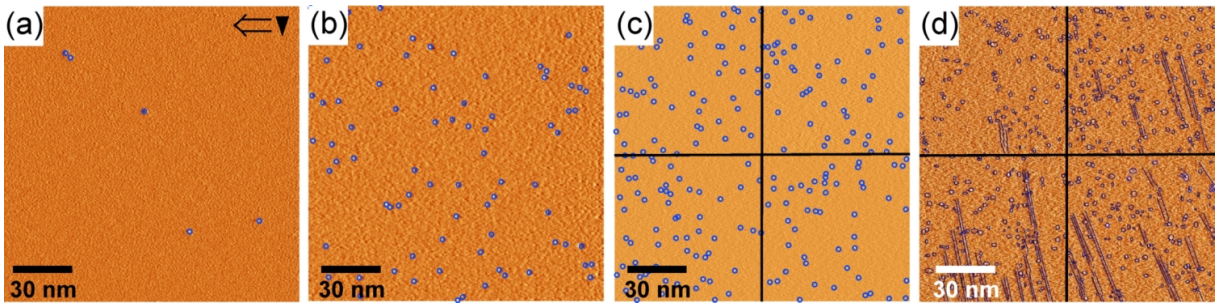


Abbildung 5.6: Alterung der $CaF_2(111)$ Oberfläche im Ultrahochvakuum durch Kontakt zum Restgas. Dargestellt sind Abbildungen einer 150×150 nm Fläche auf atomar flachem $CaF_2(111)$ unter UHV-Bedingungen im Verlauf der Zeit. Blaue Kreise markieren Defekte auf der Oberfläche. **(a)** Wenige Defekte sind unmittelbar nach der Präparation des Oberfläche sichtbar. **(b)** Nach drei Tagen ist die Defektdichte bereit deutlich angestiegen. **(c)** Nach fünf Tagen hat sich die Defektdichte noch weiter erhöht. Die schwarzen Linien in Bild (c) und (d) markieren die Ränder von vier kleineren Bildern, bei denen der Messbereich nur noch 75×75 nm betrug, da die Messungen auf größeren Scanbereichen zu Instabilitäten aufgrund der großen Zahl von Defekten führte. **(d)** Nach neun Tagen sind neben stationären Defekten auch praktisch parallele Linien sichtbar. Sie zeigen die ersten Manipulationen von mobilen Defekten auf der Kristalloberfläche über einen Abstand von mehreren zehn Nanometern.

men den ersten Manipulationen von Adsorbaten auf der Oberfläche. Diese Manipulationspfade erstrecken sich über mehrere zehn Nanometer und haben die gleiche Vorzugsrichtung in allen voneinander unabhängig gemessenen Teilbildern. Lediglich der Piezo-Creep sorgt für geringe Abweichungen, da die Bilder nacheinander an unterschiedlichen, benachbarten Stellen auf der Oberfläche aufgenommen wurden, ohne dem Piezoscanner Zeit zu geben, ins Gleichgewicht zu kommen.

Mobile Defekte treten also erst nach einigen Tagen auf, nachdem sich eine große Zahl stationärer Defekte auf der Oberfläche gebildet hat. Dies weist darauf hin, dass Komponenten des Restgases zuerst mit Defekten auf der Oberfläche reagieren, bis diese reaktiven Zentren gesättigt sind. Erst danach bilden sich Adsorbate mit einer schwächeren Bindung zur Oberfläche aus, welche einfach manipuliert werden können.

5.2 Adsorption von Wasser auf Erdalkalifluoridoberflächen

Die Wechselwirkung von Wasser mit festen Oberflächen spielt eine herausragende Rolle in vielen Bereichen von Wissenschaft und Technik, angefangen bei der heterogenen Katalyse in wässrigen Systemen [187] und der Auflösung von Mineralien in der Natur [188] bis hin zur Korrosion von Metallen [189]. Prozesse wie Benetzung (z.B. von Textilien) [190], Transport und Ablagerung von Kalk [191] sind von der Wasseradsorption oder ihrer Vermeidung abhängig.

Beim Vorgang der Adsorption lagert sich ein Atom oder Molekül aus einem Gas oder einer Flüssigkeit, das „Adsorptiv“, an einer Oberfläche des „Adsorbens“ an und wird damit zum „Adsorbat“. Wird das Molekül von der Oberfläche entfernt, spricht man von Desorption und die Spezies heißt „Desorbat“. Adsorption auf einer Oberfläche hängt davon ab, wie Bindungen zwischen einer kleinen Zahl von Oberflächenatomen mit einem Molekül oder seinen Dissoziationsprodukten gebildet werden.

Ähnlich wie bei der Wechselwirkung zwischen der Sonde des Rasterkraftmikroskops mit einer Oberfläche, wie sie in Abschnitt 2.1 dargestellt wurde, treten bei der Adsorption von Molekülen auf kristallinen Oberflächen eine Vielzahl von Kräften mit unterschiedlichen Reichweiten auf. Die Bindungsbildung wird bestimmt durch die Bindungsenergien, die Orientierung der Bindungen, Besetzung und Energie der Valenzorbitale von Adsorbat und Oberfläche und ihrer Kopplung [192]. Diese Faktoren werden als elektronische Effekte bezeichnet. Im Gegensatz dazu exi-

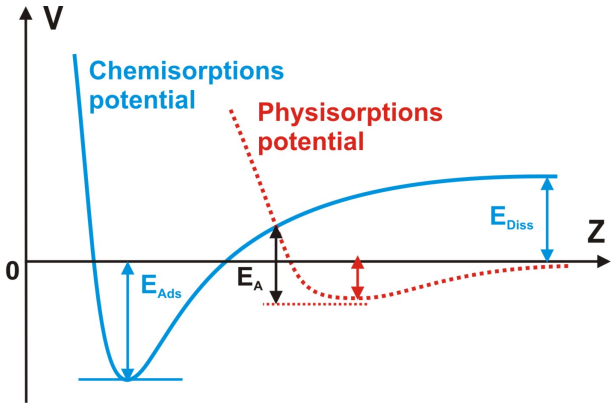


Abbildung 5.7: Potentialdiagramm für die dissoziative Chemisorption eines zweiatomigen Gases. Es gibt zwei Phasen der Adsorption: Physisorption (gestrichelte Linie) und Chemisorption (durchgehende Linie). Die Physisorption zeichnet sich durch eine geringe Bindungsenergie E_{Ads} aus. Dieser Prozess hat keine Barriere. Im Gegensatz dazu ist für die Chemisorption die Überwindung einer Aktivierungsbarriere E_A notwendig. Es resultiert ein stärker gebundenes chemisorbiertes Molekül. Vor einer Chemisorption wird ein Adsorbat deshalb immer zuerst physisorbiert an der Oberfläche vorliegen. Dieser Zustand lässt sich bei tiefen Temperaturen stabilisieren. Häufig zerfallen chemisorbierte Moleküle bei der Desorption, wobei die Dissoziationsenergie E_{Diss} aufgebracht werden muss. Es muss dann eine höhere Energie für die Desorption aufgebracht werden, da das System in einem energetisch höheren Zustand ist als es vor der Adsorption des Moleküls.

stieren noch die sogenannten geometrischen Effekte, wie z.B. die Koordination der Oberflächenatome oder die Änderung von Atomabständen. Mit ihnen kann z.B. die bevorzugte Adsorption an Stufenkanten (engl. *Template-Effect*) [193], die Veränderung der Adsorptionsenergien und -geometrien bei steigender Bedeckung (engl. *Ensemble-Effect*) oder der Abbruch der Adsorption durch Besetzung bevorzugter Adsorptionspositionen (engl. *Site-Blocking*) [194] verstanden werden. Da sich geometrische und elektronische Effekte jedoch gegenseitig beeinflussen, dient diese Unterscheidung primär der Veranschaulichung des Adsorptionsgeschehens [195].

Eine weitere Unterscheidung kann nach der Stärke der Bindung des Adsorbats zur Oberfläche getroffen werden. Bei kleinen Bindungsenergien, welche durch sogenannte „physikalische" Wechselwirkungen zustande kommen, spricht man von Physisorption, bei großen Bindungsenergien und gerichteten Bindungen zwischen Adsorbat und Oberfläche von Chemisorption.

Der Unterschied zwischen Physisorption und Chemisorption ist ähnlich wie der Unterschied zwischen chemischen und physikalischen Wechselwirkungen recht schwer allgemein zu definieren. Aus diesem Grund kann man keine absolute Einteilung in die beiden Modi vornehmen und es existieren Fälle, die sich nicht eindeutig zuordnen lassen.

Physisorption Bei einer Physisorption (oder physikalischen Adsorption) sind an der Bindung Kräfte beteiligt, die keine signifikante Änderung der Form und Lage der Orbitale der beteiligten Spezies beinhalten (z.B. van-der-Waals-Kräfte, Dipolwechselwirkungen) und ungerichtet sind. Jedoch sind Ausnahmen bekannt, in denen spezifische molekulare Wechselwirkungen eine Rolle spielen, die durch die geometrischen und elektronischen Eigenschaften von Absorbens und/oder des Adsorptivs bestimmt werden [19].

Deshalb verändert sich die Struktur und Reaktivität des Adsorbats im Vergleich zum Molekül in der Gasphase, dem Adsorptiv, nur sehr wenig. Physisorption tritt jedoch generell an jeder Grenzfläche fest/flüssig oder fest/gasförmig auf, da die zugrunde liegenden Kräfte an allen Grenzflächen eine Rolle spielen.

Eine Konsequenz der schwachen Wechselwirkung ist eine kleine Adsorptionsenergie ($<$0.4 eV) bei großem Gleichgewichtsabstand, eine geringe Selektivität für bestimmte Oberflächenpositionen. Die Adsorptionsenergie ist somit oft nur wenig größer als die Kondensationsenergie des Adsorptivs. Aus diesem Grund ist diese Art der Adsorption oft nur bei niedrigen Temperaturen zu beobachten.

Die Physisorption besitzt keine Aktivierungsbarriere. Trotzdem kann es vorkommen, dass das thermodynamische Gleichgewicht nicht sofort erreicht wird, weil langsame Transportprozesse an der Oberfläche den Konzentrationsausgleich an selbiger verhindern [196]. Physisorption kann in Systemen mit fester und gasförmiger Phase über mehrere Molekülagen auftreten, vor allem, wenn niedrige Temperaturen und hohe Drücke auf das zu adsorbierende Gas einwirken. Dies steht im Gegensatz zur Chemisorption.

Chemisorption In der Chemisorption spielen gerichtete Kräfte zwischen den Valenzorbitalen eine Rolle, wie sie auch bei der Bildung chemischer Verbindungen auftreten (kovalente, metallische, ionische, dative Wechselwirkungen [197]).

Daraus folgt, dass Chemisorption durch spezifische Bindungen charakterisiert wird. Das heißt, es treten messbare Änderungen des elektronischen Zustands von Oberfläche und/oder Adsorbat auf. Die chemische Natur des Adsorptivs kann durch eine Oberflächenreaktion wie z.B. Dissoziation verändert werden. Diese Reaktion ist evtl. nicht reversibel, so dass eine Desorption der Originalverbindung nicht möglich ist und es zur dissoziativen Desorption kommt.

Chemisorption kann immer nur in der Monolage auftreten, die direkt an die Oberfläche gebunden ist. Da die adsorbierten Moleküle durch eine spezifische Bindung an der Oberfläche gehalten werden, besetzen sie spezifische Positionen auf der Oberfläche, die in der nächsten Lage nicht mehr vorhanden sind.

Die Energie der Chemisorption liegt in der Größenordnung einer chemischen Reaktion zwischen Festkörper und einer Flüssigkeit. Somit ist ein großer Bereich von Energien, auch endotherme, möglich.

Häufig erfordert die Chemisorption eine Aktivierungsenergie E_A. Falls die Aktivierungsenergie für die Adsorption groß ist (aktivierte Adsorption), kann ein Gleichgewichtszustand möglicherweise nur sehr langsam oder überhaupt nicht erreicht werden. So kann die Chemisorption eines Gases erst mit steigender Temperatur erreicht werden oder die Desorption von der Oberfläche erfolgt erst unter extremen Bedingungen [198].

Die Wechselwirkung von Wasser mit Festkörperoberflächen wurde ausführlich von Henderson in einem Review von 2002 vorgestellt [199], so dass hier nur speziell die Ergebnisse der Adsorption von Wasser auf Erdalkalifluorid-Oberflächen vorgestellt werden sollen.

Bereits seit mehreren Jahrzehnten versucht man zu klären, in welcher Form Wasser auf Erdalkalifluoriden adsorbiert [200]. Vor allem die Adsorption von Wasser auf $BaF_2(111)$ -Oberflächen ist von besonderem Interesse, da aufgrund der Ähnlichkeit der Gitterkonstanten von hexagonalem Eis und $BaF_2(111)$ -Oberfläche die Bildung von geordneten Wasserschichten erwartet wurde. Dabei wurden immer wieder einander widersprechende Ergebnisse vorgestellt. Während zum einen die dissoziative Adsorption, also Chemisorption von Wasser auf Erdalkalifluoriden auftreten soll [201], wurden genauso anderslautende Ergebnisse präsentiert, die von einer molekularen Adsorption der Wassermoleküle sprechen.

Bei experimentellen Untersuchungen an BaF_2 wurden pseudoamorphe Wasserschichten bei Raumtemperatur im UHV gefunden [202]. Dies widerspricht wiederum der Messung durch Vogt [203], der für die Desorptionstemperatur von Wassermolekülen auf $BaF_2(111)$ einen Wert von 165-200 K gefunden hat, so dass kein Wasser bei Raumtemperatur zu erwarten sein sollte.

Luftgespaltene BaF_2 -Oberflächen zeigten jedoch nicht die Bildung von Eis. Auch bei tiefen Temperaturen wurden bisher noch keine geordneten Eisstrukturen berichtet. Dies wurde mit der Annahme begründet, dass der Eisfilm nicht die gesamte BaF_2 -Oberfläche benetzt und somit kein Schichtwachstum des Eises stattfinden kann, weil die beiden ersten Lagen des Eisfilms sich nicht günstig zueinander orientieren können [204]. Diese Sicht wird durch die Ergebnisse von Miura [205] et al. unterstütze, welche die Bildung von unregelmäßigen Wasserinseln bei Raumtemperatur berichteten.

Sadtchenko et al. [206] legten jedoch Infrarotmessungen an 2- und 3-dimensionalen Wasserfilmen bei Raumtemperatur und Umgebungsbedingungen vor. Diese Ergebnisse weisen im Ver-

gleich mit theoretischen Ergebnissen [207] darauf hin, dass tatsächlich eine hexagonale Doppelschicht von Wasser vorhanden ist, die inselförmig aufwächst. Bei höheren Bedeckungen ähneln die Spektren denen von flüssigem Wasser, so dass eine Fernordnung, also ein Lagenwachstum zu Eis entlang der Oberflächennormalen nicht stattfindet.

Durch Heliumstreuung bei tiefen Temperaturen [208] unter UHV-Bedingungen wurden keine Diffraktionsmuster beobachtet, die auf die Ausbildung langreichweitig geordneter Schichten hinweisen. Es wurden nur die Beugungsmuster der (111)-Oberfläche festgestellt, wobei ein starker Abfall der Intensität des Diffraktionsmusters bei der Wechselwirkung mit dem Äquivalent einer Monolage Wasser (1 Langmuir) stattfindet. Dies weist darauf hin, dass es zu einer starken Wechselwirkung mit der Oberfläche kommt, bei der die Ordnung der Oberfläche entweder zerstört oder durch das Adsorbat überdeckt wird. Eine geschlossenen Monolage von Wasser bildet sich jedoch nur bei Wechselwirkung mit einer großen Menge Wasser (1000 Langmuir) bei 130 K und 10^{-5} Pa.

Daraus lässt sich schließen, dass die untersuchten $BaF_2(111)$ -Oberflächen inert gegenüber der Adsorption von Wasser aus der Gasphase sind. Im Gegensatz hierzu stehen jedoch die Ergebnisse von Wu et al. [209], der mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie XPS bei tiefen Temperaturen Sauerstoff auf der mit Wasser behandelten Oberfläche fand. Dies wurde einer Hydroxilierung der Oberfläche und der anschließenden Bildung von Bariumoxid BaO zugeschrieben.

Dies ist mit den Ergebnissen aus [208] in Einklang zu bringen, wenn man die Hydroxilierung der Oberfläche ausgehend von Punktdefekten in der Oberfläche, den Anionenvakanzen, in Betracht zieht. In dieser Studie kamen die Autoren zu dem Ergebnis, dass bei sehr großen Konzentrationen von Wasser ($> 10^7$ Langmuir) an der Oberfläche von BaF_2 und CaF_2 eine sehr langsame Substitution von Fluorid durch sauerstoffhaltige Spezies stattfindet. Eine Studie durch Saiki et al. zeigte hingegen, dass Sauerstoff nur Vakanzen in der Oberfläche besetzt und nur bei sehr defektreichen Oberflächen eine weitergehende Zersetzung der Oberfläche stattfindet [210].

Die bisher vorgestellten Ergebnisse basieren alle auf der Untersuchung mit mittelnden Methoden, d.h., es wird die Eigenschaft einer Oberfläche über eine große Fläche, also eine Vielzahl von Adsorbaten gemessen. Um die Prozesse zu klären, die die Adsorption bei kleinen Bedeckungen bestimmen, ist NC-AFM ideal geeignet, da die Adsorptionsposition und die Wechselwirkung der Adsorbate untereinander an einzelnen Molekülen untersucht werden können.

5.2.1 Kontraste über verschiedenen Adsorbaten

Alle im Folgenden gezeigten Messergebnisse wurden mit negativ terminierten Spitzen erzielt. Dies bedeutet, dass das atomar aufgelöste Substrat den scheibenförmigen Kontrast zeigt, der typisch für die Abbildung von Calciumionen ist. In allen Experimenten wurde dafür Sorge getragen, dass keine Spitzenwechsel auftraten, um die Kontrastbildung über Substrat und Adsorbat nicht zu verändern. Manipulationsexperimente mit sehr starker Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche können aus diesem Grund auch nur mit außergewöhnlich stabilen Spitzen durchgeführt werden.

Wie in Kapitel 2 auf Seite 3 bereits erläutert, ist das Detuning des Cantilevers das Eingangssignal des Abstandsregelkreises eines NC-AFM. Eine dunkle Farbe in einem Topographiebild korrespondiert somit mit einer schwächeren attraktiven Wechselwirkung. Scheinbar tiefer liegende Bereiche in Topographiebildern entsprechen deshalb entweder Gebieten mit tatsächlich geringerer lokaler Höhe oder Bereichen, in denen die attraktive Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche geringer ist. Dies kann zum Beispiel dann der Fall sein, wenn unterschiedliche chemische Spezies oder Bindungsordnungen im Scanbereich vorliegen [211].

Analoges gilt für Detuningbilder. Ist der Absolutwert des Detunings gering, liegt eine geringe attraktive Wechselwirkung vor und der Messwert wird in einer dunklen Farbe dargestellt. Bei einer großen attraktiven Wechselwirkung ist auch der Absolutwert des Detunings groß und erscheint als helle Farbe im gemessenen Bild. Diese Bereiche entsprechen analog zum Topographiesignal entweder topographisch höher liegenden Bereichen auf der Probe oder Bereichen, an denen die chemische Zusammensetzung von der des umgebenden Substrats abweicht. In den folgenden Abbildungen werden zwei Notationen verwendet. Das *durchschnittliche Detuning* während des Scans wird mit Δf angegeben, während die *Korrugation des Detuningsignals* mit δf bezeichnet wird. Sie berechnet sich aus der Differenz zwischen Sollverstimmung Δf_{set} und gemessener Verstimmung Δf

Für die Identifikation der Adsorbate aus AFM-Bildern stehen im vorliegenden Fall im Wesentlichen zwei Informationen zu Verfügung. Erstens lässt sich aus der Kontrastentwicklung eine Aussage über die Wechselwirkung zwischen Spitze und Adsorbat ableiten. Zweitens kann über die Position des Adsorbats auf der Oberfläche eine Aussage über die Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat getroffen werden (siehe auch Abschnitt 2 und Abschnitt 5.2).

Kontrastbildung Auch wenn die beiden Adsorbate ein unterschiedliches Verhalten bezüglich der Manipulation zeigen, sehen mobile und stationäre Spezies sehr ähnlich aus, wenn sie nur abgebildet und nicht manipuliert werden. Einen typischen Kontrastverlauf in Abhängigkeit von der durchschnittlichen Verstimmung zeigt Abbildung 5.8. Zur genaueren Analyse der Detuningbilder dient Abbildung 5.9. Bei einem kleinen Δf von -30 Hz erscheint das Adsorbat als diffuse Struktur mit einem Durchmesser von ca. 1 nm, über der das Detuning Δf um 0.5 Hz im Vergleich zum Substrat erhöht ist. Der Abstand zum Substrat ist so groß, dass die atomare Auflösung des Substrats noch nicht beobachtet werden kann. Bei dem in (b) gezeigten ringförmigen Kontrast ist in einem Bereich von 0.5 bis 0.7 nm Durchmesser das Detuning Δf um 4 Hz im Vergleich zum umgebenden Substrat verringert. Der Ring wird aus den unmittelbar neben

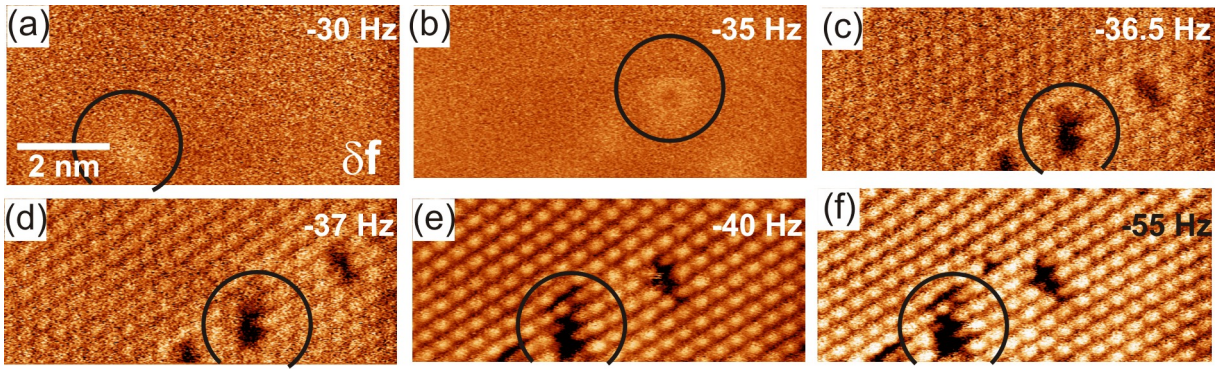


Abbildung 5.8: Verstimmungsreihe über einem *stationären Adsorbat* im *constant-height*-Modus. Gezeigt ist die Korrugation des Detunings δf in Ausschnitten aus Scans mit einer Breite von jeweils 8.4 nm. Das durchschnittliche Detuning Δf wurde schrittweise erhöht und wiederholt derselbe Defekt auf der Oberfläche abgebildet. Während das Adsorbat in **(a)** als Erhebung erscheint, ändert sich der Kontrast mit steigendem Detuning von **(b)** ringförmig zu einem **(c)** *invertierten Kontrast* in **(e)** und **(f)**, bei dem das Adsorbat als Vertiefung in der Oberfläche erscheint.

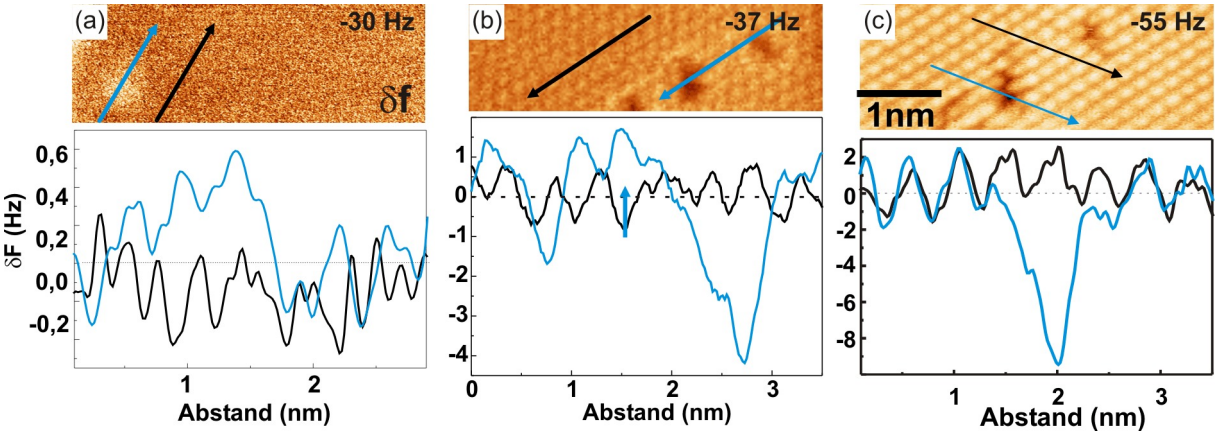


Abbildung 5.9: Details zur in Abbildung 5.8 gezeigten Verstimmungsreihe. Gezeigt ist die Korrugation (Differenz zwischen Sollverstimmung Δf_{set} und gemessener Verstimmung Δf) des Detunings Δf. Darunter sind Profile von Δf jeweils über dem Adsorbat (blaue Linie) und dem unbedeckten Substrat (schwarze Linie) gezeigt, die entlang der analog eingefärbten Pfeile in den Scans entnommen wurden.

dem Adsorbat liegenden Calciumionen gebildet, über denen ein um 0.5 Hz erhöhtes Δf zu beobachten ist. Wie Abbildung 5.9 (c) zeigt, verschwindet der ringförmige Kontrast bei weiterer Erhöhung des mittleren Detunings Δf vollständig und es wird eine scharf definierte Struktur von 1 nm Breite beobachtet, über der das Detuning um mehr als 9 Hz reduziert ist.

Bei großen Abständen, das heißt bei kleinem Δf, erscheinen die Adsorbate in beiden Fällen als Erhebung auf der Oberfläche, während bei großem Δf die Adsorbate als Vertiefung erscheinen. Dieser als *Kontrastinversion* bezeichnete Vorgang tritt immer dann auf, wenn die kurzreichweitigen Kräfte zwischen Spitze und Substrat bzw. Adsorbat ihr Vorzeichen ändern, das heißt, dass aus einer attraktiven Wechselwirkung eine repulsive wird. Die Gesamtwechselwirkung bleibt durch die langreichweitigen Anteile jedoch attraktiv.

Eine Kontrastinversion entsteht immer dann, wenn zwei unterschiedliche Spezies auf der Oberfläche zwei verschiedene Kraft-Abstands-Kurven $\Delta f(z)$ aufweisen (siehe auch Abschnitt 2.1), die sich in einem bestimmten Abstand von der Oberfläche kreuzen. Beispielhaft ist so ein Fall in Abbildung 5.10 gezeigt.

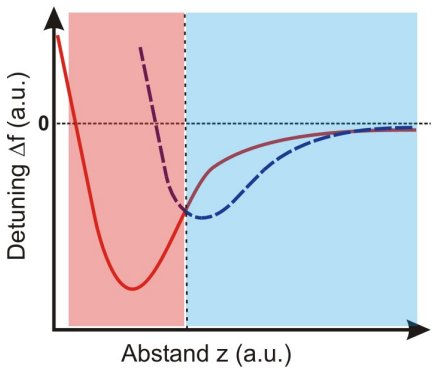


Abbildung 5.10: Prinzip einer Kontrastinversion: Auf der Oberfläche existieren zwei chemisch verschiedene Spezies. **1** (rote Kurve) Spezies mit starker, kurzreichweitiger Wechselwirkung. **2** (blaue Kurve) Spezies mit geringerer, aber langreichweitiger Wechselwirkung. Somit würde bei großen Abständen Spezies **2** als Erhebung dargestellt werden (hellblauer Bereich). Bei Abständen, die geringer als der Abstand am Schnittpunkt der Kurven (gestrichelte Linie) sind, jedoch als Vertiefung (hellroter Bereich), da die Gesamtwechselwirkung über der Spezies lokal repulsiv wird. Sie ist dann in der Summe schwächer als bei Spezies **1**.

Die Ähnlichkeit des Kontrastes spricht dafür, dass die Adsorbate durch den gleichen Mechanismus abgebildet werden. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass beide Spezies sich auch chemisch recht ähnlich sind, da im relevanten Abstand zwischen Spitze und Oberfläche, bei dem es zu atomarer Auflösung des Substrats kommt, vor allem kurzreichweitige, chemische Wechselwirkungen die Kontrastbildung dominieren. Eine Diskussion diesbezüglich erfolgte bereits in Abschnitt 2.1.

Zweitens lässt sich ableiten, dass zumindest ein Teil des Adsorbats partiell positiv geladen sein muss, da bei großen Abständen zur Spitze eine deutliche anziehende Wechselwirkung aus der Erhöhung von Δf abgelesen werden kann.

Position auf dem Substrat Wie bereits gesagt, gibt die Position des Adsorbates Aufschluss über die Wechselwirkungen mit der Oberfläche. Somit lässt sich in begrenztem Umfang eine Aussage über die chemische Natur des Adsorbats machen.

Stationäre Adsorbate erscheinen sowohl in constant-height-Messungen bei hohem Δf, als auch bei Messungen mit aktiver Abstandsregelung als Vertiefungen der Oberfläche, welche auf der Position zwischen drei Calciumionen lokalisiert sind. Wie in Abbildung 7.7 schon gezeigt wurde, entspricht diese Position zwei möglichen Positionen auf dem mit der negativ terminierten Spitze sichtbaren Calciumgitter. Zum einen kann das Adsorbat ein Fluorion der oberen Lage substituiert haben, zum anderen wäre eine Positionierung in der Lücke über einem Fluor der dritten Lage möglich. In dieser Position wäre das Adsorbat jedoch von drei negativen Fluorionen aus der ersten Lage und drei positiven Calciumionen umgeben, so dass kein Energiegewinn über eine ungerichtete Bindung zu erwarten ist. Die symmetrische Position, in der stationäre Adsorbate demnach zu finden sind, ist die des Fluors der oberen Lage, so dass man von einem Substitutionsdefekt in der Oberfläche sprechen kann. Diese Information ermöglicht zusammen mit der Orientierung des Calciumgitters eine Aussage über die Ausrichtung der Kristalloberfläche im hier gezeigten Fall. Die somit beobachtete Orientierung der (111)-Oberfläche ist in Abbildung 5.11 **(c)** gezeigt.

Bei den mobilen Spezies liegt der größte Kontrast zwischen zwei Calciumpositionen vor (Abbildung 5.11 **(b)** und das nicht nur während der Abbildung, sondern auch bei Manipulationsereignissen. Die mobilen Adsorbate erscheinen nicht so definiert und scharf wie stationäre Adsorbate. Diese Position auf der Oberfläche wird *Brückenposition* genannt und wird immer dann eingenommen, wenn das Adsorbat zwei gerichtete, gleichwertige Bindungen zum Substrat aufbauen kann. Jedoch ist im speziellen Fall der Erdalkalifluoride eine Überbrückung der Calciumionen nur möglich, wenn das Adsorbat sehr nahe an das direkt benachbarte Fluorion der obersten Lage heranrückt, was die Bindung schwächen sollte, da die Elektronendichte der Bindung von der negativen Ladung des Fluorions abgestoßen wird.

Eine plausible These für das Verständnis der bisherigen Ergebnisse ist, dass es sich bei den zwei verschiedenen Adsorbaten zum einen um Hydroxide OH^- und zum anderen um Wassermoleküle handelt. Auch die Beobachtung, dass die Defekte durch die Dosierung mit Wasser kreiert werden können, erhärtet diese Interpretation.

Hydroxide OH^- bilden sich laut dieser Studien an Defekten in der Oberfläche, die durch den Spaltprozess auf stochastische Art und Weise entstehen [186]. Deshalb sind diese Adsorbate an den Punkten des Calcium-Untergitters mit der höchsten Symmetrie (hcp-Position) zu finden und substituieren somit ein Fluorion an der Oberfläche.

Die Energie für eine solche Bewegung sollte in der Größenordnung für den Platzwechsel zweier Fluorionen im Volumen eines idealen Fluoritkristalls liegen, die von Catlow et al. [139] mit 1.92 eV angegeben wurde. Tatsächlich ist die Manipulationsbarriere für diesen Defekt mit ca. 2.0 eV sehr groß (siehe Abschnitt 7), so dass diese Adsorbate fest in der Oberfläche verankert und bei Raumtemperatur folglich nicht manipulierbar sind.

Theoretische Untersuchungen durch de Leeuw et al. [212,213] sowie Untersuchungen mit optischer Frequenzverdopplung [202] und Heliumstreuung [214] zeigen, dass molekulares Wasser bei höheren Bedeckungen auf $CaF_2(111)$ ohne Dissoziation adsorbiert, so dass die Ausbildung

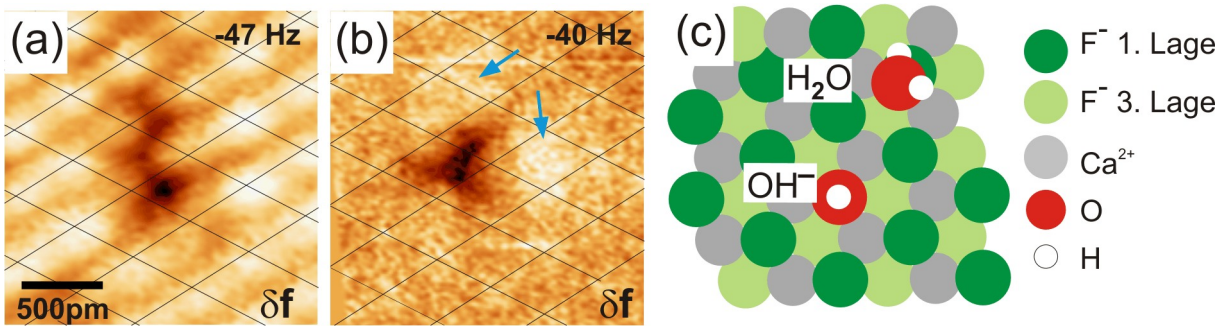


Abbildung 5.11: Kontrast und Position über den unterschiedlichen Adsorbattypen. **(a)** $CaF_2(111)$ -Oberfläche mit einem stationären Adsorbat und **(b)** einem mobilen Adsorbat. Neben dem dunkel erscheinenden Teil gibt es außerdem zwei helle Bereiche im oberen Bildteil (blaue Pfeile). Die gestrichelten Linien bilden ein Gitter, auf dessen Schnittpunkten jeweils ein Calciumion der Oberfläche liegt. Aufgrund der Mobilität der manipulierbaren Adsorbate wurde die Messung in **(b)** bei kleinerem Δf aufgenommen als die Messung in **(a)**. Die Calciumpositionen sind aus diesem Grund in **(b)** nur schwach sichtbar und wurden durch Fourier-Transformation und anschließende Filterung des gemessenen Bildes lokalisiert. Ein Modell der entsprechenden Oberflächenstruktur und Adsorptionsgeometrie für beide Spezies ist in **(c)** illustriert. Stationäre Hydroxide erscheinen als dunkler, klar definierter Bereich an der Stelle eines Fluorions der ersten Fluorlage. Mobile Wassermoleküle hingegen erscheinen als dunkler, unschärferer Bereich zwischen zwei Calciumpositionen.

von Hydroxid OH^- als nicht manipulierbare Spezies defektinduziert sein muss. Dies erklärt den Sättigungseffekt bei der Bildung stationärer Adsorbate auf der Oberfläche. Wenn die bei der Spaltung erzeugten Defekte abgesättigt sind, adsorbiert molekulares Wasser an der Oberfläche.

Dies ist verständlich, wenn man sich die elektronische Struktur des Substrats vor Augen hält: Eine perfekte $CaF_2(111)$ -Oberfläche besitzt keine ungepaarten Elektronen oder freien f- bzw. d-Orbitale, wie sie für reaktivere Oberflächen von Übergangsmetallsalzen charakteristisch sind [215, 216]. Somit besitzen die defektfreien Oberflächen keine Möglichkeit, die homolytische Dissoziation von Bindungen, also die Spaltung unter Ausbildung ungepaarter Elektronen, zu katalysieren oder eine Bindung über π-Orbitale zu einem Adsorbat auszubilden. Einzig polare Spezies des Restgases können deshalb an diese Oberflächen über elektrostatische Wechselwirkungen binden.

Weniger polare Spezies als Wasser sollten somit sogar eine noch geringere Bindungsenergie als Wasser auf CaF_2 aufweisen, so dass bei Raumtemperatur ihre Adsorption nicht zu erwarten ist. Das Restgas besteht aus unpolaren Gasen wie Wasserstoff (H_2), Stickstoff (N_2), Kohlendioxid (CO_2) und polaren Spezies wie Kohlenmonoxid (CO) und Wasser (H_2O). Wasser ist daher die einzige Komponente, die überhaupt adsorbiert.

Die Bindung von Wassermolekülen zu einem Calciumfluoridsubstrat wird durch elektrostatische Wechselwirkungen vermittelt und hat laut de Leeuw et al. bei 50 % Bedeckung mit Wasser eine Stärke von 0.64 eV (61.8 kJ mol^{-1}) Die Größenordnung dieser Bindungsenergien konnte

auch in den theoretischen Untersuchungen zur Einzelmoleküladsorbtion von A. Foster reproduziert werden, auf die in Kapitel 7 auf Seite 111 ausführlich eingegangen wird.

Für die Position des mobilen Adsorbats lassen sich somit zwei verschiedene Ansätze diskutieren. Eine Möglichkeit ist die Adsorption eines Wassermoleküls auf einem Calciumion mit einer schwachen Bindung zu einem der benachbarten Fluorionen. Die Diffusionsbarriere für ein Molekül in dieser Konfiguration ist jedoch vergleichsweise klein. Für ein einzelnes Molekül auf der idealen $CaF_2(111)$ -Oberfläche beträgt sie gerade einmal 0.2 bis 0.3 eV. Bei dieser Barriere ist eine starke Diffusion der Adsorbate bei Raumtemperatur zu erwarten (Vgl. Decacyclene auf Cu(110), welches mit einer Diffusionsbarriere von 0.6 eV bei Raumtemperatur bereits starke Mobilität zeigt. [198]). Die mobilen Adsorbate in den hier vorgestellten Experimenten sind jedoch bei Raumtemperatur über die Größenordnung von einer viertel Stunde und länger positionsstabil, so dass es sehr unwahrscheinlich erscheint, dass das mobile Adsorbat stabil auf dem Calciumion gebunden ist. Die zweite Möglichkeit ist die Adsorption des Wassermoleküls an einer zweiten Defektart auf der Oberfläche, die keine Dissoziation des Wassermoleküls ermöglicht. Dieses Modell wird in Abschnitt 7 auf Seite 111 noch ausführlich vorgestellt. Für den Augenblick reicht jedoch die Feststellung aus, dass das mobile Adsorbat von einem Wassermolekül gebildet wird, dass zwei Calciumionen überbrückt.

6 Manipulation von Wassermolekülen auf Fluorid-Oberflächen

Wie bereits in den vorherigen Abschnitten angesprochen, zeigt die Manipulation von Adsorbaten auf der $CaF_2(111)$ eine ausgeprägte Vorzugsrichtung. Somit lag nahe, dass sich die mobilen Adsorbate *kontrolliert* auf Erdalkalifluorid-Oberflächen bewegen lassen. Voraussetzung für die erfolgreiche Manipulation eines Adsorbats ist zum einen das *kontrollierte Aufnehmen* und Beenden der lateralen Verschiebung und zum anderen die Abbildung des Manipulationsergebnisses, *ohne* dass das Adsorbat seine Position durch die Messung ändert.

Im folgenden Abschnitt werden die wichtigsten mit der Manipulation verbundenen Beobachtungen vorgestellt. Zuerst folgt eine Übersicht über das Manipulationsprotokoll, anschließend ein Abschnitt zur Reproduzierbarkeit des Manipulationprozesses. Danach werden Parameter, nämlich Scanrichtung und Geschwindigkeit, vorgestellt, mit denen die Manipulationsrichtung beeinflusst werden kann. Nach einer Diskussion über die Rolle der dissipativen Wechselwirkungen im Manipulationsprozess folgt die Analyse des Manipulationspfades, aus dem auf einen pushing-Mode-Mechanismus geschlossen wird. Im vorletzten Teil werden Faltungseffekte diskutiert. Der Abschnitt schließt mit der Untersuchung der Manipulationsprozesse auf den verwandten Fluorid-Oberflächen SrF_2 und BaF_2 .

Tatsächlich konnten in den Experimenten zwei verschiedene Detuningbereiche identifiziert werden, in denen zum einen die Manipulation und zum anderen eine reine Abbildung des Geschehens an der Oberfläche möglich ist. Im ersten Modus, dem *Abbildungsmodus* ist die durchschnittliche Verstimmung Δf während des Scans vergleichsweise klein.
Daraus folgt, dass der Abstand von der Spitze zur Oberfläche und somit auch zum Adsorbat relativ groß ist. Die Situation ist modellhaft in Abbildung 6.1 **(a)** gezeigt. Die Spitze rastert in diesem Modus in einem Abstand über die Oberfläche, der die Detektion des Adsorbates erlaubt. Jedoch übt sie nicht die Kraft auf das Adsorbat aus, die nötig wäre, um es auf der Oberfläche zu verschieben.

Im zweiten Modus, dem *Manipulationsmodus*, wird Δf deutlich größer gewählt (typischerweise zwischen 10-15 Hz größer) und somit der Abstand der Spitze von der Oberfläche deutlich verkleinert (siehe Abbildung 6.1 **(b)**). In diesem Modus ist die Manipulation der mobilen Defekte möglich, die sich in der Ausprägung eines kettenförmigen Manipulationspfades im Bild widerspiegelt. Die genaue Größe des Detunings unterscheidet sich natürlich von Spitze zu Spitze und kann über große Bereich variieren, da zum Beispiel mit größerem Spitzenradius die langreichweitigen Kräfte einen größeren Anteil am Detuning haben (siehe auch Abschnitt 2 auf 3).

Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Modi ist also der Abstand zur Oberfläche und die damit auf das Adsorbat wirkende Kraft. Bereits aus dieser Betrachtung lässt sich ableiten, dass für die Manipulation mobiler Adsorbate eine deutliche Barriere existieren muss. Stationäre Adsorbate bleiben auch unter den Manipulationsbedingungen stabil und konnten in keinem der Experimente durch Wechselwirkung mit der Spitze bewegt werden.

Die Manipulation erfolgte nach einem einfachen Protokoll, da es in dieser Arbeit vor allem darum ging, grundlegende Phänomene der Manipulation zu identifizieren und weniger darum, gezielt Nanostrukturen auf der Oberfläche zusammenzusetzen. Die Oberfläche wurde analog zu dem Vorgehen bei der Aufnahme von Abbildungen der Oberfläche rastergescannt. Das heißt, es existiert eine schnelle Scanrichtung, entlang derer sich die Spitze zeilenweise über die Oberfläche bewegt und eine langsame Scanrichtung, entlang derer die Zeilen nacheinander aufgenommen und anschließend zu einem Bild zusammengefügt werden.

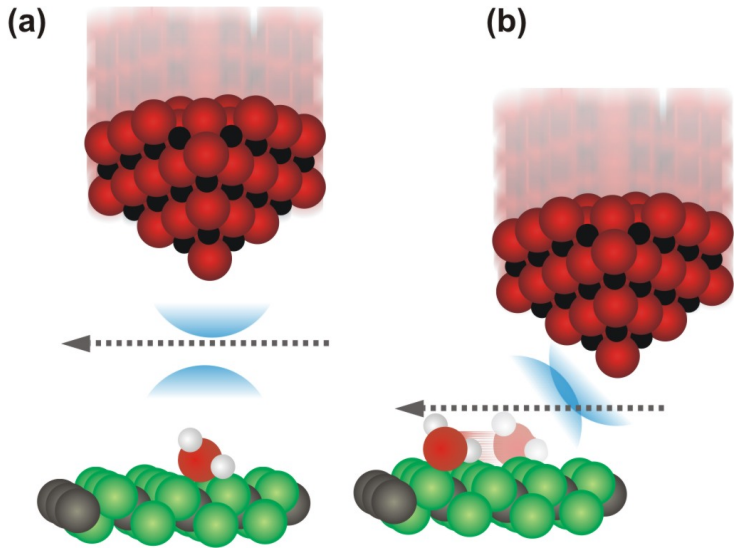


Abbildung 6.1: Das Prinzip der Manipulation bzw. Abbildung eines Adsorbates auf $CaF_2(111)$. Gezeigt ist eine mit SiO_x (Sauerstoff rot, Silizium schwarz) bedeckte Spitze, die sich über das Substrat nach links bewegt (Scanrichtung, ←--). Auf dem Substrat CaF_2 (Calcium grau, Fluor grün) ist ein H_2O-Molekül (Wasserstoff weiß, Sauerstoff rot) adsorbiert. **(a)** *Abbildungsmodus*: Die Wechselwirkung (blau schattierte Kreissegmente) auf atomarer Skala reicht aus, um ein Bild der Oberfläche zu erhalten. **(b)** *Manipulationsmodus*: Wird der Abstand weiter verringert, wird die Wechselwirkung (Überlappung der Kreissegmente) so groß, dass nicht nur abgebildet, sondern auch manipuliert wird.

6.1 Präzision der Manipulation

Die Anwendung der beiden Messmodi ist in Abbildung 6.2 gezeigt. Das in **(a)** markierte Adsorbat soll nach unten verschoben werden. Zuerst wird ein Scan im Abbildungsmodus durchgeführt, um das Zieladsorbat und die Zielposition der Manipulation zu identifizieren. Es folgt ein Scan im Manipulationsmodus, der in **(b)** gezeigt ist. Auf der Höhe, an der sich das mobile Adsorbat im Übersichtsbild befand, kommt es zum Einsetzen der Manipulation, welche sich als kettenförmige Struktur im Scanbild manifestiert. Jeder einzelne Schritt auf dem Substrat ist als deutlich ausgeprägtes Minimum sichtbar, so dass die charakteristische Kettenstruktur entsteht. Bei Erreichen der Zielposition wird das Detuning sofort wieder auf die kleinen Werte des Abbildungsmodus' reduziert und die Manipulation endet. Wie Teilbild (c) zeigt, befindet sich das Adsorbat exakt an der Stelle, an der die Manipulation unterbrochen wurde. Somit ist bereits eine starke Indikation dafür gegeben, dass sich das Adsorbat ausschließlich aufgrund der Wechselwirkung mit der Spitze auf dem Substrat bewegt.

Für eine weitere Verifikation dieser These soll die Manipulation eines Wassermoleküls weg von einem stationären Hydroxid (OH^-) betrachtet werden. Da OH^- nicht manipulierbar ist

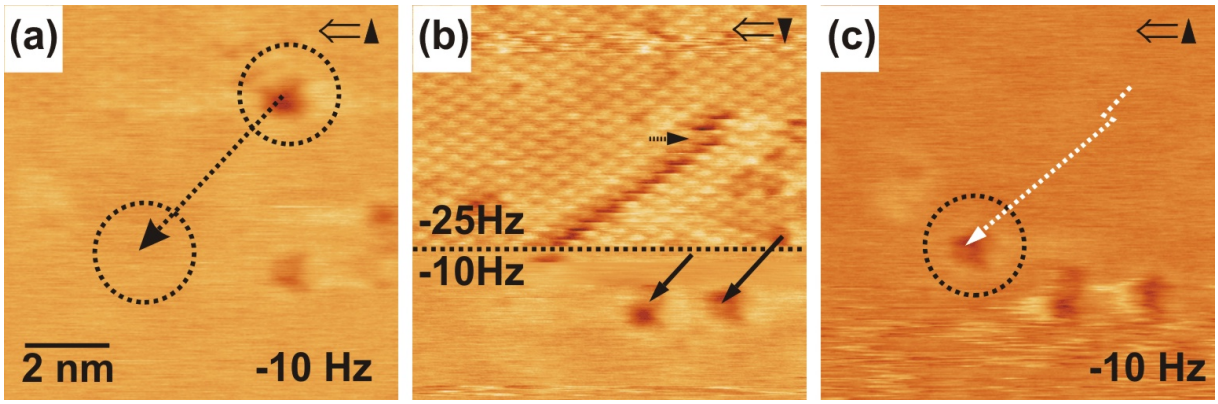


Abbildung 6.2: Manipulation eines ausgewählten Adsorbats zu zwei anderen auf der Oberfläche. Die langsame Scanrichtung (▼) und die dazu senkrechte schnelle Scanrichtung (⇐) werden in der oberen rechten Ecke jedes Teilbildes angezeigt. **(a)** Zeigt einen Übersichtsscan unter Abbildungsbedingungen. Das obere Adsorbat (gepunkteter Kreis) soll entlang des vorgegebenen Pfades (gestrichelter Pfeil) zur Zielposition (ebenfalls gepunkteter Kreis) verschoben werden. **(b)** Zeigt den Manipulationsvorgang über 13 Ca-Ca-Abstände. Im oberen Bereich wurde unter Manipulationsbedingungen gescannt, im unteren Bereich unter Abbildungsbedingungen. Zwischen den Bereichen wird an der gepunkteten Linie gewechselt. Während der Manipulation springt das Adsorbat um einen Atomabstand entlang der schnellen Scanrichtung (Glitch), was durch den horizontalen Pfeil in (b) markiert ist. Erreicht die Spitze die beiden verbleibenden Adsorbate auf der Oberfläche, werden diese ebenfalls manipuliert und bewegen sich entlang der durchgehenden Pfeile nach unten. Weil das rechts befindliche Adsorbat eher in den Wechselwirkungsbereich der Spitze gelangt, ist sein Manipulationspfad mit 2.7 nm länger als der des linken Adsorbats (1.7 nm). **(c)** Zeigt die neue Konfiguration der Adsorbatgruppe, wobei das anfangs ausgewählte Adsorbat seine Zielposition (gepunkteter Kreis) mit der Abweichung um einen Ca-Ca-Abstand erreicht hat.

und somit während des gesamten Experiments an der gleichen Stelle der Oberfläche verharrt, dient es in der Sequenz als eine Art Anker, an dem die Präzision der Relativbewegung des Wassermoleküls beurteilt werden kann.

In Abbildung 6.3 ist eine Situation gezeigt, in der OH^- und ein Wassermolekül nach der Behandlung der $CaF_2(111)$ -Oberfläche mit dem Äquivalent von 5 Langmuir Wasser unmittelbar nebeneinander auf der Oberfläche auftreten. Das Langmuir ist eine Einheit für die Gasdosis, der eine Oberfläche ausgesetzt wird. ($1\mathrm{L} \equiv 1\mathrm{torr} \cdot \mu\mathrm{s}$. Dies entspricht ungefähr einer Monolage, wenn der Haftkoeffizient des Adsorbats auf der Oberfläche 1 wäre [217]) Durch einfaches Abrastern der Oberfläche von oben nach unten unter hohem Δf von -50 Hz, wird das mobile Wassermolekül kontrolliert nach unten über 10 Calcium-Reihen hinweg verschoben. Der Manipulationsprozess ist in den Bildern als deutlicher kettenförmiger Kontrast sichtbar. Die Manipulation wird in dem Augenblick beendet, in dem Δf auf -35 Hz reduziert wird und somit der Abstand zwischen Spitze und Adsorbat steigt. Dieser Prozess ist äußerst reproduzierbar, wie die Manipulationen in Teilbild **(b)** und **(c)** zeigen. Da der Manipulationspfad immer genau an der Stelle wieder einsetzt, an der er im Bild vorher endete, folgt, dass sich das Adsorbat exakt durch den Experimentator auf der Oberfläche platzieren lässt.

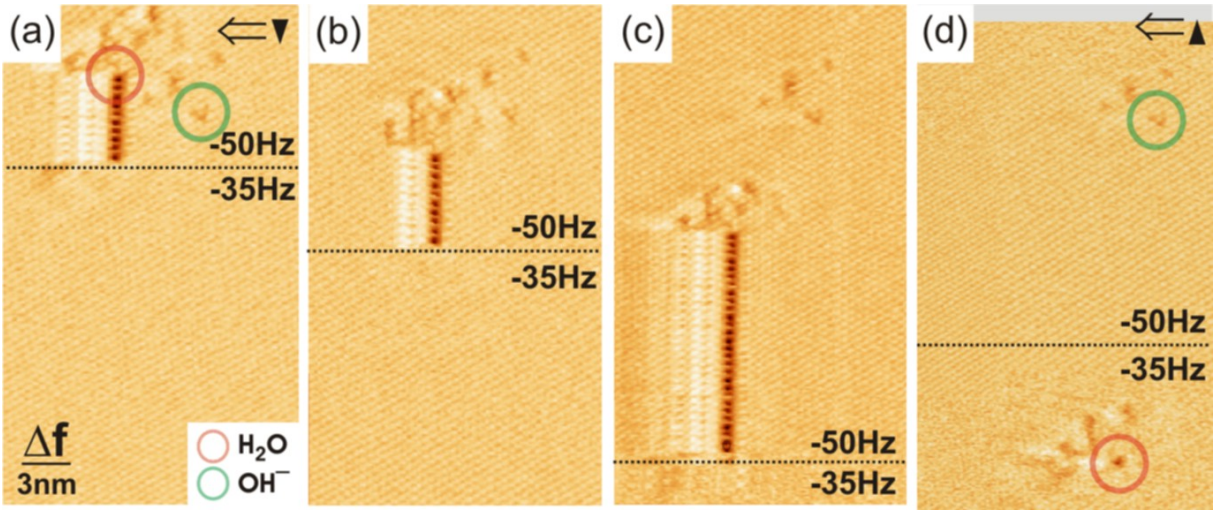


Abbildung 6.3: Manipulationsserie nach der Dosierung einer $CaF_2(111)$ -Oberfläche mit dem Äquivalent von 5 Langmuir Wasser. Wasser als mobile und Hydroxid als stationäre Spezies werden durch Manipulation des Wassermoleküls getrennt. Hierzu wird das Wassermolekül über **(a)** 10, **(b)** 10 und **(c)** 28 Calciumreihen manipuliert, indem die Oberfläche bei -50 Hz gescannt wird. Die langsame Scanrichtung wird durch ein gefülltes Dreieck (▲) in der oberen rechten Ecke jedes Teilbildes angezeigt. Senkrecht dazu steht die schnelle Scanrichtung, welche durch einen offenen Pfeil (⇒) symbolisiert wird. **(d)** Wenn die Wechselwirkung mit dem Adsorbat verringert wird, indem die Verstimmung auf -35 Hz reduziert wird, bleibt das Molekül an der gewünschten Position zurück und kann ohne weitere Manipulation abgebildet werden. (d) ist um einen kleinen Betrag entlang der langsamen Scanrichtung um die thermische Drift korrigiert worden, was durch den grauen Bereich im oberen Teil der Abbildung markiert ist.

6.2 Abhängigkeit der Manipulation von der Scanrichtung

Wie im vorherigen Abschnitt schon vorgestellt wurde, beruht das Manipulationsprotokoll auf dem Raster-Scannen der Oberfläche bei hoher Verstimmung. Ändert man die Scanrichtung, werden abhängig von der Spitzengeometrie unterschiedliche Vorzugsrichtungen der Manipulation beobachtet. Das bedeutet, dass für jede Spitze bei einer gegebenen Scanrichtung eine unterschiedliche bevorzugte Manipulationsrichtung existiert. Die Unterschiede kommen vor allem aufgrund von Unterschieden der Geometrie der Nanospitze zustande, welche die Wirkungsrichtung der manipulierenden Kraft definiert.

Allen Spitzen gemeinsam ist jedoch, dass bei einer typischen Scangeschwindigkeit von

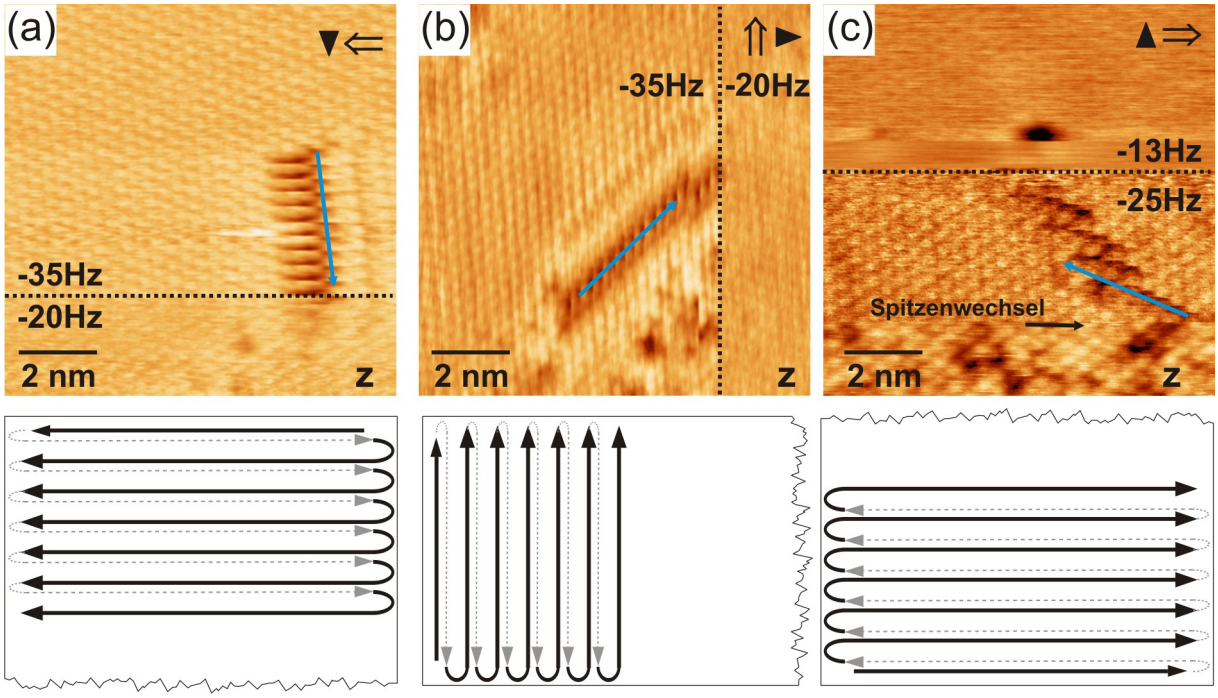


Abbildung 6.4: Manipulation entlang verschiedener Oberflächenrichtungen abhängig von der Scanrichtung. Der obere Teil zeigt das jeweilige Messergebnis, die Skizze darunter verdeutlicht den Weg der Spitze auf der Oberfläche während der Messung. Der Vorwärtsrichtung entspricht ein Scan rechts→links. Der Manipulationspfad (blauer, durchgezogener Pfeil) wird durch die Kombination von langsamer Scanrichtung (►) und schneller Scanrichtung (⇒) bestimmt. In **(a)** wird eine Manipulation entlang der $[1\bar{1}0]$-Richtung beobachtet (0°). **(b)** Werden schnelle und langsame Scanrichtung vertauscht, ändert sich die Manipulationsrichtung um 120° und das Adsorbat bewegt sich entlang der $[\bar{1}10]$-Richtung. In **(c)** wurde von unten nach oben gescannt, wobei sich die Manipulationsrichtung wieder um 120° dreht, so dass das Adsorbat entlang der $[01\bar{1}]$-Richtung wandert. Die kleinen durchgehenden Pfeile (→) in Teilbild **(c)** markieren *Glitches*, also unkontrollierte Adsorbatsprünge, welche wahrscheinlich aufgrund von Fluktuationen der Spitzengeometrie auftraten.

30 ms/nm drei verschiedene Manipulationsrichtungen auf der Oberfläche beobachtet werden, deren Trajektorien jeweils einen Winkel von 120° einschließen.

Um die Manipulationsrichtungen eindeutig identifizieren zu können, kann man die Kontrastbildung auf der idealen Oberfläche ausnutzen, die bereits in Abschnitt 5.1.2 auf Seite 62 ausführlich vorgestellt wurde. Für die in Abbildung 6.4 gezeigte Oberfläche wurden Aufnahmen sowohl mit negativ wie auch mit positiv terminierter Spitze erzielt. Die Orientierung des Kristalls unter der Spitze kann somit für diesen Fall konkret festgelegt werden. Vergleicht man nun die beobachteten Manipulationswinkel aus Abbildung 6.4 und die Orientierung der (111)-Oberfläche aus Abbildung 6.5, so wird klar, dass der 120°-Winkel zwischen den Manipulationsrichtungen direkt mit der Struktur des Substrats korreliert ist, da dieses eine C_3-Symmetrie besitzt. Die Hauptmanipulationsrichtungen fallen mit den zur $[1\bar{1}0]$-Richtung äquivalenten Oberflächenrichtungen zusammen.

Somit lässt sich schlussfolgern, dass die Manipulation entlang der Oberflächenrichtungen höchster Symmetrie stattfindet, nämlich von einer Calciumbrückenposition zur nächsten benachbarten. Diese Bevorzugung einer Manipulationsrichtung wurde auch in STM Experimenten auf Edelmetalloberflächen berichtet. Dort lassen sich Adsorbate häufig leichter und somit bevorzugt entlang der dichtest-gepackten Richtung der Oberfläche manipulieren, da in diesen Richtungen die Potentialhyperfläche geringere Barrieren aufweist, als in den anderen Richtungen [218]. Die Manipulationskurven reproduzieren deshalb die Periodizität des unterliegenden Substrats [219].

Wie bereits angesprochen, ist die Hauptrichtung der Manipulation nicht für alle Spitzen gleich. Es zeigt sich vielmehr, dass sie von einer Kombination aus Spitzengeometrie und der Relation von langsamer und schneller Scanrichtung relativ zur Orientierung des darunterliegenden Substrats bestimmt wird. In einigen Fällen existieren *Glitches* im Manipulationspfad. Das sind

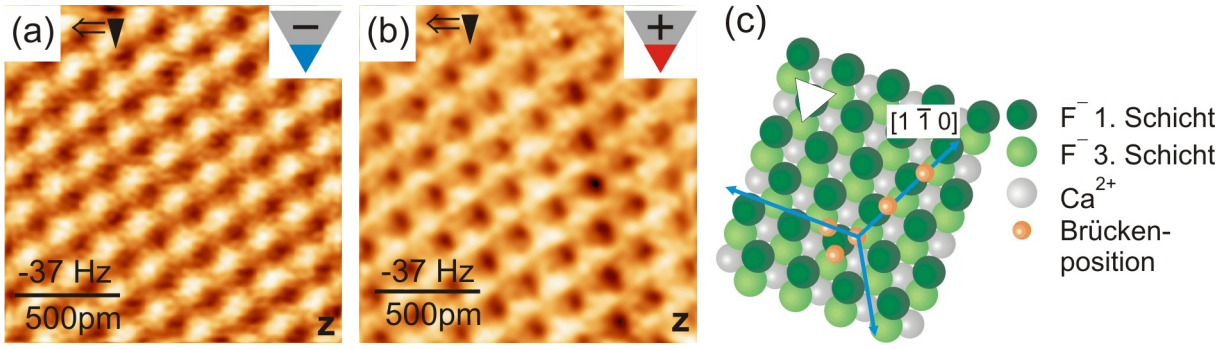


Abbildung 6.5: Verwendung der unterschiedlichen Kontrastbildung zur Determination der Orientierung der (111)-Oberfläche eines CaF_2-Kristalls. **(a)** Zeigt die Messung mit einer negativ terminierten Spitze, die zur Abbildung des Calciumuntergitters führt. **(b)** Zeigt einen gleichgroßen Scanbereich, gemessen mit einer positiv terminierten Spitze, so dass das Fluoruntergitter sichtbar ist. In **(c)** ist das aus diesen Informationen abgeleitete Modell der Oberflächenorientierung gezeigt. Die Manipulationsrichtungen aus Abbildung 6.4 sind als blaue Pfeile (⟶) ebenso eingezeichnet, wie die vom Adsorbat während der Manipulation besetzten Brückenpositionen.

Stellen, an denen das Molekül unkontrolliert in eine der anderen möglichen Manipulationsrichtungen abgelenkt wird, weil sich die Geometrie der Nanospitze ändert. Diese Fluktuationen sind jedoch so subtil, dass sie meist nicht zu einer Kontraständerung über dem Substrat führen. Weder die Abhängigkeit des Manipulationspfades von der Scanrichtung noch das Auftreten von *Glitches* kann bisher vorhergesagt werden.

Beide sind jedoch höchstwahrscheinlich von der Struktur und Stabilität der Nanospitze abhängig. Dies zeigt deutlich Abbildung 6.4 **(c)**. Zu Beginn der Manipulation bewegt sich das Adsorbat entlang derselben Oberflächenrichtung wie auch schon in **(b)**. Danach tritt ein Spitzenwechsel auf, der an der Kontraständerung über dem Substrat erkennbar ist. Das Adsorbat wird entlang eines um 120° gedrehten Pfades weitermanipuliert. Da die Spitze weiterhin instabil bleibt, kommt es immer wieder zu Glitches, da kleine Änderungen in der Orientierung und Stärke der lateralen Kraft auftreten, welche während der Manipulation auf das Wassermolekül wirkt. Somit ändert sich kurzzeitig die Vorzugsrichtung der Manipulation.

Dies zeigt jedoch auch, dass die Anwendung von fortgeschrittenen Manipulationsprotokollen, die entlang der Hauptrichtungen des Substrates laufen und das Adsorbat entlang der Richtung der kleinsten Barriere bewegen, eine weitaus höhere Kontrolle des Manipulationsprozesses erlauben sollte.

6.3 Abhängigkeit von der Scangeschwindigkeit

Die Manipulationsrichtung bzw. die Vorzugsrichtung für die Bewegung des Adsorbates kann durch eine Reihe von Parametern beeinflusst werden. Eine sehr deutliche Änderung der Manipulationsrichtung lässt sich einfach durch eine Variation der Scangeschwindigkeit erreichen, wie in Abbildung 6.6 zu sehen ist. Der Manipulationspfad ist in Teilbild **(a)** für die Vorwärtsrichtung und **(b)** für die Rückwärtsrichtung gezeigt, während im Modell in Teilbild **(c)** eine Serie von Positionen markiert ist, die während der Bewegung des Adsorbates besetzt zu werden scheinen.

Bei kleinen Scangeschwindigkeiten erscheint der Manipulationspfad breiter als bei schnellen Scans und Sprünge treten häufiger in der Richtung der langsamen Scanrichtung entlang dem zum $[1\bar{1}0]$-Richtung (siehe Abbildung 6.5) äquivalenten Pfad auf, der den kleinsten Winkel mit der langsamen Scanrichtung einschließt.

Mit steigender Scangeschwindigkeit wird der sichtbare Manipulationspfad immer schmaler und die Manipulation erscheint entlang der schnellen Scanrichtung gerichteter. Ein Vergleich mit dem in Abbildung 6.5 **(c)** gezeigten Modell beweist, dass nun die Hochsymmetrierichtung bevorzugt wird, die den kleinsten Winkel mit der schnellen Scanrichtung einschließt. Dazwischen

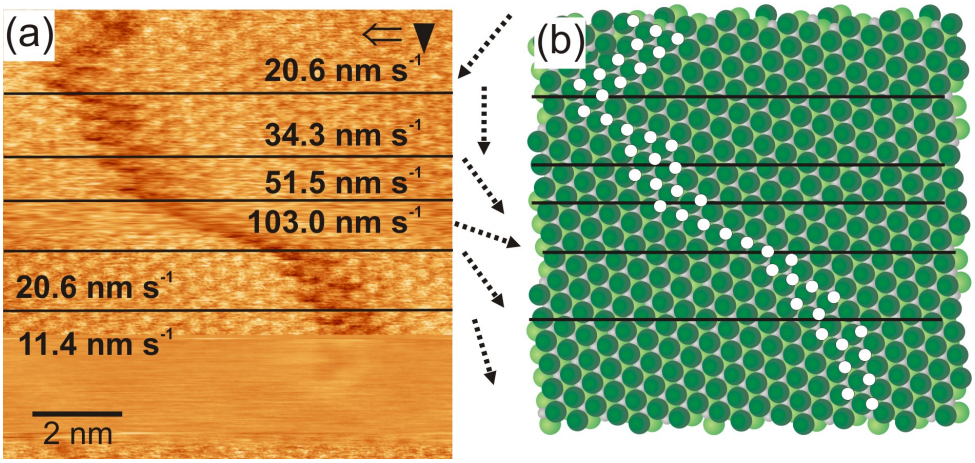


Abbildung 6.6: Die Richtungsänderung des Manipulationspfades bei variierender Scangeschwindigkeit.
(a) Zeigt ein Topographiebild bei durchschnittlichem Detuning $\Delta f = 35$ Hz (Manipulationsmodus). Die Scangeschwindigkeit wurde systematisch variiert, Bereiche unterschiedlicher Scangeschwindigkeit sind durch horizontale Linien getrennt. Um den Kontrast des unterliegenden Substrats zu verstärken, wurden die Rohdaten mit dem FFT-gefilterten Bild der Aufnahme im Verhältnis 4:1 gemischt. Die schwarzen Linien trennen Bereiche unterschiedlicher Scan-Geschwindigkeit. Abhängig von der Scangeschwindigkeit resultieren bei identischer Scanrichtung unterschiedliche Manipulationsrichtungen (gepunktete Pfeile). **(b)** Die weißen Kreise in den Schemata markieren die Positionen der größten Frequenzverstimmung während des Manipulationsprozesses auf CaF_2 (Fluor grün, Calcium dunkelgrau). Diese Positionen befinden sich jeweils entlang der $[1\bar{1}0]$-Richtung (siehe Abbildung 6.5) und ihren Äquivalenten auf dem Substrat.

liegende Pfade entstehen durch eine Kombination von Sprüngen entlang $[1\bar{1}0]$ und ihren Äquivalenten, wobei die Manipulation abwechselnd mehr entlang der schnellen oder der langsamen Scanrichtung stattfindet. Durch die richtige Wahl der Scangeschwinigkeit, kann somit eine Vielzahl von Manipulaionsrichtungen eingestellt werden, wie in Teilbild **(a)** anhand der gestrichelten, schwarzen Pfeile angedeutet wurde.

Die Form der resultierenden Manipulationspfade zeigt jedoch auch, dass praktisch nur Sprünge zum nächsten benachbarten äquivalenten Adsorptionsplatz auftreten. Das hier gezeigte Phänomen ist ebenso wie die Richtungsabhängigkeit des Manipulationspfades von der Scanrichtung und von der Geometrie der Nanospitze abhängig.

6.4 Informationen in anderen Messkanälen

Um weitere Aussagen über die Natur des Manipulationsmechanismus' zu erhalten, ist eine Analyse der anderen, gleichzeitig aufgenommenen Messgrößen eines NC-AFM-Experiments notwendig. Neben dem Detuning Δf und der Topografie z sind dies die Amplitude A und die Energiedissipation Γ. Während die Variation von Δf im Wesentlichen von konservativen Wechselwirkungen abhängt (siehe Abschnitt 2 auf Seite 3) ist Γ ein Maß für die nichtkonservativen Wechselwirkungen (siehe Abschnitt 2.2, Seite 10). Ein ausgeprägter Kontrast in diesem Kanal sollte während einer Manipulation dann auftreten, wenn eine Bindung zwischen Spitze und Adsorbat ausgebildet wird und diese aufgrund der Schwingung der Spitze periodisch gebrochen und neu gebildet wird.

In Abbildung 6.7 werden die Informationen aus allen gleichzeitig aufgenommen Kanälen während des Scans des gleichen Oberflächenausschnitts gezeigt. Die Sequenz **(a)** bis **(c)** zeigt eine Aufnahme im Abbildungsmodus. Während in z und Δf die atomare Korrugation des Substrats sichtbar wird, ist ein eventuell vorhandener atomarer Kontrast in Γ unter der Rauschgrenze des Mikroskops. Die Profile in Teilbild **(g)**, **(h)** und **(i)** zeigen die Größenordnung der beobachteten Signale entlang der Oberfläche, auf der auch der Manipulationspfad liegt. In Magenta sind die Signale im Abbildungsmodus gehalten, während die schwarzen Profile für die Signale im Manipulationsmodus stehen.

Im Abbildungsmodus ist wie zu erwarten die Korrugation von z mit 2 pm und Δf mit 1.5 Hz recht gering. Im Manipulationsmodus steigt sie stark an, nämlich um Faktor 30 in z und Faktor 3.5 in Δf. Gleichzeitig steigt Γ über das Rauschlevel auf einen Wert von 86 meV/cycle, ohne dass eine besondere Erhöhung der Werte über dem Manipulationspfad vorliegt.

Oft ist unter Manipulationsbedingungen ein schwacher Kontrast in Γ über dem Substrat sichtbar. In 6.7 **(f)** ist zusätzlich noch eine sehr schwache Ausprägung über dem Manipulationspfad zu beobachten. Sie ist jedoch nicht signifikant (siehe Dissipationsprofile in Abbildung 6.7) und tritt auch nicht in allen Experimenten auf. Die Anwesenheit und auch Stärke des Dissipationskontrasts ist im Wesentlichen von der Zusammensetzung und den Bindungsverhältnissen an der Spitze abhängig und zeigt keine Korrelation mit dem Auftreten der Manipulation.

Weitere Kontrastmerkmale sind nicht erkennbar. Wenn die Wechselwirkung zwischen Ober-

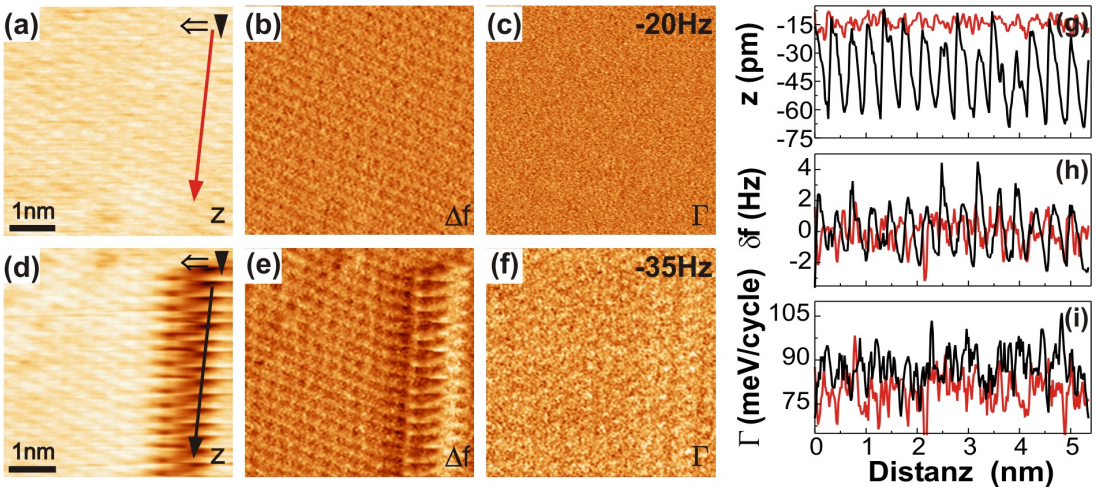


Abbildung 6.7: Kontrastbildung in der Topographie (z), Detuning (Δf) und Dissipation (Γ), gleichzeitig aufgenommen auf einem Bereich von 10.2×10.2 nm im *Abbildungsmodus*. (**(a)**-**(c)**) und im *Manipulationsmodus* (**(d)**-**(f)**). Die Profile **(g)-(i)** wurden entlang des Manipulationspfades (Pfeil in (a) bzw (d)) in *allen* gezeigten Aufnahmen genommen. Aus Gründen der Sichtbarkeit ist jedoch der Pfad nur im Topogaphiebild z eingezeichnet. Der Abbildungsmodus ist rot, der Manipulationsmodus schwarz gekennzeichnet. δf steht für die Korrugation des Detuning-Signals (Differenz zwischen Sollverstimmung Δf_{set} und gemessener Verstimmung Δf). Die Abbildungen zeigen nicht den gesamten gescannten Bereich, sondern nur den Ausschnitt, in dem der Manipulationspfad im Detuning-Kanal sichtbar ist. Aus diesem Grund ist die ursprüngliche Position des Adsorbates in den Aufnahmen nicht sichtbar.

fläche bzw. Adsorbat und Spitze die periodische Bildung und Trennung von chemischen Bindungen beinhalten würde, wäre ein deutlicher Anstieg der Dissipation über dem Adsorbat zu erwarten. Deshalb kann die Abwesenheit eines zur Manipulation gehörenden Dissipationssignals als starkes Anzeichen gewertet werden, dass nichtkonservative Wechselwirkungen keine treibenden Kräfte des Manipulationsprozesses sind.

Analyse der Manipulationspfade Das ausgeprägteste und interessanteste Merkmal der Manipulation ist der kettenförmige Kontrast, der während des Manipulationsvorgangs entsteht. Er erlaubt, wie bereits in den vorherigen Abschnitten angedeutet, eine direkte Aussage über die Manipulationsrichtung während des Manipulationsprozesses. In keinem der Experimente war die Manipulationsrichtung direkt zu der Scanrichtung äquivalent. Wie in den vorherigen Abschnitten schon klar wurde, besetzen die mobilen Adsorbate eine ausgewiesene Adsorptionsposition auf der Oberfläche im Manipulationsprozess. Sie bewegen sich immer zur nächsten äquivalenten Position entlang der $[1\bar{1}0]$-Richtung und ihrer Symmetrieäquivalente. Welche der möglichen Richtungen letztendlich bevorzugt wird, wird aus einer Kombination von Spitzengeometrie und Scanrichtung bestimmt. Die Manipulationspfade sind nicht auf eine bestimmte Länge limitiert. Wie bereits in den Abbildungen 5.6 und 6.3 gezeigt wurde, kann die Manipulation von mehreren 10 nm bis herunter zu einzelnen Bewegungen in der Größenordnung der Oberflächenperiodizität $d_{\mathrm{Ca-Ca}}$ kontrolliert werden.

In der nachfolgenden Diskussion der Detuning-Werte Δf wird immer dann von einem großen Detuning gesprochen, wenn dessen Absolutwert groß ist. Dies ist zum einem praktikabel, da nur negative Detunings vorkommen und zum anderen intuitiv leichter verständlich, da ein großes Detuning durch eine große attraktive Kraft erzeugt wird. Somit ist der Argumentation bezüglich der aus dem Detuning ableitbaren Kraftverhältnisse auf der Oberfläche leichter zu folgen.

In Abbildung 6.8 ist eine höchstaufgelöste Manipulationsmessung gezeigt, bei der über vier Periodizitäten $d_{\mathrm{Ca-Ca}}$ mit einem durchschnittlichen Detuning Δf von -50 Hz manipuliert wurde. Um eine möglichst einfache Interpretation des Manipulationspfades zu ermöglichen, wurde im constant-height-Modus, also mit vollständig abgeschalteter Abstandsregelung, gearbeitet (siehe Abschnitt 2.3.3).

Folgt man dem Verlauf des Profils in Abbildung 6.8 **(b)** lassen sich wichtige Rückschlüsse auf den Manipulationsvorgang ziehen. Während sich die Spitze entlang der langsamen Scanrichtung dem Adsorbat nähert, vergrößert sich erst graduell und später sehr stark die Wechselwir-

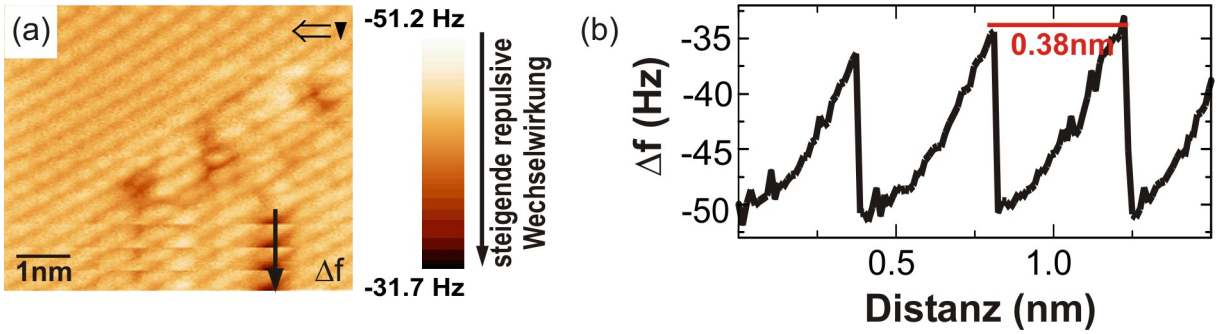


Abbildung 6.8: Analyse des Manipulationspfades und Interpretation des Kontrastes *entlang* des Manipulationspfades eines Wassermoleküls. Die Manipulation fand im constant-height Modus über 4 Ca-Ca-Abstände der (111)-Oberfläche statt. **(a)** Zeigt das Detuning Δf. Im Bild tritt der für Manipulationen typische, starke Kontrast auf. Das in **(b)** gezeigte Profil wurden entlang des in Bild **(a)** eingezeichneten Pfeils über dem Manipulationspfad genommen. Auf der vertikalen Achse ist das Detuning Δf aufgetragen, welches direkt die Stärke der Molekül-Spitzen-Wechselwirkung reflektiert.

kung mit dem Adsorbat, was an der Krümmung des Profils in diesem Teil zu erkennen ist. Weiterhin lässt sich ableiten, dass die Wechselwirkung mit dem Adsorbat repulsiv ist. Wie bereits in Abschnitt 5.2.1 beschrieben wurde, steht die dunkle Farbe in **(a)** für ein geringeres Detuning, das heißt eine geringere attraktive Wechselwirkung, und hat nichts mit dem topographischen Kontrast eines Lochs in der Oberfläche zu tun. Im Verlauf der Annäherung sinkt das Detuning sehr stark, nämlich um 15 Hz auf -35 Hz. Aus der Verringerung des Detunings Δf über dem Adsorbat folgt, dass die Manipulation durch repulsive, laterale Wechselwirkungen verursacht wird.

Das zweite auffällige Merkmal im Profil ist die unmittelbar anschließende, abrupte Zunahme des Detunings auf -50 Hz, also dem Wert, der über dem Substrat ohne Adsorbat gemessen wird. Der Anstieg erfolgt von einem Scanpunkt auf den nächsten. Anschließend wiederholt sich dieser Ablauf (gradueller Anstieg, steiler Anstieg und Unstetigkeit) mit der Periodizität der unterliegenden $CaF_2(111)$ -Oberfläche von 380 pm.

Somit hat das Profil die Form einer Sägezahnfunktion. Der Anstieg des Detunings Δf von -35 Hz auf die -50 Hz des unbedeckten Substrats zeigt außerdem, dass der Sprungabstand vom 380 pm ausreicht, um die Wechselwirkung zwischen Spitze und Adsorbat verschwinden zu lassen. Die Reichweite der lateralen Wechselwirkung ist also sehr kurz.

Die Profilform zeigt auffällige Ähnlichkeit zum Verlauf des Tunnelstroms I in Manipulationen mit dem STM im *pushing-Modus*. Auch wenn in Abschnitt 3 bereits auf die Manipulationsmodi in STM-Experimenten eingegangen wurde, sollen die Parallelen des pushing-Modus zum hier vorliegenden Fall noch einmal zusammengefasst werden.

Im pushing-Modus wird die Tunnelspitze in einem konstanten Abstand zur Oberfläche an das Adsorbat herangeführt. Im Verlauf der Annäherung nimmt der Tunnelstrom kontinuierlich zu, da ein Teil des Stroms durch das Adsorbat fließen kann. Wenn die Distanz zwischen Spitze und Adsorbat kleiner wird, wächst die laterale Kraft, bis das Adsorbat die Diffusionsbarriere überwinden kann. In diesem Augenblick springt es zur nächsten Adsorptionsposition weg von der Spitze. Da sich dabei schlagartig der Abstand zur Tunnelspitze vergrößert, sinkt der Tunnelstrom I stark ab und es resultiert ebenfalls eine sägezahnförmige Manipulationskurve. Ein wichtiger Unterschied zum STM-Fall ist jedoch die Kontrollierbarkeit des Manipulationsvorgangs bei höheren Temperaturen. Für STM-Manipulationen müssen im Allgemeinen sehr niedrige Temperaturen eingehalten werden und nur wenige Manipulationen wurden erfolgreich bei Raumtemperatur durchgeführt [129], da die Diffusionsbarrieren der Adsorbate so gering sind, dass diese bei Raumtemperatur frei diffundieren können [220].

Es ist jedoch plausibel, dass die Diffusionsbarrieren auf isolierenden Oberflächen etwas größer sind als auf Edelmetallsubstraten, da die Oberfläche nicht nur aus einem Atomtyp aufgebaut ist, sondern aus positiven und negativen Ionen, die ein Oberflächenpotential mit stärkerer Korrugation für ein polares Molekül wie das Wasser bieten [160].

Die Analyse der Detuningwerte quer zum Manipulationspfad, also entlang der schnellen Scanrichtung, zeigt perfekte Übereinstimmung der Adsorptionsposition des Adsorbates für die Vorwärts- und Rückwärtsscanrichtung (Profile I-III in Abbildung 6.9 **(b)**). Das Molekül zeigt also keine Mobilität an der Adsorptionsposition. Daraus lässt sich schließen, dass die Bindung des Adsorbats zu seiner Position auf dem Substrat stabil ist.

Aufgrund der repulsiven Wechselwirkung mit der Spitze wäre anderenfalls eine geringe Verschiebung der Adsorbatposition abhängig von der Scanrichtung zu erwarten, da das Molekül der repulsiven Wechselwirkung ausweichen möchte und entsprechend von der Spitze weg rotieren würde.

Während also die Profile in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung meist identisch sind, gibt es immer dann große Unterschiede, wenn das Molekül manipuliert wird. Wie im Profil IV der Serie deutlich sichtbar ist, wird die repulsive Wechselwirkung mit dem Adsorbat in Vorwärtsrichtung schnell größer. Anschließend ist der Sprung des Moleküls zur nächsten Adsorptionsstelle sofortiger Anstieg des Detunings sichtbar. Auffällig ist, dass der Detuningwert an der Sprungposition mit -37 Hz größer ist als der im Profil III gemessene Maximalwert über dem Adsorbat von -35 Hz. Die repulsive Kraft zwischen Spitze und Adsorbat, welche sich im Detuning widerspiegelt, ist also nicht der alleinige Faktor für die Manipulation. Die relative Position von der Spitze zur Oberfläche spielt ebenfalls für den Ablauf der Manipulation eine Rolle.

Analog zu der bei STM-Manipulationen verwendeten Nomenklatur steht das in Abbildung 6.8 gezeigte Profil somit für eine *pushing-Mode-Manipulation*, also die Manipulation durch repulsive laterale Wechselwirkungen. Betrachtet man den Aufbau von Adsorbat und Spitze, lässt sich ein erstes, grobes Modell des Manipulationsvorgangs aufstellen: Da das Wassermolekül einen

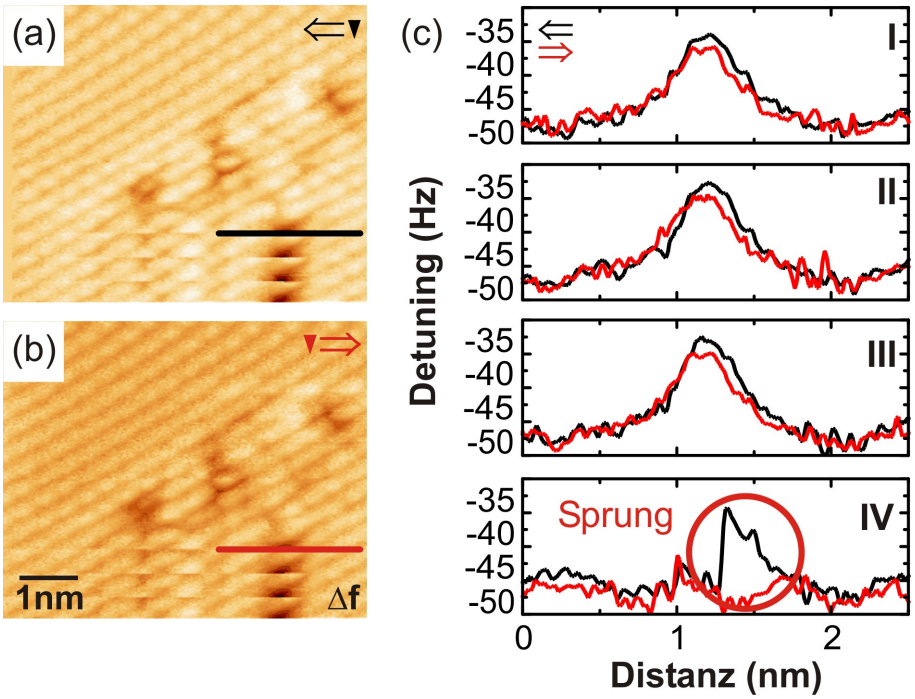


Abbildung 6.9: Analyse des Manipulationspfades und Interpretation des Kontrastes *entlang* der schnellen Scanrichtung, also quer zum Manipulationspfad eines Wassermoleküls. Die Manipulation fand im constant-height Modus über 4 Ca-Ca-Abstände der (111)-Oberfläche statt. Das Detuning Δf ist in Teilbild **(a)** für den Vorwärtsscan ($\Leftarrow$) und **(b)** für den Rückwärtsscan ($\Rightarrow$) gezeigt. Die in **(c)** zusammengestellten Profile wurden entlang der schnellen Scanrichtung ($\Leftarrow$) im Bereich der in **(a)** eingezeichneten schwarzen Linie genommen. Auf der vertikalen Achse ist das Detuning aufgetragen Δf, welches direkt die Stärke der Molekül-Spitzen-Wechselwirkung reflektiert.

Dipol von 1.84 Debye bildet [221], erfolgt die Adsorption an der Oberfläche über die elektrostatische Anziehung zwischen dem partiell negativ geladen Sauerstoff und den positiv geladenen Calciumionen der Oberfläche. Die manipulierende Spitze hat eine negative Terminierung, was sich aus dem scheibenförmigen Kontrast des Substrats (siehe Abschnitt 5.1.2) ableiten lässt. Beim großen mittleren Detuning Δf von -50 Hz befindet sich diese negative Ladung somit sehr nahe an der Oberfläche ($z \leq 0.5$nm). Das Wassermolekül ist in einigem Abstand über der Schicht der Calciumionen adsorbiert und somit ist der Abstand zwischen der Spitze und dem Adsorbat deutlich kleiner als der Abstand von der Spitze zum Substrat.

Daraus lässt sich ableiten, dass kurzreichweitige repulsive Kräfte entlang der Oberfläche, also lateral, wirken, wenn sich die Spitze über oder nahe neben dem Adsorbat befindet. Diese Lateralkräfte können zum einen aufgrund der elektrostatischen Abstoßung zwischen Spitze und Adsorbat, zum anderen aufgrund der Pauli-Repulsion zwischen den beiden auftreten.

Überschreitet diese Kraft die Bindungsstärke der Adsorbat-Substratbindung, wird das Molekül aus seiner Adsorbatposition ausgelenkt. Es springt, um den repulsiven Kräften von der Spitze auszuweichen, zu einer neuen Gleichgewichtsposition auf der Oberfläche von der Spitze weg. Diese Sprünge sind im Detuningsignal Δf deutlich sichtbar und führen zur Ausbildung des Sägezahnprofils entlang des Manipulationsweges.

Je nachdem, wie die die Annäherungsrichtung der Spitze (Scanrichtung) und ihre Verweildauer über dem Adsorbat (Scangeschwindigkeit) gewählt wird, kann abhängig von der Geometrie der Nanospitze die Richtung der Wechselwirkung variiert werden. Damit kann das Adsorbat an praktisch jede Position auf der $CaF_2(111)$ -Oberfläche manipuliert werden.

Interpretation komplexer Manipulationsprofile Bei der Abbildung atomarer Strukturen mit NC-AFM werden häufig Faltungseffekte (siehe Abschnitt 2.4 auf Seite 37) dieser Strukturen mit der Spitze beobachtet. Diese beeinflussen nicht nur die Abbildung von Punktdefekten und Adsorbaten, sondern manifestieren sich auch im Manipulationspfad mobiler Adsorbate. Im folgenden Abschnitt soll exemplarisch der Einfluss von Faltungseffekten auf die Form und Struktur von Manipulationspfaden diskutiert werden.

Ursache der Faltung im rasterkraftmikroskopischen Experiment ist vor allem das Auftreten langreichweitiger Wechselwirkungen, wie z.B. elektrostatische Kräfte. Deshalb kommt es oft zu messbaren Wechselwirkungen mit mehreren Nanospitzen an der Spitze des Cantilevers, die zur Bildgebung über mehrere Nanospitzen führen [222]. Deshalb werden Experimente auf Isolatoren deutlich mehr von solchen Effekten beeinflusst als z.B. Messungen mit STM. Hier fällt der Tunnelstrom zwischen einem Atom an der Spitze und denen des Substrates so schnell ab, dass normalerweise nur ein Atom an der Spitze den gesamten Bildkontrast liefert. Anders als bei STM-Experimenten lässt sich die Zusammensetzung des Spitzenapex im AFM-Experiment nicht so einfach kontrollieren. Während des Scans mit einer AFM-Spitze können Adsorbate aus dem Restgas oder von der Oberfläche aufgenommen werden. Ebenso kann Material von der Spitze auf der Oberfläche deponiert oder umgekehrt von dort aufgenommen werden. Dies kann die Zusammensetzung und Geometrie der Spitze extrem verändern und die Interpretation verkomplizieren, da aus der Faltung resultierende Kontraste durch diese Spitzenänderungen auch noch variieren können.

In allen Manipulationen tritt ein Sägezahnprofil entlang des Manipulationspfades auf. Darüber hinaus sind in vielen Fällen die Manipulationspfade verbreitert oder aus mehreren Vertiefungen zusammengesetzt. Aufgrund des bisher Gesagten sollte ein Manipulationspfad aus nur einer Reihe von scheinbaren Vertiefungen bestehen, die an der Adsorbtionsposition des Wassermoleküls am stärksten ausgeprägt sind. Wie bereits gesagt, ist diese Vertiefung jedoch nicht als wirkliche Einbuchtung in der Oberfläche zu verstehen, sondern ist das Produkt einer Kontrastinversion. Sie kommt allein durch die unterschiedliche Größe der kurzreichweitigen Wechselwirkungen über Substrat und Adsorbat zustande. Eine einfache Form des Manipulationspfades wird bei der Manipulation von wasserbasierten Einzeladsorbaten jedoch nur selten beobachtet. Einer dieser seltenen Fälle ist in Abbildung 6.10 gezeigt. Die scheinbare Vertiefung hat ihre deutlichste Ausprägung auf der Brückenposition zwischen zwei Calciumionen.

Wie schon im Fall der Messungen im constant-height-Modus im letzten Abschnitt sind zwei Bereiche unterschiedlicher Steilheit sichtbar. Es existiert ein deutlicher Pfad mit *einzelnen* aneinander gereihten scheinbaren Vertiefungen in der Oberfläche, die die Position des Adsorbates auf einer Brückenposition zwischen zwei Calciumionen eindeutig bestimmen.

Das sicherste Zeichen, dass Faltungseffekte bei der Interpretation der Manipulationspfade eine Rolle spielen, ist die Form des Kontrastes über einzelnen Punktdefekten. Sie sind die kleinsten denkbaren Strukturen in einem AFM-Experiment und ihre Abbildung wird deshalb am meisten von Faltung beeinflusst.

Man könnte nun meinen, dass auch die Abbildung des Substrats, dessen einzelne Atome abgebildet werden, stark von Faltung beeinflusst wird. Meist wird über dem Substrat jedoch ein praktisch ungestörter Kontrast des Calcium-Untergitters beobachtet, der bereits in Abschnitt

5.1.2 auf Seite 62 vorgestellt wurde. Dies weist darauf hin, dass die Wechselwirkung mit dem Substrat aufgrund der Periodizität der abgebildeten Struktur meist nicht von der Faltung durch Mehrfachspitzen beeinflusst wird, während sie eine wichtige Rolle in der Untersuchung von Adsorbaten spielt.

Wenn Faltung durch die Wechselwirkung des Adsorbates mit mehreren Nanospitzen verursacht wird, erscheint der Punktdefekt nicht mehr kreisförmig, sondern als Gruppe mehrerer scheinbarer Erhebungen oder Vertiefungen auf der Oberfläche. Anhand ihrer Verteilung kann zwischen der Ansammlung von mehreren Adsorbaten, welche ebenfalls als Gruppe von Erhebungen oder Einbuchtungen im Scanbild erscheinen, und Faltungseffekten unterschieden werden. Cluster von Adsorbaten würden in drei verschiedenen, voneinander unabhängigen Richtungen statistisch orientiert auftreten, da jedes einzelne Molekül auf einer äquivalenten Position bindet und die $CaF_2(111)$ -Oberfläche C_3-Symmetrie besitzt. Bei einem Faltungseffekt wird hingegen immer dieselbe Orientierung der Strukturen zum Substrat und auch zueinander beobachtet (siehe Abbildung 6.11), da die Spitze ihre Orientierung zum Substrat innerhalb eines Experiments nicht ändert. Wie bereits im Abschnitt 2.4 auf Seite 37 angesprochen wurde, ist somit das kleinste Objekt mit sich wiederholender identischer Orientierung zur Oberfläche ein Abbild der am Kontrast beteiligten Nanospitzen.

Da Faltungseffekte in der Abbildung stationärer Adsorbate sichtbar sind, wirken sie sicher auch in der Abbildung und Manipulation von Wassermolekülen. Dies zeigt deutlich Abbildung 6.11. Anhand des einzelnen Manipulationspfades in Teilbild (a) sieht man, dass im Scanbereich ein stationäres Hydroxid OH^- und ein manipulierbares Wassermolekül H_2O auftreten. Vergleicht man anschließend die Struktur und Orientierung der beiden Adsorbate im Scanbereich, zeigen sie identische Form, obwohl es sich sogar um unterschiedliche chemische Spezies handelt. Somit ist der Kontrast ganz sicher ein Resultat der Faltung von Adsorbat und Spitze.

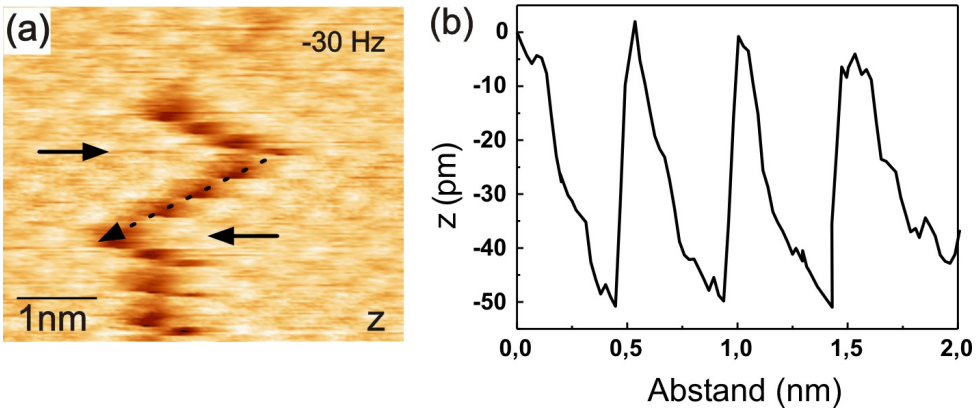


Abbildung 6.10: (a) Manipulationspfad eines Wassermoleküls auf $CaF_2(111)$ ohne sichtbare Faltungseffekte. Die Manipulation erfolgte bei einem durchschnittlichen Detuning $\Delta f = 35$ Hz mit einer sehr scharfen Spitze, so dass beim Scannen über das Adsorbat nur ein Minimum im Topographiesignal z sichtbar ist. Aufgrund von Fluktuationen der Spitzengeometrie (durchgezogene Pfeile) kommt es abrupt zwischen jeweils zwei Zeilen zur Änderung der bevorzugten Manipulationsrichtung. **(b)** Zeigt das Profil des Manipulationspfades entlang des gestrichelten Pfeils in (a). Das Topographiesignal z hat Sägezahnform. Das Adsorbat erscheint als Vertiefung der Oberfläche mit einer scheinbaren Tiefe von -50 pm. Das Profil hat über dem gesamten Manipulationspfad dieselbe Sägezahnform, nur die scheinbare Tiefe variiert.

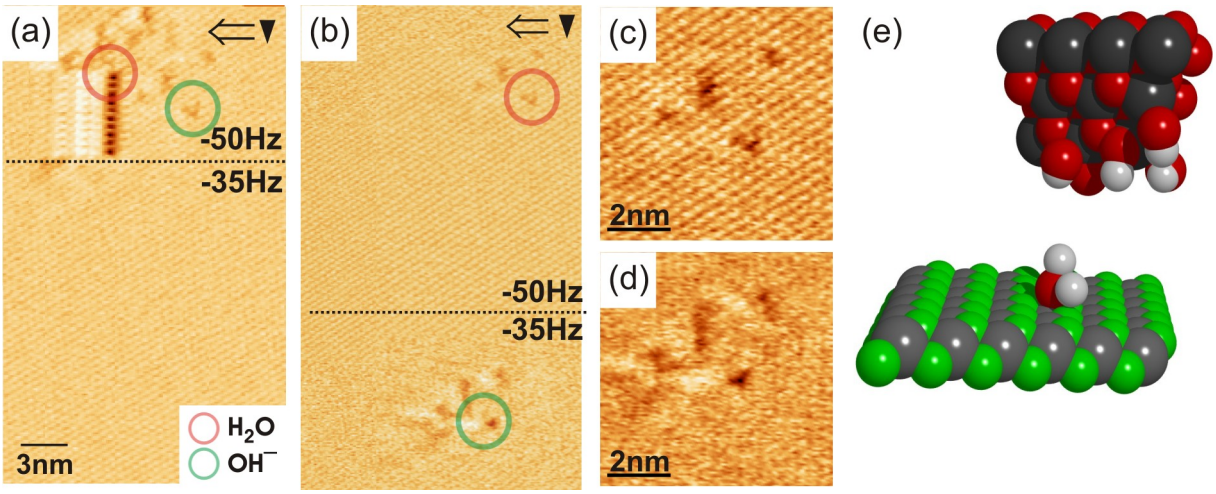


Abbildung 6.11: Faltungseffekte über den beiden Adsorbattypen. In **(a)** sieht man im Scanbereich neben einem stationären Adsorbat (grüner Kreis) auch einen Manipulationspfad (roter Kreis), wenn die Oberfläche bei großem Detuning Δf = -50 Hz gescannt wird. **(b)** Unter Abbildungsbedingungen erscheinen beide Adsorbatarten als Gruppe von Vertiefungen in der Oberfläche. In der Vergrößerung ist sichtbar, dass das stationäre Adsorbat **(c)** und das mobile Adsorbat **(d)** exakt gleich aussehen, was die relative Anordnung der scheinbaren Vertiefungen zueinander und zum Substrat angeht. Es handelt sich somit um die Faltung einer Spitze mit vier abbildenden Teilen und dem punktförmigen Adsorbat auf der Oberfläche. **(e)** Zeigt ein Schema der Spitzengeometrie für eine hydroxilierte Siliziumdioxidspitze (Si schwarz, Sauerstoff rot), die für diese Faltung verantwortlich sein könnte. Ihre Form kann direkt aus (c) und (d) abgeleitet werden.

Faltung spielt jedoch nicht nur in der Abbildung von Adsorbaten eine Rolle, sondern kann den Kontrast über dem Manipulationspfad dominieren. Ein extremes Beispiel für diese Tatsache ist in Abbildung 6.12 zu sehen.

In Teilbild (a) sind stationäre und manipulierbare Adsorbate im selben Scanbereich vorhanden. Sie erscheinen als Gruppe von vier schwachen und einer starken scheinbaren Vertiefung im z-Signal, so dass man davon ausgehen kann, dass sich das Adsorbat am Punkt der stärksten Wechselwirkung wirklich aufhält, während alle anderen Vertiefungen nur ein Produkt der Faltung sind.

Manipuliert man das Wassermolekül (Abbildung 6.12 (b)), erscheint der Manipulationspfad als eine Anordnung von zwei nebeneinander laufenden Vertiefungen, ein starkes Indiz für das Auftreten von Faltung mit der Spitze. Dieser Prozess ist reproduzierbar (wie durch die Manipulation in Abbildung (d) nochmals gezeigt wird), kontrollierbar und kann über die bereits im vorherigen Abschnitt (Abschnitt 6) genannten Parameter beeinflusst werden. Während der Manipulation verändert die Spitze ihre Geometrie nicht. Das Adsorbat behält deshalb in den Kontrollbildern (c) und (e) unter Abbildungsbedingungen immer dieselbe Form. Die Form des Manipulationspfades wird nicht nur durch die Scanrichtung beeinflusst (siehe Abbildung 6.12 (f)), sondern auch von Faltungseffekten. Wird die Scanrichtung geändert, dreht sich die Vorzugsrichtung des Manipulationspfades um 120° und die Zahl der scheinbaren Vertiefungen entlang des Pfades reduziert sich auf eins.

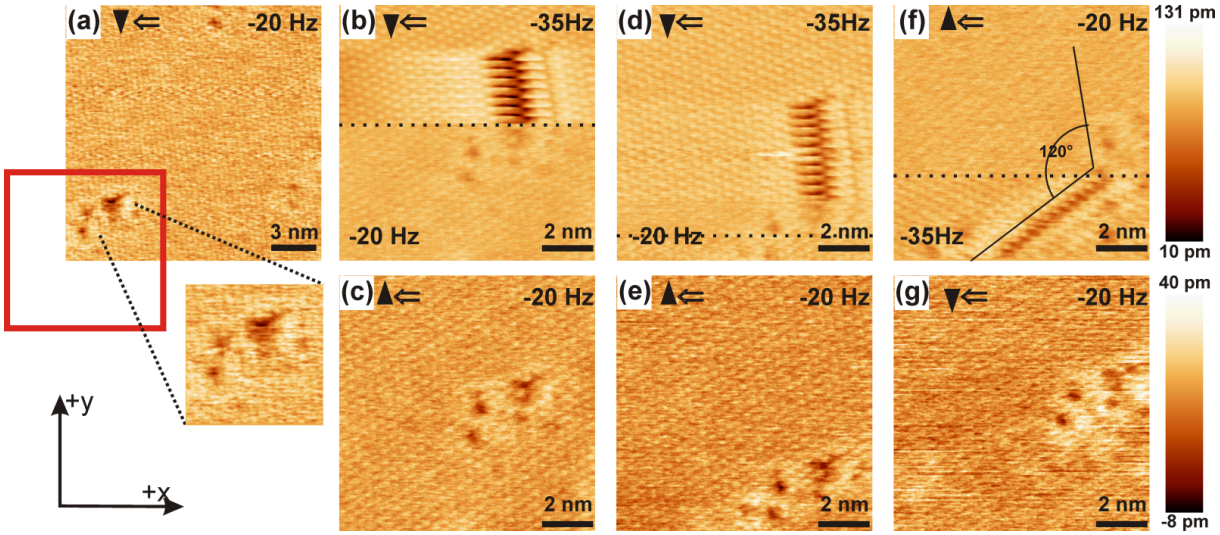


Abbildung 6.12: Manipulationsserie eines wasserbasierten Adsorbates mit einer Mehrfachspitze. Die Teilbilder (a) bis (g) zeigen konsekutiv aufgenommene Bilder, die entweder im Abbildungsmodus, bei einer Verstimmung von -20 Hz oder im Manipulationsmodus bei einer durchschnittlichen Verstimmung von -35 Hz aufgenommen wurden. Die Bereiche unterschiedlicher Verstimmung sind in den Manipulationsbildern durch eine gestrichelte, schwarze Linie getrennt.
(a) Ein adsorbiertes Wassermolekül wird zuerst abgebildet.
(b) Anschließend wird es über einen Bereich von mehreren Nanometern nach unten manipuliert. Die Form des Manipulationspfades ist kompliziert. Er besteht aus zwei nebeneinanderher laufenden scheinbaren Vertiefungen. Nachdem das Detuning auf Abbildungsbedingungen reduziert wurde (gestrichelte Linie), ist eine Mehrfachspitzenstruktur im Bild sichtbar. Der rechte Teil der Spitze befindet sich auf der Verlängerung des Manipulationspfades. Dieser Teil ist also verantwortlich für die Manipulation.
(c) Deshalb befindet es sich im anschließend im Abbildungsmodus aufgenommenen Bild im mittleren Teil des Scanbereichs.
(d) Es wird ein weiterer Manipulationszyklus ausgeführt, in dem das Adsorbat wiederum über mehrere Nanometer hinweg verschoben wird, so dass es im Kontrollbild **(e)** am unteren Rand des Scanbereichs positioniert ist.
(f) Anschließend wird die langsame Scanrichtung umgekehrt, um das Adsorbat nach oben zu manipulieren. Dabei ändert sich die Vorzugsrichtung der Manipulation im Vergleich zu (c) um 120°.
(g) Das Adsorbat befindet sich ursprünglich nahe am unteren Rand des gescannten Oberflächenbereichs. Wenn abschließend die Oberfläche im Abbildungsmodus gescannt wird, hat sich seine Position jedoch in die Bildmitte verschoben.

Ein Beispiel für so einen komplizierten Manipulationspfad ist in Abbildung 6.14 gezeigt. Der Manipulationspfad ist sehr breit und zeigt zwei Vertiefungen entlang der schnellen Scanrichtung. Zusätzlich hat der Manipulationspfad in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung eine völlig unterschiedliche Form. Während in Vorwärtsrichtung (Abbildung 6.14 (a)) die beiden Reihen von scheinbaren Vertiefungen deutlich getrennt voneinander verlaufen, ragen in der Rückwärtsrichtung (Abbildung 6.14 (b)) die scheinbaren Vertiefungen der linken Seite des Pfades in die

der rechten Reihe hinein.

Für die Form des Manipulationspfades sind zwei Ursachen zu nennen: die Geschwindigkeit der Abstandsregelung und die Faltungseffekte der Spitze mit dem Adsorbat. Durch die langsame Abstandsregelung wird eine Asymmetrie über dem Adsorbat verursacht (Abbildung 6.14 (c)). Sobald es zur Wechselwirkung der Spitze mit dem Adsorbat kommt, sinkt der durchschnittliche Abstand zur Oberfläche schnell ab, was auch in den Profilen entlang der schnellen Scanrichtung sichtbar ist. Nach Überstreichen des Adsorbats steigt die durchschnittliche Verstimmung Δf wieder auf die Werte über dem Substrat an, jedoch regelt die Abstandsregelung nur langsam nach und es wird eine geringere Steigung des Profils beobachtet.

Nimmt man jeweils ein Profil entlang der scheinbaren Vertiefungen im Manipulationspfad, so besitzen diese eine extrem vielfältige Unterstruktur. Hauptsächlich fällt jedoch auf, dass die Formen der Sägezahnprofile einander entgegensetzt sind. Während das linke Profil in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung die schon vorher beobachtete Pushing-Mode-Form hat, sieht das rechte Profil in der Vorwärtsrichtung wie eine Pulling-Mode-Kurve aus. Das heißt, dass entlang des Profils ein Anstieg der scheinbaren Höhe von einem Minimum aus vorliegt und ein abrupter Sprung zum nächsten Minimum sichtbar wird. Das Profil in der Rückwärtsrichtung (rot) zeigt neben den typischen Sprüngen der Sägezahnfunktion noch eine bogenförmige Unterstruktur (Abbildung 6.13 (c) II). Die Form dieser Profile kann nur erklärt werden, wenn man annimmt, dass mehrere Teile der Spitze an der Abbildung des Adsorbates beteiligt sind, während jedoch nur ein Teil manipulierend wirkt.

Es ist bereits aus den vorherigen Abschnitten klar, dass die Manipulation im Pushing-Modus stattfindet, das linke Profil also das Geschehen qualitativ richtig wiedergibt. Das Adsorbat erscheint mit unter der Spitze als Gruppe von scheinbaren Vertiefungen (6.13 (e)), von denen zwei besonders ausgeprägt sind. Aufgrund der unterschiedlich starken repulsiven Wechselwirkung mit dem Adsorbat, die sich in der unterschiedlich dunklen Färbung in 6.13 (e) zeigt, ist klar, dass der linke Teil der Spitze näher zur Oberfläche und damit zum Adsorbat steht. Die Wechselwirkung mit diesem Teil der Spitze ist also am größten. Zusätzlich existiert schräg rechts darunter noch ein zweites, etwas schwächeres Minimum, das zu einem anderen Teil der Spitze gehört.

Analysiert man nun die relative Lage der scheinbaren Vertiefungen über dem Manipulationspfad in 6.13 (a) und (b), so sieht man, dass diese genau dieselbe Orientierung haben wie die zwei Teile der Spitze, die im Abbildungsmodus, also bei geringem Detuning Δf von -20 Hz, die größte Wechselwirkung mit dem Adsorbat zeigen (Pfeile in Abbildung 6.13 (e)).

Im folgenden Absatz soll deshalb gezeigt werden, dass diese zwei Komponenten der Spitze für die komplexe Struktur des Manipulationspfades verantwortlich sind. Anschließend wird ein Mechanismus vorgestellt, der die Strukturen entlang des Manipulationspfades erklärt. Profil II (Abbildung 6.13 (c)) zeigt in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung über dem ersten Minimum keine Unstetigkeit. Es findet also keine Manipulation statt, sondern nur die Abbildung des Adsorbats. Da die langsame Scanrichtung von oben nach unten verläuft, kann geschlossen werden, dass sich der abbildende Teil der Spitze zeitlich vor dem manipulierenden Teil am Adsorbat befindet. Das rechte, untere Minimum in 6.13 (e) muss deshalb einem Spitzenteil zugeordnet werden, der auch bei hohem Detuning Δf ausschließlich abbildend wirkt. Die Abbildung des Manipulationspfades kann deshalb als Beitrag zweier Apexe verstanden werden. Der eine (links) manipuliert das Adsorbat, der andere (rechts) bildet es unter Manipulationsbedingun-

gen nur ab. Betrachtet man nun den zeitlichen Ablauf des Scans über dem Adsorbat, kommt folgendes Szenario zustande:

Die Spitze kommt von oben entlang der langsamen Scanrichtung an das Adsorbat heran. Zuerst tritt deshalb der abbildende Apex mit dem Adsorbat in Wechselwirkung, der sich relativ zum manipulierenden Apex rechts unten befindet. Die Spitze scannt mit dem abbildenden Apex über das Molekül hinweg, ohne dass es zur Manipulation kommt. Es fehlt deshalb die Unstetigkeit (blauer Pfeil) in Profil II.

Als nächstes tritt der manipulierende Apex in Wechselwirkung mit dem Adsorbat. Das Minimum tritt deshalb weiter links auf. Der manipulierende Apex übt eine größere Kraft auf das Adsorbat aus als der abbildende Teil. Wird die kritische Kraft überschritten, springt das Adsorbat nach unten, vom manipulierenden Apex weg. Es gelangt dadurch wieder in den Wechselwirkungsbereich des abbildenden Apex. Das Detuning verringert sich schlagartig, da die Gesamtwechselwirkung nach dem Sprung repulsiver wird. Die scheinbare Höhe sinkt vom hohen Wert über dem Substrat sprunghaft auf die kleinen Werte über dem Adsorbat.

Der abbildende Apex scannt jedoch wieder über das Adsorbat, ohne es zu manipulieren, so dass nach Überstreichen des Moleküls wieder die normale Verstimmung Δf und der ursprüngliche Spitze-Substrat-Abstand erreicht wird.

Anschließend kommt wieder die manipulierende Spitze an das Adsorbat heran und das Detuning sinkt wieder bis der Schwellenwert für die Manipulation erreicht ist. Es kommt zum Adsorbatsprung und das Adsorbat gelangt erneut in den Bereich der abbildenden Spitze.

Ein Zyklus über dem Manipulationspfad entspricht also zwei Minima. Diese Zyklen sind jeweils in Gelb und in Orange in Abbildung 6.13 (e) markiert.

Die Inversion der Profilform auf der rechten Seite des Manipulationspfades kommt deshalb zustande, weil das Molekül durch den manipulierenden Apex hinter dem abbildenden Apex hergeschoben wird, welcher den Kontrast auf der rechten Seite des Manipulationspfades dominiert. Die Profilform errinnert deshalb an eine Pulling-Mode-Manipulation, auch wenn dieser Teil der Spitze gar keine Manipulation verursacht.

Aufgrund der langsamen Regelung durch den Topographie-Feedback ragt beim Scan in Rückwärtsrichtung das Minimum über dem Adsorbat, das vom manipulierenden Apex stammt, zusätzlich in die Reihe von Minima des abbildenden Apex hinein. Deshalb ist in Profil II in der Rückwärtsrichtung nicht nur der Abbildungsvorgang deutlich als eine Reihe von Bögen zu erkennen, sondern deutlich abgesetzt davon die scheinbare Umkehrung des Sägezahns in eine Pulling-Mode-Form zu beobachten. Zusammenfassend ist festzustellen, dass bei der Analyse von Manipulationspfaden praktisch immer Faltungseffekte eine Rolle spielen, da ein einzelnes Adsorbat auf der Oberfläche fast immer kleiner ist, als die mit Siliziumoxiden und -hydroxiden bedeckte AFM-Spitze. Da über die genaue Zusammensetzung der Spitze am Apex keine Aussage gemacht werden kann, sind jedoch quantitative Aussagen über die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Spitze nicht möglich. Über eine Simulation des Kontrastes mit Spitzen verschiedener Geometrie und Zusammensetzung (siehe auch Abschnitt 7.6 auf Seite 125) kann mit theoretischen Methoden zumindest die Wechselwirkung modelliert und die kontrastgebenden Mechanismen identifiziert werden. Die gleichzeitige Manipulation einer Gruppe von Adsorbaten konnten hingegen bisher nicht beobachtet werden. Das Auftreten von mehreren Vertiefungen in einem Manipulationspfad ist deshalb praktisch immer auf Faltungseffekte zurückzuführen.

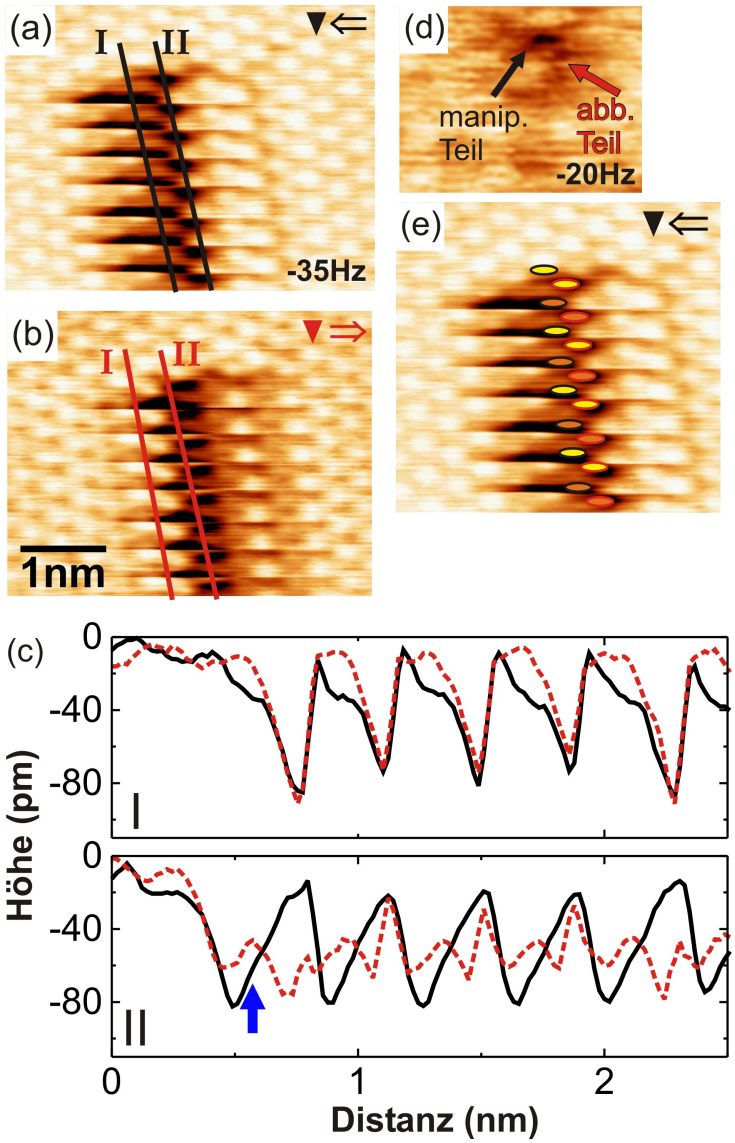


Abbildung 6.13: Analyse eines komplizierten Manipulationspfades entlang der Manipulationsrichtung. Gezeigt ist die Vergrößerung des Topographiebildes z der in Abbildung 6.12 (b) vorgestellten Manipulation in **(a)** Vorwärtsrichtung ($\Leftarrow$, schwarz) und **(b)** Rückwärtsrichtung ($\Rightarrow$, rot). **(c)** Zeigt Profile entlang in (a) und (b) markierten Linien I und II. Die Profile zeigen deutliche Unterstrukturen. Auf der linken Seite des Pfades (Profil I) haben sie die normale Pushing-Mode-Form, während die Profile der rechten Seite (Profil II) Pulling-Mode-Form besitzen. Am ersten Minimum aller Profile fehlt die mit der Manipulation verbundene Unstetigkeit (blauer Pfeil). **(d)** Die Form der Spitze ist aufgrund der Faltung mit dem Adsorbat bei kleinem Detuning Δf von -20 Hz erkennbar. Die zwei stärksten Minima (schwarzer und roter Pfeil) bestimmen den Kontrast über dem Manipulationspfad in (a) und (b). Es gibt einen schwächeren Kontrast am rechten, unteren Minimum und einen stärkeren Kontrast am linken, oberen Minimum. Das linke Minimum gehört deshalb zu dem Teil der Spitze, der für die Manipulation verantwortlich ist, da seine Wechselwirkung mit dem Adsorbat am größten ist.
(e) Der Manipulationspfad über (a) kann in einzelne Zyklen (Gelb oder Orange) aufgeteilt werden. Jeder Zyklus enthält zwei scheinbare Vertiefungen, die dieselbe relative Orientierung zueinander haben wie die Vertiefungen in (d). Die linke wird durch den manipulierenden Apex (schwarze Umrandung), die rechte Vertiefung durch den abbildenden Apex (rote Umrandung) verursacht.

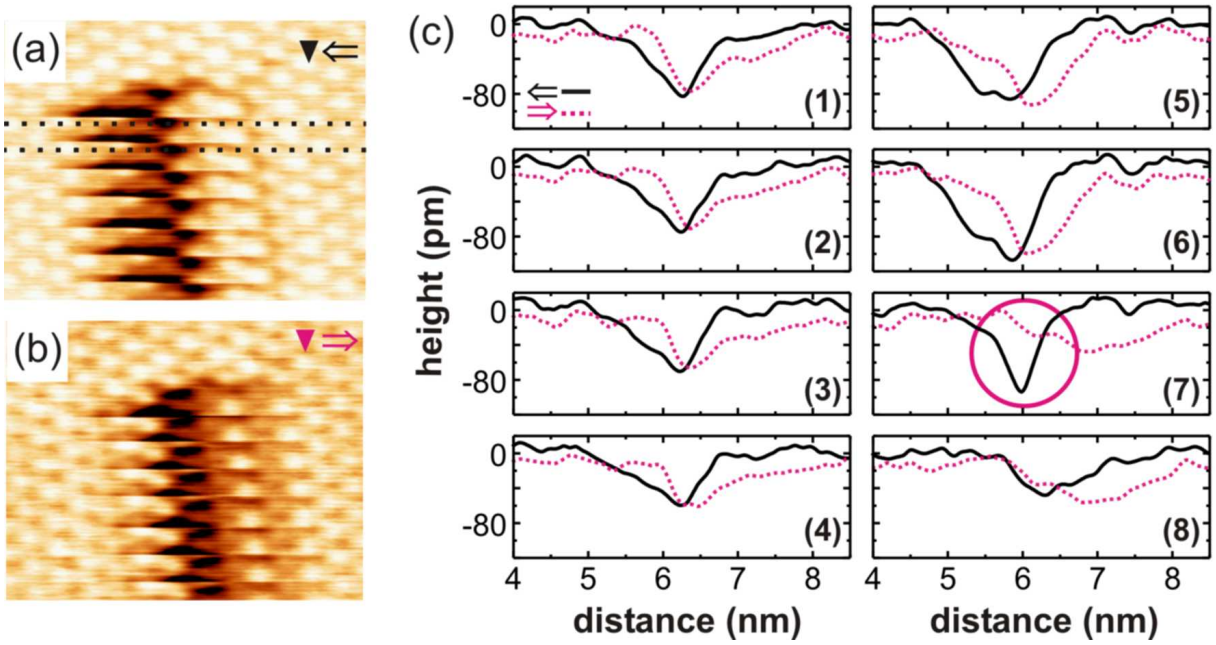


Abbildung 6.14: Analyse eines komplizierten Manipulationspfades entlang der schnellen Scanrichtung. Der komplizierte Manipulationspfad sieht in **(a)** Vorwärtsrichtung anders aus als in **(b)** Rückwärtsrichtung. **(c)** Daneben sind Profile entlang der schnellen Scanrichtung in Vorwärtsrichtung (schwarz) und Rückwärtsrichtung (rot) entlang aller Scanlinien im Bereich der gestrichelten Linien genommen.
(1)-(4) Es ist eine deutliche Asymmetrie des Profilverlaufs über dem Minimum in Abhängigkeit von der Scanrichtung zu erkennen. In **(5)-(6)** zeigen sich zwei schwach getrennte Minima durch die Abbildung über zwei Spitzen. Die Position der Minima stimmt in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung nicht überein.
Das Profil **(7)** zeigt in Vorwärtsrichtung nur ein Minimum. Das bedeutet, dass die Wechselwirkung mit dem manipulierenden Teil der Spitze ausreicht, um das Adsorbat zu verschieben (roter Kreis). Eine Abbildung durch die zweite Spitze ist deshalb nicht mehr möglich. Das Profil für die Rückwärtsrichtung zeigt dementsprechend fast keinen Kontrast mehr, weil das Adsorbat aus dem Wechselwirkungsbereich des manipulierenden Spitzenteils verschwunden ist. Das schwache Minimum auf der rechten Seite gehört zur Wechselwirkung mit dem abbildenden Spitzenteil.
In **(8)** beginnt der Zyklus von Neuem und es sind schwach ausgeprägte Minima in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung sichtbar.

Manipulation auf anderen Erdalkali-Fluoriden In den letzten Abschnitten wurde eine Vielzahl von Phänomenen vorgestellt, die bei der Manipulation von Wassermolekülen auf CaF_2 eine Rolle spielen. Insbesondere in Abschnitt 6.4 auf Seite 93 wurde klar, dass die Manipulation durch die Eigenschaften von Spitze und Substrat bestimmt wird.

Da die Strukturen von CaF_2 , BaF_2 und SrF_2 sehr ähnlich sind (siehe Abschnitt 5.1.2 auf Seite 62), sollte geklärt werden ob diese Fluoride genauso gut für die Manipulation geeignet sind. Aus diesem Grund wurden auch Dosierexperimente und Manipulationsversuche mit den Homologen des Calciumfluorids, BaF_2 und SrF_2 , unternommen.

Gemeinsam ist allen drei Oberflächen, dass zwei Typen von Adsorbaten bei der Behandlung mit Wasser entstehen (siehe Abbildung 6.16). Bei der Dosierung von BaF_2 mit Wasser im UHV bilden sich jedoch deutlich weniger stationäre Adsorbate auf der Oberfläche als auf $CaF_2(111)$. Deshalb wird die Sättigung der Oberfläche mit stationären Adsorbaten schneller erreicht und es werden bereits nach zwei Tagen manipulierbare Adsorbate beobachtet.

Zudem treten auf $CaF_2(111)$ -Oberflächen die Adsorbate als vereinzelte Spezies auf, während auf $BaF_2(111)$ auch Agglomerate von mobilen Adsorbaten beobachtet wurden (siehe Abbildung 6.16 (c)).

Der Ablauf einer Manipulation ist analog zu dem Fall von CaF_2 . Wie in Abbildung 6.15 gezeigt ist, wird das Adsorbat bei höheren Detunings von der Spitze entlang einer Vorzugsrichtung auf der Oberfläche bewegt. In dem Moment, in dem das Adsorbat aus dem Scanbereich verschwindet (Abbildung 6.15 (a)), endet auch die Manipulation. Wird der Scanbereich anschließend so verschoben, dass der Endpunkt X der Manipulation im Zentrum des neuen Scanbereichs liegt, so wird das Adsorbat exakt an der Stelle wieder aufgenommen, an der die Manipulation in (a) endete. Im Gegensatz zur Manipulation auf $CaF_2(111)$ ist jedoch beim Scan in der entgegengesetzen langsamen Richtung (Abbildung 6.15 (c)) eine erhöhte Instabilität des Manipulationsprozesses sichtbar. Das Adsorbat wird am Anfang des Manipulationspfades praktisch entlang der schnellen Scanrichtung nach rechts geschoben, ohne dass diese Richtung mit dem unterliegenden Substrat in Zusammenhang steht. Anschließend kommt es zu einem Spitzenwechsel (Pfeil) und der Manipulationspfad verläuft wieder entlang der Richtung, die auch schon in (a) beobachtet wurde. Diese Richtung ist die in diesem Fall deutlich bevorzugte, was auch daran zu erkennen ist, dass der Manipulationspfad sehr gerade verläuft und keine Glitches erkennbar sind, wenn von oben nach unten manipuliert wird.

Wie bereits Abbildung 6.15 zeigt, ist ganz allgemein die Kontrollierbarkeit des Manipulationsprozesses auf BaF_2 herabgesetzt. Während sich im Fall von CaF_2 im Manipulationsprozess ein gleichmäßiger und gut definierter Pfad ausbildet, kommt es auf BaF_2 häufig zu Instabilitäten. Diese äußern sich als spontane Richtungsänderungen (Glitches), Spitzenwechsel (siehe Abbildung 6.18 (a)) und dem Abbruch des Manipulationspfades (siehe Abbildung 6.16 (a)). Wie auch schon im Fall der $CaF_2(111)$ -Oberflächen treten häufig ausgeprägte Faltungseffekte über den Einzeldefekten auf (Abbildung 6.16 (b)). Diese verursachen oft mehrere Minima über dem Manipulationspfad, wie auch schon im letzten Abschnitt für CaF_2 gezeigt wurde.

Eine Übersicht über das Verhalten von mobilen Adsorbaten auf BaF_2 gibt Abbildung 6.18. Im Topographiesignal z (Teilbild (a) und (b)) und dem Verstimmungssignal Δf (Teilbild (c)) ist der Manipulationspfad deutlich ausgeprägt. Im oberen Bildteil verläuft der Manipulationspfad

von rechts nach links und schließt nur einen kleinen Winkel zur schnellen Scanrichtung ⇐ ein. Nach drei Manipulationszyklen zeigt das Adsorbat einen Glitch und überspringt sogar ein Bariumion, um am linken Bildrand wieder aufzutauchen. Nachdem es drei Zyklen quasi außerhalb des Bildes manipuliert wurde, erkennbar an den dunklen Streifen auf der linken Seite des Bildes, überspringt das Adsorbat mindestens drei Bariumreihen. Der nun beobachtete Manipulationspfad zeigt zwei Minima, und der Pfad hat eine unterschiedliche Form in Vorwärts und Rückwärtsrichtung. Die Richtung der Manipulation hat sich um 120° gedreht und verläuft nun in kleinem Winkel zur langsamen Scanrichtung ▼. Legt man ein Profil auf den beiden Seiten des Pfades an, wird wie im letzten Abschnitt eine invertierte Sägezahnform beobachtet, die auf massive Faltungseffekte zwischen Spitze und Oberfläche zurückzuführen ist. Anschließend kommt es zu einem dritten Spitzenwechsel, und der Manipulationspfad erscheint wieder als wohldefinierte Struktur mit nur einem Minimum auf der Oberfläche. Die Manipulation verläuft unverändert in kleinem Winkel zur langsamen Scanrichtung. Die Sägezahnstruktur einer typischen Manipulation im Pushing Mode ist in Profil 3 sichtbar, nachdem ein Spitzenwechsel stattfand und nur noch ein Minimum über dem Manipulationspfad beobachtet wird. Faltungseffekte spielen an dieser Stelle des Pfades also nur noch eine kleine Rolle. Es fällt außerdem auf, dass die Korrugation des Manipulationspfades mit 40 pm nur halb so groß ist, wie auf CaF_2 .

Im Dissipationssignal ist ein leichter Anstieg der Korrugation über dem Manipulationspfad zu

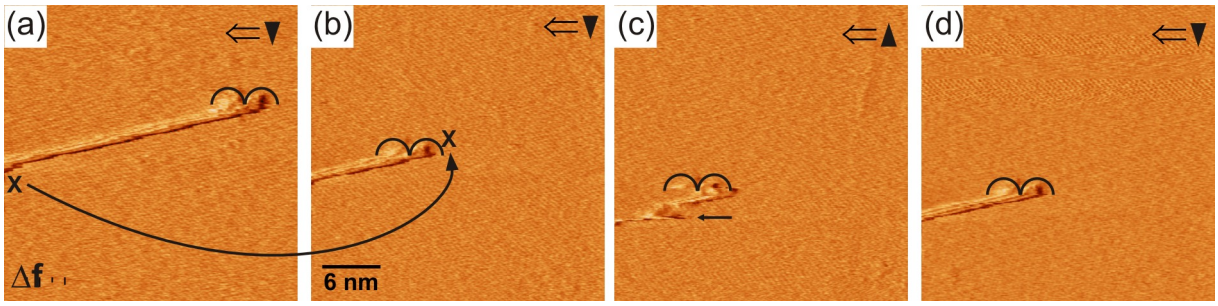


Abbildung 6.15: Manipulation eines Wassermoleküls auf BaF_2(111) . Gezeigt ist das Detuning Δf, da mit sehr langsamer Abstandsregelung gearbeitet wurde und somit praktisch kein Signal in der Topographie zu erkennen ist.
(a) Beim Scan von oben nach unten (▼) wird ein Wassermolekül nach links manipuliert. Der Manipulationspfad und das Adsorbat erscheinen auf linken Seite heller (schwarze Bögen), weil die Abstandsregelung sehr langsam eingestellt war (siehe auch Abschnitt 2.3.3 auf Seite 32). Der Manipulationspfad endet am Bildrand an der mit X gekennzeichneten Stelle.
(b) Wird der Scanoffset anschließend so eingestellt, dass der Punkt X im Zentrum des neuen Scanbereichs liegt, so wird das Adsorbat wieder an dieser Stelle aufgenommen und folgt weiter der Vorzugsrichtung nach links.
(c) Bei Umkehrung der langsamen Scanrichtung von unten nach oben (▲) wird das Adsorbat in entgegengesetzter Richtung entlang des ursprünglichen Manipulationspfades nach oben bewegt. Jedoch ist diese Manipulation nicht so kontrolliert, wie sich auch in der Unterbrechung des Manipulationspfades (Pfeil) zeigt.
(d) Wird die Scanrichtung wie in (a) gewählt, bewegt sich das Adsorbat wieder entlang seiner Vorzugsrichtung nach links unten und verlässt den Bildbereich dadurch.

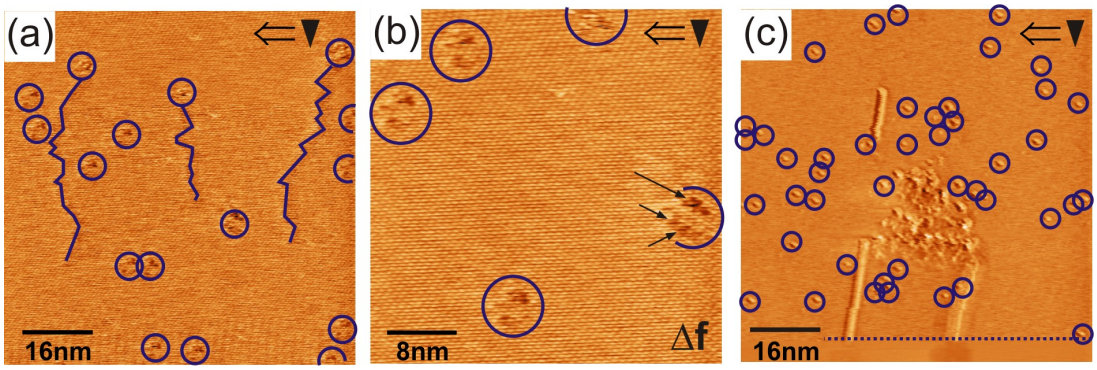


Abbildung 6.16: Stationäre und mobile Adsorbate auf BaF_2. **(a)** Neben Adsorbaten (blaue Kreise) sind unter Manipulationsbedingungen (-20 Hz) auch Manipulationspfade (blaue Linien) auf der Oberfläche sichtbar. Im Bild sind also drei Wassermoleküle neben 13 Hydroxiden sichtbar. Die Manipulationspfade zeigen zum einen viele unkontrollierte Richtungswechsel, Glitches. Die Hauptmanipulationsrichtung liegt fast in einer Linie mit der langsamen Scanrichtung (▼) und senkrecht zur schnellen (⇐). Zum anderen scheinen die mobilen Adsorbate mitten im Manipulationsprozess zu verschwinden, so dass plötzlich der Pfad endet. **(b)** Auch auf BaF_2 ist die Abbildung von Einzeladsorbaten (blaue Kreise) von Faltungseffekten dominiert. Jedes Adsorbat erscheint als Gruppe von drei Regionen scheinbarer geringerer Tiefe. In jeder dieser Regionen ist ein ausgeprägtes Minimum (Pfeil) zu erkennen. **(c)** Auf $BaF_2(111)$ werden bei großen Konzentrationen von Wassermolekülen Agglomerate von mobilen Adsorbaten beobachtet. Durch Scannen unter Manipulationsbedingungen können einzelne Adsorbate aus dem Verbund entfernt werden.

erkennen, jedoch ist die Sägezahnform nicht vorhanden (siehe Profil 4 in Abbildung 6.18 (e)). Dieser Anstieg ist jedoch nicht in allen Messungen zu beobachten, wie auch schon im Fall von CaF_2. Deshalb kann auch hier die Manipulation über dissipative Wechselwirkungen ausgeschlossen werden.

Aus diesem Verhalten der Adsorbate können zwei Dinge geschlussfolgert werden: Erstens ist die Adsorptionsstärke der Wassermoleküle an der Oberfläche geringer für BaF_2 als für CaF_2 und zweitens ist die Manipulationsbarriere auf BaF_2 kleiner als auf CaF_2. Da Spitzenwechsel oft mit dem Verschwinden des mobilen Adsorbates von der Oberfläche verbunden sind (siehe Abbildung 6.16 (a)), ist es sehr wahrscheinlich, dass Wassermoleküle von der Spitze aufgenommen werden. Die im Experiment verwendeten Spitzen wurden vor der Verwendung nur in der Schleuse auf 100°C erhitzt, um adsorbiertes Wasser und Kohlenwasserstoffe zu entfernen (siehe auch Abschnitt 4.1 auf Seite 58). Es ist jedoch bekannt, dass Siliziumdioxid unter Umgebungsbedingungen mit Wasser in einer dissoziativen Adsorptionsreaktion zur hydroxilierten Form abreagiert, welche auch bei 100 °C nicht dehydroxiliert [16]. Die Adsorptionsenergie eines Wassermoleküls an eine hydroxilierte αQuarz(0001)-Oberfläche wurde durch Yang et al. zu 0.543 eV berechnet [223]. Es ist also anzunehmen, dass eine hydroxilierte Siliziumdioxidspitze auch bei abweichender Geometrie bei geringen Bedeckungen mit molekularem Wasser eine Adsorptionsenergie in der gleichen Größenordnung zeigt. Vergleicht man diesen Wert mit der Adsorptionsenergie eines Wassermoleküls auf der $BaF_2(111)$ -Oberfläche, welche ebenfalls in der Größenordnung von 0.5 eV liegt (siehe Abschnitt 7 auf Seite 111), so ist die Aufnahme von Adsorbaten insbesondere bei geringen Abständen zwischen Oberfläche und Spitze denkbar.

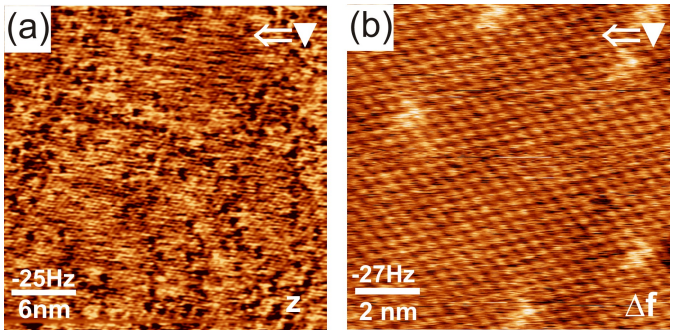


Abbildung 6.17: (a) Die Oberfläche von SrF_2 zeigt bei hoher Konzentration von Adsorbaten nicht die typischen Manipulationspfade die auf CaF_2 und BaF_2 beobachtet werden. **(b)** Als einziges Substrat zeigt SrF_2 bei großem Detuning von -27 Hz Adsorbate als Erhebung auf der Oberfläche. Der Kontrast über dem Adsorbat ist zeigt jedoch, dass die Terminierung der Spitze wie in (a) negativ ist. Die Unterschiede können durch unterschiedliche, negative, Ionenarten am Apex der Spitze bedingt sein.

Die zweite Ursache für die Unterschiede ist die im Vergleich zu CaF_2 kleinere Manipulationsbarriere von Wasser auf BaF_2 . Dies lässt sich einerseits daraus ableiten, dass die Manipulation der Adsorbate bereits dann beginnt, wenn der Kontrast über dem Substrat erst schwach ausgeprägt ist und zweitens aus dem Auftreten von Verschiebungen entlang der schnellen Scanrichtung, die nicht mit der Orientierung des Substrats korrelieren.

Auf SrF_2 lässt sich überhaupt keine kontrollierte Manipulation beobachten. Wie Abbildung 6.17 (a) zeigt, ist auch bei hohen Adsorbatkonzentrationen keine Ausbildung von geraden Manipulationspfaden zu beobachten. Dies kann zu zwei Schlussfolgerungen führen. Erstens, es entsteht eine so große Zahl von stationären Adsorbaten, dass die Sättigung der Oberfläche selbst dann nicht erreicht wird, wenn SrF_2 sehr lange (mehr als neun Tage) dem Restgas der UHV-Anlage ausgesetzt wird. Dies kann z.B. durch eine hohe Konzentration von Lanthanoid-Fremdionen in SrF_2 passieren, da dies die Ausbildung von F^0 -Zentren begünstigt [224]. Zweitens, ist auch möglich, dass die Manipulationsbarriere auf dem Substrat höher ist als auf CaF_2 und BaF_2 , so dass die Wechselwirkung mit der Spitze nicht ausreicht, um das Adsorbat zu verschieben. Dies ist jedoch in Anbetracht der Ähnlichkeit der Substrate eher unwahrscheinlich.

Ein weiterer Unterschied zu BaF_2 und CaF_2 zeigt sich im Kontrast über den Adsorbaten der Oberfläche. Wie Abbildung 6.17 (b) zeigt, werden hin und wieder die Adsorbate auch bei großem Detuning als Erhebung auf der Oberfläche abgebildet. Es wird jedoch meist der normale Kontrast als Vertiefung beobachtet, wie Teilbild 6.17 (a) bereits zeigt. Deshalb ist davon auszugehen, dass in (b) die Oberfläche nicht mit einer hydroxilierten Siliziumoxid-Spitze abgebildet wurde, sondern mit einer anderen negativ terminierten Spitze. Denkbar ist z.B. die Aufnahme von SrF_2 an die Spitze durch einen Tipcrash.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass weder BaF_2 noch SrF_2 für Manipulationsexperimente so gut geeignet sind wie CaF_2 . Auf BaF_2 lässt sich die Manipulation deutlich schlechter kontrollieren, während auf SrF_2 erst gar keine Manipulation beobachtet wird. Die Ursachen für diese Unterschiede können nur durch die theoretische Untersuchung aller drei Oberflächen und ihrer Wechselwirkung mit Wassermolekülen identifiziert werden. Diese folgt im nächsten Abschnitt.

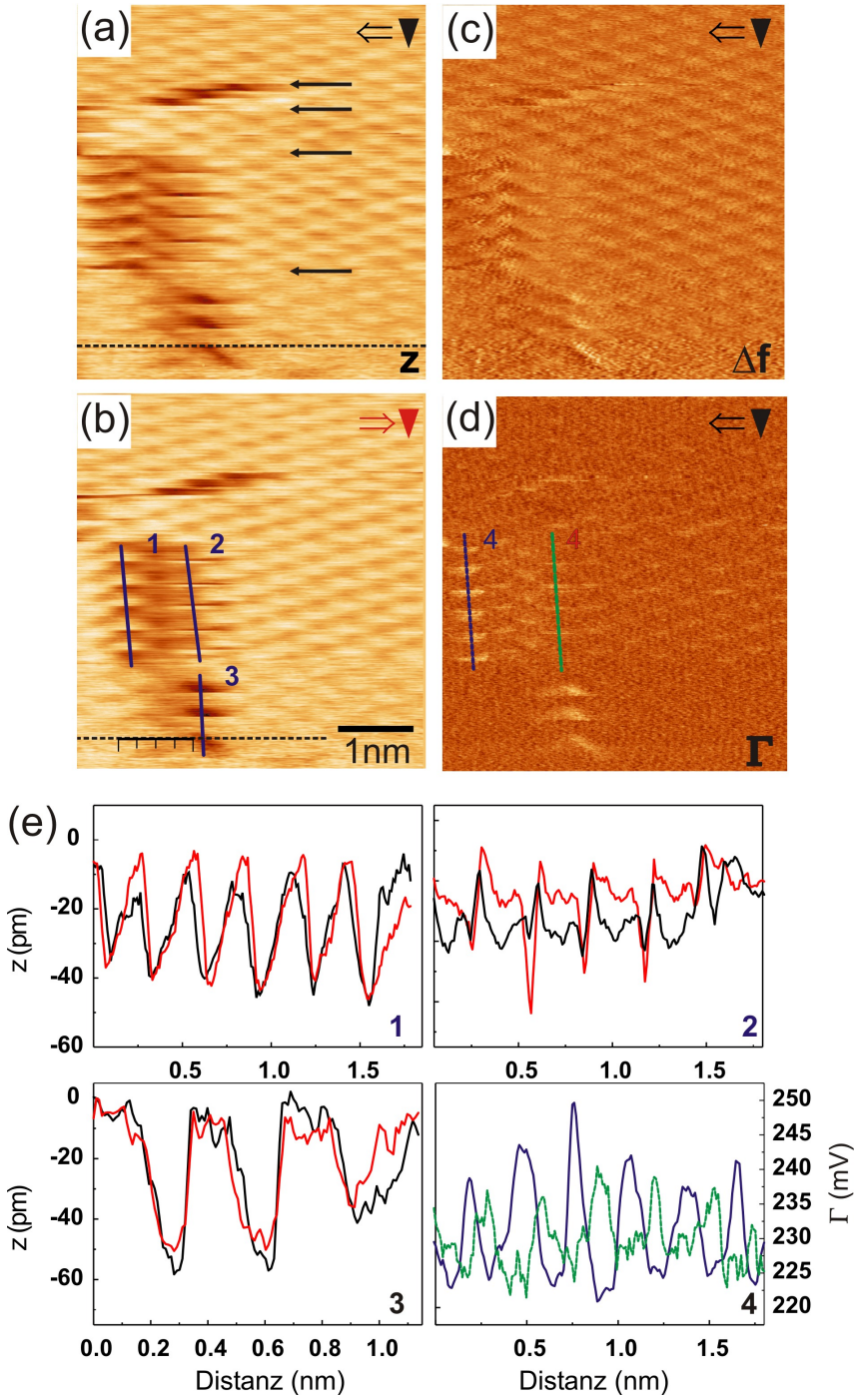


Abbildung 6.18: Analyse eines Manipulationspfades auf der $BaF_2(111)$ -Oberfläche. Der Manipulationspfad ist in **(a)** und **(b)** Topographiesignal z in Vorwärtsrichtung ($\Leftarrow$) und Rückwärtsrichtung ($\Rightarrow$) deutlich sichtbar. Aufgrund von Spitzenwechseln (Pfeile) kommt es zu Änderungen der Manipulationsrichtung und der Form des Manipulationspfades. Der Pfad und das Substrat sind auch **(c)** im Detuning Δf deutlich sichtbar, während beide nur schwach im **(d)** Dissipationssignal Γ zu erkennen sind. **(e)** Zeigt Profile entlang der in (b) markierten Abschnitte des Manipulationspfades in Vorwärtsrichtung (schwarz) und Rückwärtsrichtung (rot). Profil **1** und **2** haben entgegengesetzte Sägezahnform und zeigen die für Faltungseffekte typische Unterstrukturierung. Nach einem Spitzenwechsel zeigt Profil **3** wieder die typische Form des Pushing-Modus'. Das in Profil **4** gezeigte Dissipationssignal Γ zeigt keinen sägezahnförmigen Kontrast, weder links (blaue Kurve) noch rechts (grüne Kurve) des Manipulationspfades.

7 DFT-Modellierung der Adsorption von Wassermolekülen

Um den Manipulationsmechanismus, die Identität der manipulierten Spezies und die Unterschiede zwischen den verschiedenen Fluoriden zu klären, wurde im Herbst 2006 eine Kooperation mit Adam Foster in Helsinki gestartet. Alle in diesem Abschnitt von mir diskutierten Ergebnisse sind auf Basis seiner Arbeit entstanden und haben substanziell zur Formulierung eines stimmigen Maniulationsmechanismus' beigetragen.

7.1 Einführung

Während die Abbildung von Punktdefekten mit atomarer Auflösung im Allgemeinen kein größeres Problem darstellt, ist es umso schwieriger, die Defektspezies korrekt zu identifizieren. Die Ursache hierfür ist vor allem die unbekannte Zusammensetzung der Spitze. Da für atomare Kontraste kurzreichweitige, chemische Wechselwirkungen eine Rolle spielen, ist die Art des Spitzenapex-Atoms von eminenter Wichtigkeit für ein Verständnis von Kontrast und Manipulationsmechanismus [225] (siehe hierzu Kapitel 2.1).

Um die Identität der Adsorbate zu klären und ihre Manipulation zu verstehen, wird das Verhalten einzelner Wassermoleküle und ihrer Dissoziationsprodukte untersucht. Die modellierte Bedeckung beträgt 6.25 % Wassermoleküle, bezogen auf die Calciumkonzentration der Oberfläche (1 Wassermolekül pro 16 Calciumionen in der ersten Tripellage CaF_2). Es wird die Wechselwirkung mit den defektfreien Fluorid-Oberflächen und typischen Defektstrukturen untersucht, die im Verlauf der Kristallspaltung im UHV entstehen. Diese Defekte wurden in Abschnitt 5.1.3 vorgestellt.

Für eine Identifikation der Adsorbatstrukturen des Experiments muss zuerst untersucht werden, unter welchen Umständen molekulare bzw. dissoziative Adsorption an den Erdalkalifluorid-Oberflächen zu erwarten sind. Aus diesen Rechnungen können anschließend Diffusionsbarrieren abgeleitet werden, die der Modellierung der Manipulation z.B. mithilfe eines virtual AFM [136] zu Grunde gelegt werden können.

Für die Modellierung der Oberfläche wurde ein dichtefunktionaltheoretischer Ansatz verwendet, das *Vienna Ab-initio Simulation Package* (VASP). Die Stärke der Dichtefunktionaltheorie DFT ist ihr vergleichsweise geringer rechnerischer Aufwand, der die Behandlung von so großen Systemen wie einer Isolatoroberfläche überhaupt erst erlaubt [226]. Gleichzeitig bietet DFT eine hohe Präzision bei der Berechnung von Grundzustandsenergien [227]. Für die hier vorgestellten Adsorptionssysteme wurden die Energien mit einer Genauigkeit von 0.01 eV berechnet [157].

In den hier vorgestellten Rechnungen wurde ein Basissatz aus periodischen ebenen Wellen verwendet. Diese sind besonders geeignet für die Beschreibung periodischer Strukturen wie Kristalloberflächen. Um die Beschreibung von radikalischen Strukturen zu ermöglichen, deren

Vorliegen die Gesamtenergie des berechneten Systems deutlich absenken kann [228], wurde eine spinpolarisierte Beschreibung verwendet. Das heißt, dass für jedes Elektron statt für jedes Elektronenpaar eine ebene Welle angesetzt wird. Für die Beschreibung der Orbitale wurden *Projector-Augmented Waves* (PAW) verwendet [229]. Bei diesem Ansatz werden Orbitale höherer Energie durch einfache Funktionen linear kombiniert dargestellt. Somit können alle Elektronen explizit behandelt werden und die Wellenfunktion wird sehr akkurat wiedergegeben.

Es wurden Wellen bis zu einem *Cut-Off* der kinetischen Energie von 500 eV zu Grunde gelegt. Dadurch werden die energetisch höheren Zustände der Atome der Oberfläche berücksichtigt und die akkurate Beschreibung der Energien des Adsorbatsystems sichergestellt [197]. Diese Funktionen wurden im Rahmen des Perdew-Burke-Entzerhof-Funktionals (PBE) implementiert. Das PBE ist ein Hybridfunktional, welches Austauschwechselwirkungen und Elektronenkorrelationseffekte beinhaltet [230].

Die Elektronen der äußeren Schalen (engl. *Semicore electrons*) [231] für Calcium, Barium und Strontium wurden explizit modelliert. Dies verbessert die Beschreibung von Elektronentransfer und Elektronendichteverteilung zwischen Adsorbat und Oberfläche. Um dem Dipolcharakter des Wassermoleküls H_2O und seines Dissoziationsprodukts OH^- Rechnung zu tragen, wurden zusätzlich Dipolkorrekturen für beide Spezies berücksichtigt.

Da der Rechenaufwand für die Optimierung von Energie und Geometrie eines Systems mit steigender Zahl der Atome stark ansteigt, sind die mit DFT modellierbaren Systeme in ihrer Größe auf mehrere hundert Atome beschränkt. Dies reicht aber im Allgemeinen nicht aus, eine Oberfläche mit hinreichender Genauigkeit zu modellierten, da bei solchen Modellsystemen das unnatürlich große Verhältnis von Oberfläche zu Volumen die Verlässlichkeit der Ergebnisse häufig herabsetzt [197]. Um die Genauigkeit der Beschreibung von Oberflächen zu verbessern, ist eine ganze Reihe von theoretischen Modellen entwickelt worden [232].

Eine dieser Methoden ist der Superzellen-Ansatz [233], dessen Prinzip in Abbildung 7.1 verdeutlicht ist. Hierbei wird der zu betrachtende Ausschnitt der Oberfläche in alle drei Raumrichtungen wie in einem Kristall wiederholt. Dies verringert den Rechenaufwand, da das Problem symmetrisch wird und somit der Rechnung periodische Randbedingungen für alle drei Raumrichtungen zugrunde gelegt werden können. Dies verringert gleichzeitig Fehler, die aufgrund der begrenzten Größe des Systems und den unnatürlich großen Oberfläche/Volumen-Verhältnissen auftreten.

Die Fluorid-Oberflächen wurden durch einen Kristallslab (siehe Abbildung 7.1) einer Größe von 48 Metallionen und 94 Fluorionen in drei Kristalllagen modelliert. Die Größe wurde so gewählt, dass sowohl Punktdefekte in der Oberfläche als auch die Wassermoleküle und ihre Reaktionsprodukte nicht untereinander in Wechselwirkung treten. Somit kann die geringe Bedeckung, die in den Experimenten vorlag, modelliert werden.

Die richtige Beschreibung der Volumeneigenschaften des Kristalls hat Bedeutung für die Elektronendichteverteilung an der Oberfläche, welche später für die Berechnung der Adsorptionsenergien maßgeblich ist. Für die kritische Dicke der Slabs wurde die Brillouin-Zone am Gamma-Punkt, an denen der Wellenvektor $\overrightarrow{k}$=0 ist, für verschiedene Dicken berechnet, bis die Energien konvergierten. Dies entsprach der Dicke von nur drei Kristalllagen, da Fluorid-

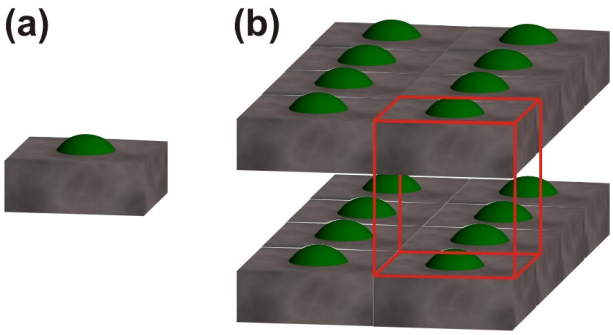


Abbildung 7.1: Visualisierung des Superzellenansatzes. **(a)** Das Adsorptionssystem aus Adsorbat (*grün*) und Substrat (*grau*) wird als Ausschnitt der Oberfläche (engl. *Slab*) modelliert. **(b)** Dieser Ausschnitt wird dann zu einer unendlich ausgedehnten Oberfläche zusammengesetzt, die sich in alle drei Raumrichtungen mit der von der Superzelle (*rot*) bestimmten Periodizität fortsetzt. Die Superzelle ist entlang der (111)-Oberfläche so groß wie der Slab. In z-Richtung, also entlang der Oberflächennormalen, beträgt ihre Größe 12 nm, um Wechselwirkungen zwischen den Slabs der anderen Ebenen auszuschließen.

Oberflächen praktisch nicht rekonstruieren [177]. Rekonstruktion bezeichnet den Vorgang der Neuanordnung von Bindungen und Atomabständen, mit der viele Oberflächen versuchen, die geringe Koordination ihrer Oberflächenatome zu kompensieren und somit die Energie, die für die Bildung der Oberfläche notwendig ist, zu minimieren [234]. Für die Berechnung der Adsorptionsenergien wird zuerst die Energie der Fluorid-Oberflächen ohne Adsorbate bestimmt. Anschließend wird Wasser oder seine Dissoziationsprodukte auf den defektfreien Oberflächen und auf Farbzentren F^0 bzw. Vakanzen F^+ platziert und die Energie des Adsorptionssystems im Vergleich zu den getrennten Reaktionspartnern bestimmt. Da die Bindung des Adsorbats zur Oberfläche immer dann besonders stark ist, wenn seine Adsorptionsenergie besonders negativ ist, wird immer die *negativere* Adsorptionsenergie als die *größere* bezeichnet, da sie einer stärkeren Bindung des Adsorbats zum Substrat entspricht.

7.2 Adsorption auf der defektfreien Oberfläche

Zuerst ist zu prüfen, ob ideale Erdalkalifluorid-Oberflächen die Dissoziation von Wasser bewirken können. Die Gleichgewichtsreaktion 7.1

$$\mathrm{H_2O_{(ads)}} + \mathrm{CaF_{2\,(s)}} \rightleftharpoons \mathrm{F^- - Ca^{2+} - OH^-_{(s)}} + \mathrm{HF_{(ads)}} \tag{7.1}$$

könnte theoretisch zur Bildung von Hydroxiden auf der Oberfläche führen. Zur Unterscheidung der Fluourionen $\mathrm{F^-}$ von Farbzentren F^0 und Fluoridvakanzen F^+ werden die Defekte *kursiv* gestellt verwendet.

In Tabelle 7.1 ist eine Übersicht über die Bindungsenergien von molekularem und dissoziiertem Wasser auf den drei defektfreien Erdalkalifluorid-Oberflächen (CaF_2 , SrF_2 , BaF_2) zusammengestellt. Die Bindung von Wasser zum Substrat ist für alle Fluoride mit ca. -0.5 eV ungefähr

	H_2O	OH^-+HF (zus.)	OH^-+HF (sep.)
CaF_2	-0.51	-0.51	+2.80
SrF_2	-0.47	-0.48	+3.00
BaF_2	-0.49	-0.49	+2.78

Tabelle 7.1: Adsorptionsenergien in Elektronenvolt (eV) von verschiedenen wasserbasierten Adsorbatspezies auf einer defektfreien Fluorid-Oberfläche. Unmittelbar benachbarte Dissoziationsprodukte werden mit *zus.* markiert, während *sep.* für die räumlich getrennten Produkte steht. Negative Energien bedeuten, dass bei der Adsorption eines Moleküls aus unendlichem Abstand von der Oberfläche Energie frei wird.

gleich stark. Ein Trend ist nicht erkennbar. Wie zu erwarten, findet die Bindung über den partiell negativen Sauerstoff an das Metallion statt, so dass von einer „on-top"-Adsorption auf dem Metall gesprochen werden kann (siehe Abbildung 7.2).

Man beobachtet eine Assoziation zu Wasser, wenn die Dissoziationsprodukte Hydroxid (OH^-) auf einem Metallion und Proton H^+ auf einem Fluorion in unmittelbarer Nachbarschaft zueinander auf der Oberfläche platziert werden. Das entspricht dem Fall *zus.* in Tabelle 7.1. Aus diesem Grund haben die beiden in Tabelle 7.1 Konfigurationen *zus.* und *sep.* dieselbe Adsorptionsenergie, da auch die Dissoziationsprodukte am Ende als molekulares Wasser vorliegen und die Bildung von stabilen (OH^-)auf den idealen Fluorid-Oberflächen ist auszuschließen.

Wie die sehr großen positiven Adsorptionsenergien von ca. +3 eV für die getrennten (sep.) Dissoziationprodukte zeigen, können diese nicht auf der Oberfläche existieren. Somit kann das Dissoziationsgleichgewicht (Gleichung 7.1) über diesen Weg nicht verschoben werden. Nicht nur den perfekten Calciumfluorid-Oberflächen fehlt somit die Möglichkeit zur Zersetzung von Wasser [212,213], sondern auch seinen schwereren Homologen, Strontiumfluorid und Bariumfluorid.

Die Bindungsenergien des molekularen Wassers sollten mit 0.5 eV ausreichend sein, um selbst

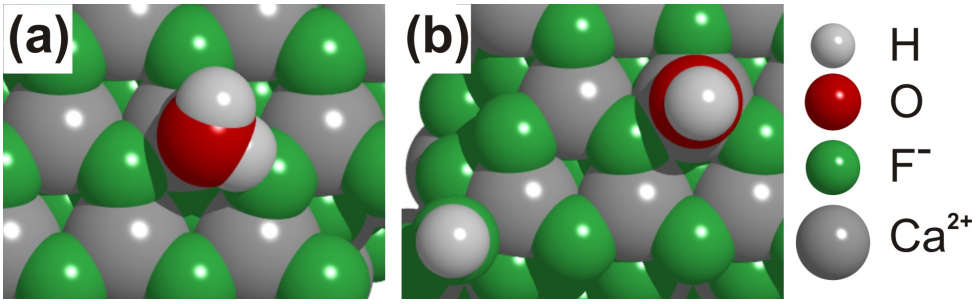


Abbildung 7.2: Die Adsorptionsgeometrie von Wasser im molekularen und dissoziierten Zustand auf einer defektfreien $CaF_2(111)$ -Oberfläche. **(a)** Zeigt ein Wassermolekül in einer planaren Orientierung zur Oberfläche. **(b)** Zeigt die separierten Dissoziationsprodukte auf der Oberfläche (Konfiguration *sep.* in Tabelle 7.1). Das Proton ist in der linken unteren Ecke direkt auf einem Fluorion positioniert.

bei Raumtemperatur Wassermoleküle auf der Oberfläche erwarten zu können. Da es bei der Adsorption des Wassermoleküls zu keiner wesentlichen Konformationsänderung von Oberfläche oder Molekül kommt, handelt es sich um eine starke Physisorption (siehe auch Abschnitt 5.2). Die Diffusionsbarrieren sind mit 0.2 eV jedoch so klein (siehe Abschnitt 7.5), dass bei Raumtemperatur ein nicht unerheblicher Teil der Wassermoleküle diffundiert (siehe hierzu auch Abschnitt 5.2.1 auf Seite 79). Somit ist mit Wassermolekülen auf der defektfreien Oberfläche die im NC-AFM-Experiment beobachtete kontrollierte Manipulation von Adsorbaten auf CaF_2 nicht zu erklären.

7.3 Bindung an neutrale Vakanzen

Wie in Abschnitt 5.1.3 auf Seite 65 bereits besprochen wurde, gibt es bei Raumtemperatur auf alle Fälle Defekte in denen das Fluorion völlig fehlt, das F^+-Zentrum. An diesen Positionen könnte theoretisch eine Dissoziationsreaktion der Form:

$$\mathrm{H_2O_{(ads)}} + F^+ \rightleftharpoons \mathrm{OH^-_{(an\ }}F^+\mathrm{\ Position)} + \mathrm{H^+_{(ads)}}$$

stattfinden (siehe auch Abbildung 7.3). Diese Reaktion wurde bereits in der Literatur im Zusammenhang mit der Bildung von Sauerstoff-Verunreinigungen unter atmosphärischen Bedingungen diskutiert [139], wobei die Desorption von HF-Molekülen von der Oberfläche als möglich erachtet wurde. Da die Desorption des HF-Moleküls wieder ein F^+-Zentrum produzieren würde, an dem erneut ein Wassermolekül reagieren könnte, würde die Oberfläche der Fluoride vollständig mit Wasser zu $Ca(OH)_2$ reagieren.

Der erste Schritt einer möglichen Dissoziation wäre also die Adsorption eines Wassermoleküls an ein F^+-Zentrum der Oberfläche. Diese Adsorption ist energetisch günstig und führt zu der in Abbildung 7.3 gezeigten Geometrie. Das Wassermolekül bildet über den Sauerstoff zwei

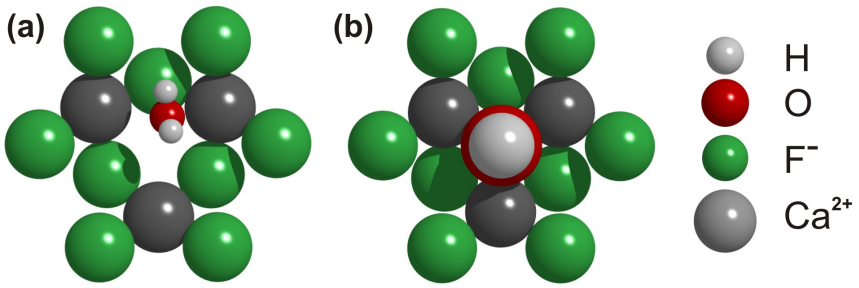


Abbildung 7.3: Bindung von Wasser und Hydroxid an ein F^+-Zentrum auf CaF_2. **(a)** Zeigt ein Wassermolekül adsorbiert an einem F^+-Zentrum. Die Atomradien des Wassermoleküls sind verkleinert dargestellt, um die asymmetrische Orientierung zum darunter liegenden F^+-Zentrum zu verdeutlichen. Das Molekül ist deutlich zu einem Metallion hin verschoben und befindet sich *nicht* in der Mitte des F^+-Zentrums. **(b)** Zeigt die für alle drei Fluoride ermittelte Adsorptionsgeometrie eines Hydroxids OH^- an ein F^+-Zentrum. Es befindet sich genau in der Mitte der Vakanz und nimmt dort die Position eines Fluorions der oberen Lage ein, so dass die Bindungen zu den umliegenden Metallionen genau gleich lang sind.

	H_2O	OH^-+HF(zus.)	OH^-+HF(sep.)
CaF_2	-0.69	-0.69	+0.36
SrF_2	-0.66	-0.66	+0.45
BaF_2	-0.55	-0.55	+0.58

Tabelle 7.2: Adsorptionsenergien in Elektronenvolt (eV) von wasserbasierten Adsorbaten an F^+ -Zentren auf verschiedenen Fluorid-Oberflächen. Dabei steht *zus.* für unmittelbar benachbarte Dissoziationsprodukte, während *sep.* für die räumlich getrennten Produkte steht. Negative Energien bedeuten, dass bei der Adsorption eines Moleküls aus unendlichem Abstand von der Oberfläche Energie frei wird.

Bindungen zu den direkt benachbarten Metallionen aus. Dadurch ist es deutlich näher zu diesen beiden hin verschoben. Trotzdem handelt es sich nicht um eine Brückenposition im ganz klassischen Sinn, da die Bindungslängen nicht gleich groß sind, was zu der in Abbildung 7.3 gezeigten asymmetrischen Geometrie führt. Während bei CaF_2 die Länge dieser Bindungen nur um ca. 10 pm differiert, steigt die Differenz auf 20 pm für SrF_2 bzw. 50 pm für BaF_2 .

In dieser Bindungsgeometrie zeigen die zwei Protonen des Wassermoleküls von der Oberfläche weg nach oben. Dies steht im Gegensatz zur Adsorptionsgeometrie auf idealen Oberflächen, bei der ein Proton immer zu einem benachbarten Fluorion eine Wasserstoffbrücke ausbildet. Dies zeigt, dass bei der Adsorption am F^+ -Zentrum keine Wasserstoffbrücke zu umgebenden Fluorionen ausgebildet wird.

Wie bereits angesprochen, erfolgt die Adsorption des Moleküls an ein F^+ -Zentrum exotherm. Dies führt bei CaF_2 und SrF_2 zu einem Energiegewinn von 35-40 % im Vergleich zu einem auf der idealen Oberfläche adsorbierten Molekül. Bei BaF_2 beträgt der Energiegewinn immerhin noch ca. 12 %.

Für die Verschiebung eines Wassermoleküls von der perfekten Oberfläche an ein F^+ -Zentrum muss eine Energie von ca. 0.1 eV aufgebracht werden. Dies lässt sich aus dem in Abschnitt 7.5 besprochenen Diffusionsmechanismus des Adsorbat-F^+ -Komplexes ableiten. Einer seiner Teilschritte, die Verschiebung des Wassermoleküls aus dem F^+ -Zentrum, hat eine Energiebarriere von 0.3 eV, so dass der Übergangszustand bei einer Energie von $E_{(\mathrm{F^+ + H_2O})} + 0.3\ \mathrm{eV} = -0.39$ eV liegt (siehe Tabelle 7.2). Mit der Adsorptionsenergie von -0.51 eV auf der idealen Oberfläche muss das Molekül somit eine Barriere von $-0.39 + \mathrm{eV} - E_{\mathrm{ideal H_2O}} = 0.12$ eV überwinden (siehe Tabelle 7.1), um die energetisch günstigere Adsorptionsposition am F^+ -Zentrum zu erreichen.

Bei diesem Vorgang handelt es sich also um eine Chemisorption, da die Adsorption nicht ohne Aktivierungsenergie abläuft. Da die Barriere jedoch sehr gering ist, können Wassermoleküle sie bei Raumtemperatur leicht überwinden und an F^+ -Zentren binden, sobald die beiden zusammentreffen.

Nach diesem ersten Elementarschritt wäre prinzipiell die Dissoziation des Wassermoleküls in OH^- im F^+ -Zentrum und H^+ möglich. Wie im Fall des Moleküls auf der idealen Oberfläche würden einander benachbarte Dissoziationsprodukte jedoch sofort zurück zu einem Wasser-

molekül reagieren, weshalb die in Tabelle 7.2 aufgeführten Energien für die beiden Szenarien identisch sind.

Im dissoziierten Zustand des Wassermoleküls füllt das Hydroxid OH^- das F^+ -Zentrum und sitzt somit exakt zwischen den drei umgebenden Metallionen in einer hochsymmetrischen Position (siehe Abbildung 7.3 (b)). Das Proton wird auf ein Fluorion übertragen und nimmt eine Position direkt auf dem Fluor (on-top Position) ein. Die separierten Dissoziationsprodukte besitzen sogar eine positive Adsorptionsenergie, da Energie für die Trennung der geladenen Teilchen aufgebracht werden muss. Somit würde die Trennung sofort zur Desorption der Reaktionsprodukte von der Oberfläche führen, vorausgesetzt die Desorption ist aufgrund einer hohen Desorptionsbarriere nicht gehemmt.

Die Aktivierungsenergie E_A für die Dissoziationsreaktion ist mindestens so groß wie der Energieunterschied zwischen Anfangs- und Endzustand (siehe Tabelle 7.2). Berechnet man $E_\mathrm{A} = E_{(\mathrm{OH^-+HF(sep.)})} - E_{\mathrm{H_2O}}$, erhält man deshalb Aktivierungsenergien E_A von deutlich mehr als 1 eV für die Dissoziation an F^+ -Zentren der Oberfläche. Damit ist klar, dass dieser Prozess bei Raumtemperatur aus diesem Grund kaum stattfinden wird. Die Bildung von $Ca(OH)_2$ an der Oberfläche unter der Desorption von gasförmigem HF kann deshalb ebenfalls ausgeschlossen werden.

Dass trotzdem eine Veränderung der Oberfläche beobachtet wird, wenn CaF_2 an Luft gespalten wurde [186], kann durch in der Luft enthaltene Basen erklärt werden. Sie können Hydroxid auf der Oberfläche frei setzen, welches auf alle Fälle mit einem F^+ -Zentrum zu einem stabilen Adsorbat reagiert. Diese Sicht wird durch die Arbeiten von Wu et al. unterstützt [209, 235]. Seine Untersuchungen der H_2O/CaF_2 -Grenzfläche bei unterschiedlichen pH-Werten zeigten, dass bei $pH \geq 8$ die Bildung von Calciumhydroxid $Ca(OH)_2$ auf der Oberfläche einsetzt. Dieser Prozess dominiert die Oberflächenchemie bei $pH \geq 11$ vollständig, so dass die Oberfläche vollständig zu $Ca(OH)_2$ abreagiert. Diesen Mechanismus kann man jedoch unter UHV-Bedingungen ausschließen, da der Partialdruck von OH^- im Restgas zu gering ist, um die Bildung von stationären Adsorbaten auf der $CaF_2(111)$ -Oberfläche zu erklären.

7.4 Bindung an Farbzentren

Wie im vorherigen Abschnitt bereits diskutiert, ist für die Bildung eines Hydroxids OH^- auf der Oberfläche eine Base notwendig, die ein Proton des Wassermoleküls aufnehmen kann. Unter den UHV-Bedingungen der NC-AFM-Experimente sind Basen auf der Fluoridoberfläche jedoch nicht verfügbar, so dass über diesen Weg die Bildung von Hydroxid in der Fluoridoberfläche nicht stattfinden kann. Ein alternativer Reaktionspfad ist die Reduktion des adsorbierten Wassermoleküls $H_2O_{(\mathrm{ads})}$ durch das in einem Farbzentrum F^0 vorhandene Elektron $e^-_\square$ zu einem Wasserstoffatom und Hydroxid.

$$\mathrm{H_2O_{(ads)}} + \mathrm{e^-_\square} \rightleftharpoons \mathrm{OH^-_{(s)}} + \mathrm{H_{(ads)}}$$

Diese Reaktion besteht aus zwei Elementarschritten, der Adsorption des Moleküls am Defekt und der anschließenden Reduktion zu Hydroxid OH^- und atomarem Wasserstoff. Beide Schritte

werden im Folgenden diskutiert.

Bei der Adsorption an ein F^0-Zentrum auf allen hier betrachteten Fluoriden befindet sich das Wassermolekül nicht mittig über dem Defekt (siehe Abbildung 7.4). Es sitzt seitlich so versetzt, dass es eine klassische Brückenposition zwischen zwei Metallionen mit zwei gleich langen Metall-Sauerstoff-Abständen (M-O mit M = Ca, Sr, Ba) einnimmt. Das Wassermolekül ist außerdem immer so zum F^0-Zentrum orientiert, dass eines seiner Protonen genau über dem Elektron des F^0-Zentrums steht. Es ist deshalb wahrscheinlich eine Wasserstoffbrückenbindung zum F^0-Zentrum vorhanden.

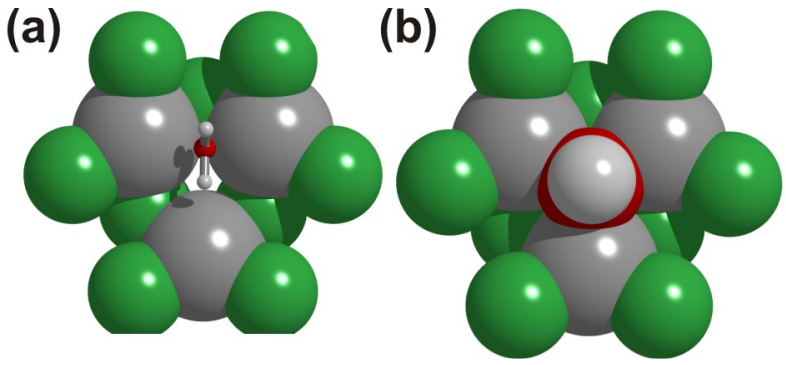


Abbildung 7.4: Bindung von Wasser und Hydroxidion an ein F^0-Zentrum. **(a)** Zeigt ein F^0 auf CaF_2 mit der für alle drei Fluoride gefundenen Adsorptionsgeometrie eines Wassermoleküls. **(b)** Zeigt die Geometrie eines Hydroxidions an einem F^0-Zentrum. Graue Kugeln stehen für das Metallion, grüne Kugeln für Fluorionen. Das Wassermolekül (Sauerstoff rot, Wasserstoff weiß) ist in **(a)** als Kugel-Zylinder-Modell ausgeführt, um die Orientierung zum darunter liegenden F^0-Zentrum zu verdeutlichen.

Wie der Vergleich der Werte aus Tabelle 7.1 und 7.3 zeigt, ist die Bindung von Wasser an das F^0-Zentrum deutlich stärker als zur defektfreien Oberfläche. Für CaF_2 beträgt der Energiegewinn 0.19 eV, für SrF_2 nur unwesentlich geringere 0.18 eV. Im Fall von BaF_2 ist die Adsorptionsenergie noch um 0.12 eV größer. Dies zeigt, dass auf der Oberfläche diffundierende Wassermoleküle an ein F^0-Zentrum binden werden, wenn sie auf ein solches treffen.

Sowohl die Änderung der Geometrie um das F^0-Zentrum als auch die Konformationsän-

	H_2O	OH^-+HF (zus.)	OH^-+HF (sep.)	ΔE
CaF_2	-0.70	-0.54	-0.54	+0.16
SrF_2	-0.65	-0.33	-0.33	+0.32
BaF_2	-0.61	-0.12	-0.11	+0.49

Tabelle 7.3: Adsorptionsenergien in Elektronenvolt (eV) von wasserbasierten Adsorbaten an einem Farbzentrum F^0 auf verschiedenen Fluorid-Oberflächen. Negative Energien bedeuten, dass bei der Adsorption eines Moleküls aus unendlichem Abstand von der Oberfläche Energie frei wird. ΔE ist die Energiedifferenz zwischen OH^-+HF (zus.) und H_2O am F^0-Zentrum und gibt somit die minimale Dissoziationsbarriere für adsorbiertes Wasser am Defekt an.

derung des Wassermoleküls bei der Reaktion sind recht klein. Deshalb ist analog zum für F^+ diskutierten Fall nur eine kleine Adsorptionsbarriere von 0.1 eV beim Übergang des Moleküls von Oberfläche zum Defekt zu erwarten, welche bei Raumtemperatur die Bildung eines Adsorptionskomplexes kaum hindert.

Käme es anschließend in diesem Komplex zur Reduktionsreaktion, so wäre diese auf alle Fälle endotherm (siehe ΔE in Tabelle 7.3). Es entstünde ein Wasserstoffatom und ein symmetrisch in die Oberfläche eingebettetes Hydroxid, dessen Geometrie in Abbildung 7.4 (b) gezeigt ist.

Es ist auffällig, dass die Separation der Dissoziationspartner keine zusätzliche Energie kostet, was an den identischen Adsorptionsenergien für direkt benachbarte und separierte Dissoziationsprodukte zu erkennen ist. Dies steht in Gegensatz zu der Situation auf den idealen Oberflächen, bei der die Trennung von Hydroxid und Proton erheblichen Energieaufwand verlangt. Es besteht folglich keine Bindung zwischen den Reaktionsprodukten, was darauf hinweist, dass tatsächlich eine Reduktion am F^0 -Zentrum zu atomarem Wasserstoff und Hydroxid OH^- in der Oberfläche stattfinden kann. Während die Adsorptionsenergie des dissoziierten Moleküls für CaF_2 noch größer ist als die Energie des Wassermoleküls auf der perfekten Oberfläche, sinkt sie für die anderen beiden Fluoride sehr deutlich unter die Werte der idealen Oberfläche ab. Die Reaktion zu Hydroxid und Wasserstoff wird somit immer endothermer (siehe Tabellen 7.2 und 7.1).

Für die Reduktion von H_2O am F^0 -Zentrum der $CaF_2(111)$ -Oberfläche wurde im Rahmen dieser Untersuchung eine Aktivierungsenergie E_A von 0.46 eV ermittelt. Diese Barriere kann bei Raumtemperatur nur von einem sehr kleinen Teil (80 ppb) der Moleküle überwunden werden, so dass die Reaktionsrate sehr klein ist. Da jedoch für atomaren Wasserstoff die Desorptionsenergie 0 eV beträgt, verlässt er sofort nach seiner Bildung die Oberfläche und verhindert damit die Rückreaktion zu molekularem Wasser. Diese ist mit einer Aktivierungsenergie von 0.3 eV möglich. Aus der Aktivierungsenergie E_A von 0.46 eV und der Adsorptionsenergie $E_{\mathrm{Ads,H_2O}}$ des Wassermoleküls am F^0 -Zentrum (siehe Tabelle 7.3) lässt sich außerdem ableiten, dass der Übergangszustand (†) mit einer Energie $E^\dagger = E_{\mathrm{Ads,H_2O}} + E_\mathrm{A} = -0.24$ eV an die Oberfläche gebunden bleibt.

Aus diesen Betrachtungen folgt als Hauptergebnis, dass an F^0 -Zentren prinzipiell eine langsame entropisch getriebene Reaktion von molekularem Wasser zu Hydroxid möglich ist. Dies unterstützt die These, dass die zwei unterschiedlichen Adsorbate Hydroxid in der Oberfläche und Wassermoleküle sind. Somit ist ein Reaktionspfad identifiziert, der zur Ausbildung stabiler Adsorbate auf der Oberfläche führt und gleichzeitig mit der Abwesenheit von Basen unter experimentellen Bedingungen (siehe Abschnitt 5.1.5 auf Seite 70) in Einklang steht.

Für die beiden anderen Oberflächen kann die Aktivierungsenergie der Wasser-Reduktion am F^0 -Zentrum bisher nur abgeschätzt werden. Sie liegt jedoch sicher im selben Bereich wie für $CaF_2(111)$. In diesem Fall besitzt der Übergangszustand der Reduktionsreaktion jedoch eine positive Adsorptionsenergie. Somit würde das Wassermolekül eher desorbieren als zu den Reduktionsprodukten abzureagieren. Besonders im Fall von BaF_2 ist es sehr wahrscheinlich, dass der Übergangszustand energetisch höher liegt als die Desorptionsbarriere des Wassermoleküls. Deshalb findet die Reaktion praktisch nicht statt und es werden keine (stationären) Hydroxide OH^- gebildet. Dies spiegelt exakt die Beobachtung wider, die im Experiment gemacht wird

(siehe Abschnitt 6.4 auf Seite 6.4), dass die Adsorbate auf dieser Oberfläche deutlich mobiler sind und weniger stationäre Adsorbate gebildet werden.

7.5 Diffusionsbarrieren von Wasser und Hydroxid in verschiedenen Adsorptionskonfigurationen

Wie aus den vorherigen Abschnitten gezeigt wurde, adsorbieren Wassermoleküle sowohl an die defektfreie Oberfläche als auch an F^+ - und F^0 -Zentren. Jedoch ist nur an F^0 -Zentren eine Reduktion des Moleküls zu Hydroxid OH^- möglich. In Abschnitt Kontrastbildung 5.2.1 auf Seite 76 wurde bereits vorgeschlagen, dass die in den Experimenten manipulierten Adsorbate Wassermoleküle H_2O und die stationären Adsorbate Hydroxid OH^- sind.

Da während der Manipulation im AFM-Experiment die Diffusionsbarriere der manipulierten Adsorbats auf der Oberfläche überwunden werden muss, gibt ihre Untersuchung weitere Hinweise auf die Natur der manipulierten Spezies. Wenn sich für H_2O und OH^- die Barrieren ausreichend unterscheiden, würde dies somit die unterschiedliche Manipulierbarkeit im AFM-Experiment erklären.

Die Berechnung der Diffusionspfade und -energien erfolgt, indem der Schwerpunkt des Wassermoleküls oder Hydroxidions entlang der Verbindungslinie zwischen zwei äquivalenten Adsorptionspositionen auf der Oberfläche platziert wird. Diese Verbindungslinie wird hier willkürlich als x-Richtung definiert. Anschließend erfolgt eine Geometrie- und Energieoptimierung des Adsorptionssystems, wobei die Position des Molekülschwerpunkts in x-Richtung unverändert bleibt, während sich die Koordinaten in y-Richtung (entlang der (111)-Oberfläche) und z-Richtung (senkrecht zur Oberfläche) verändern dürfen.

Die Protonen des Wassermoleküls und die Ionen der Oberfläche werden völlig frei optimiert. Diesen Ansatz nennt man *constraint Minimization*. Je nach Zahl der entlang der x-Richtung bestimmten Diffusionsgeometrien kann die Diffusionsbarriere mit einer Präzision von ca. 0.1 eV bestimmt werden. Den hier diskutierten Barrieren liegt die Berechnung von 8 Diffusionsgeometrien zu Grunde, so dass eine verlässliche Berechnung der Diffusionsbarrieren erreicht wurde.

	H_2O	F^0	F^+	$H_2O + F^0$	$H_2O + F^+$
CaF_2	0.3	1.3	0.9	1.2	0.9
SrF_2	0.3	1.3	0.9	1.3	0.9
BaF_2	0.2	1.1	0.8	0.9	0.7

Tabelle 7.4: Diffusionsbarrieren für Defekte und Adsorbate auf verschiedenen Fluorid-Oberflächen in eV. F^+ steht für eine *Fluoridvakanz*, F^0 für ein *Farbzentrum*. Das *Pluszeichen* (+) fügt die an den Defekt gebundenen Spezies an.

Tabelle 7.4 zeigt die so berechneten Diffusionsbarrieren für verschiedene Adsorbate und Defekte auf der Oberfläche. Hierbei fällt zuerst auf, dass ein Adsorbat bzw. Defekt auf allen drei Fluoriden im Rahmen der Rechengenauigkeit jeweils praktisch die selbe Diffusionsbarriere besitzt. Aus diesem Grund bleibt die Diskussion der Barrieren auf den Fall von CaF_2 beschränkt. Analog zum Vorgehen im letzten Abschnitt erfolgt wieder eine Betrachtung von drei möglichen Adsorbatspezies: Wasser auf der defektfreien Oberfläche, Wasser gebunden an einen Punktdefekt und Hydroxid anstelle eines Fluorions in der Fluoridoberfläche.

Wassermoleküle auf defektfreien Fluorid-Oberflächen zeigen die kleinste Diffusionsbarriere von ca 0.2 eV. Bei der Bewegung des Moleküls findet eine Drehung um die H-F-Brückenbindung statt, die während des Diffusionsschrittes die Bindung zur Oberfläche aufrecht erhält. Der Diffusionsprozess ist in Abbildung 7.5 gezeigt. Ob die Barriere mit 0.2 eV hoch genug ist, um eine Diffusion bei Raumtemperatur wirksam zu verhindern, kann einfach über die Maxwell-Verteilung der Energien abgeschätzt werden [27]. Die Wahrscheinlichkeit P für ein Teilchen, bei Raumtemperatur genügend kinetische Energie für die Überwindung der Barriere mit der Energie E_0 zu besitzen, ist [27]

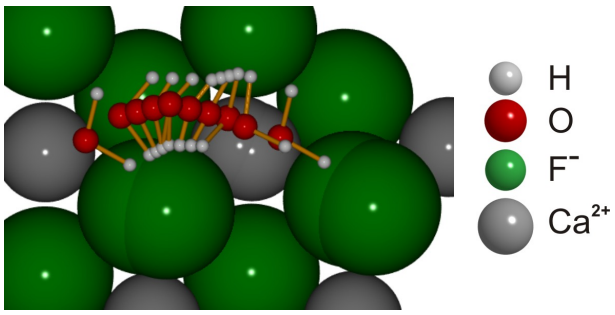


Abbildung 7.5: Der Diffusionspfad eines Wassermoleküls auf der idealen $CaF_2(111)$ -Oberfläche. Das Molekül bewegt sich von links nach rechts und schwingt dabei praktisch um das Fluorion herum, zu dem es eine H-Brücke ausgebildet hat. Dies ist zunächst für das unter Fluorion der Fall, anschließend für das obere.

$$P = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{E_0}{kT}} \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \tag{7.2}$$

Für eine Barriere von 0.2 eV beträgt der Anteil der Teilchen mit höherer Energie somit 0.13 %. Über die Arrheniusgleichung [27] $D = a_0 \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right)$ lässt sich zudem die Diffusionsrate D für Wassermoleküle an der Oberfläche abschätzen. Für die Häufigkeit a_0 des Versuchs die Barriere zu überwinden (engl. *attempt frequency*), kann man für das Molekül auf seinem Adsorptionsplatz eine Frequenz von 10^{13} Hz annehmen. Dies ist die Frequenz, mit der eine Ca-O-Bindung in IR-Experimenten schwingt (420 cm^{-1} [236]). Somit würden pro Sekunde ca. $D = 2 \cdot 10^5$ Platzwechsel stattfinden. Die Diffusion von Wassermolekülen auf der idealen Oberfläche findet somit in der Größenordnung von wenigen Minuten statt. Beide Adsorbate, sowohl stabile wie auch manipulierbare, zeigen im Experiment jedoch eine Stabilität auf einer Skala von mindestens 30 Minuten, so dass molekulares Wasser auf der idealen Oberfläche die experimentellen Ergebnisse nicht erklären kann. Bedenkt man zudem noch, dass die Moleküle auch durch dissipative Wechselwirkungen mit der AFM-Spitze Energie zum Überwinden der Barriere erhalten können, ist es zweifelhaft, dass unter den Bedingungen des Experiments tatsächlich Wassermoleküle auf der defektfreien Oberfläche beobachtet werden. Wahrscheinlicher ist, dass die Spitze während des Rasterprozesses wie ein Besen die im Messbereich adsorbierten Wassermoleküle beiseite schiebt. Nach diesem Modell kann somit ausgeschlossen werden, dass die manipulierbaren Adsorbate einfache Wassermoleküle auf der defektfreien Oberfläche der Fluoride sind.

Anders verhält es sich für Wassermoleküle an F^+ oder F^0 -Zentren. Ihre Diffusionsbarriere ist mit 0.9 - 1.3 eV deutlich höher. Eine Abschätzung analog zu Gleichung 7.2 liefert für die Barriere von 0.9 eV einen Anteil von 10^{-15} und für die Barriere von 1.3 eV einen Anteil von 10^{-21} Adsorbaten mit Energien zum Überqueren der Diffusionsbarriere. Entsprechend sinkt die Diffusionsrate D auf 6×10^{-3} bzw. 6×10^{-9} ab. Bei Raumtemperatur sollten beide Adsorbate somit über einen langen Zeitraum stabil an ihrer Position verharren können.

Zudem fällt auf, dass für beide Adsorbatkomplexe H_2O+F^+ und H_2O+F^0 die Diffusionsbarriere genauso groß ist, wie für die Diffusion des jeweils unbesetzten Defekts. Aufgrund der geringeren Koordination der Atome der Oberfläche würde man erwarten, dass die Diffusionsbarrieren der Defekte an der Oberfläche geringer ausfallen als im Volumen, da somit die Bewegung der Ionen erleichtert werden müsste. Im Volumen diffundieren F^+ -Zentren über die Besetzung von Oktaederlücken im Calciumuntergitter [237] durch Fluorionen aus der Nachbarschaft des Defekts, ähnlich wie bei der Bildung von Anti-Frenkel-Defekten (siehe Abbildung 5.3 auf Seite 65). Dieser Prozess erfordert nur eine geringe Aktivierungsenergie, weil der Abstand des wandernden Fluorions zu den benachbarten Fluorionen recht groß bleibt. Die Diffusionsbarrieren für F^+ - und F^0 -Zentren im Volumenkristall der Erdalkalifluoride betragen deshalb nur 0.52 eV [162] bzw. 0.76 eV [149].

An der Oberfläche steigt entgegen der Erwartung die Diffusionsbarriere für F^+ - und F^0 -Zentren jedoch deutlich an, weil sich der Diffusionsmechanismus ändert. Da es keine Oktaederlücken an der Oberfläche gibt (siehe Abbildung 5.3 auf Seite 65), muss sich das wanderende Fluorion zwischen zwei benachbarten Fluorionen hindurch bewegen, um die Position des Defekt-Zentrums besetzen zu können.

Dieser Reaktionspfad ist mit einer großen Coulombabstoßung verbunden, die die Diffusionsbarrieren auf 0.9 eV für F^+ und 1.3 eV für F^0 -Zentren ansteigen lässt. Die höhere Barriere für die Bewegung des F^0 -Zentrums erklärt sich aus der negativen Ladung der Defekts, welche die Coulombabstoßung noch einmal zusätzlich vergrößert.

Bei der Diffusion des Adsorbat-Defekt-Komplexes werden zwei Einzelschritte absolviert: Der erste ist die Verschiebung des Wassermoleküls aus dem F^0 -Zentrum auf ein Calciumion (siehe Abbildung 7.6) mit einer Barriere von 0.3 eV. Aus diesem Wert kann zusätzlich noch die Barriere für die Bildung des Wasser-F^+ -Komplexes abgeschätzt werden (siehe Seite 116). Der zweite Schritt ist die Bewegung des Defekts, welche -wie gerade gezeigt- deutlich mehr Energie benötigt. Somit ist die Diffusion des Defekts der allein die Barriere bestimmende Schritt und die Barrieren für die Diffusion eines Adsorbat-Defekt-Komplexes und den freien Defekt-Zentren sind gleich.

Zuletzt soll nun die Diffusionsbarriere eines Hydroxidions in der Fluoridoberfläche diskutiert werden, wie es durch die Reduktion an einem F^0 -Zentrum auf CaF_2 entstehen könnte. Seine Diffusionsbarriere ist mit 2.1 eV doppelt so groß, wie die des F^+ -H_2O-Komplexes.

Analog zum den direkten Platztausch zweier Fluorionen im Volumen eines CaF_2 -Kristalls [139] verlassen das OH^- und ein benachbartes Fluorion der Oberfläche gleichzeitig ihre Bindungspositionen. Da hierbei die wandernden Ionen sehr nahe an die verbleibenden Fluorionen der Oberfläche herankommen, verursacht die elektrostatische Abstoßung im Übergangszustand eine so große Diffusionsbarriere, dass auch in der Manipulation dieser Defekt nicht beweglich sein sollte.

Als Hauptergebnisse lassen sich die folgenden Punkte zusammenfassen: Die Diffusionsbarrieren für die Adsorptionskomplexe F^0 +H_2O und F^+ +H_2O sind sich sehr ähnlich. Deshalb wären unter Manipulationsbedingungen im Experiment (siehe Abschnitt 6 auf Seite 83) entweder beide Komplexe stationär oder mobil, und könnten im Manipulationsprozess nicht unterschieden werden. Jedoch ist die Diffusionsbarriere für alle defektbasierten Adsorbate groß genug, dass

diese bei Raumtemperatur nicht diffundieren, während Wassermoleküle auf der defektfreien Oberfläche eine erhebliche Mobilität zeigen sollten. Aufgrund der viel höheren Diffusionsbarriere des Hydroxids in der Fluoridoberfläche im Vergleich zu F^0 - und F^+ -Zentrum ist unter Manipulationsbedingungen ein Unterschied im Verhalten der Adsorbat-Komplexe und des Hydroxids OH^- zu erwarten. Somit sprechen auch die Höhen der Diffusionsbarrieren dafür, dass es sich bei den stationären Adsorbaten tatsächlich um OH^- an Stelle eines Fluorions in der Oberfläche handelt, während mobile Adsorbate durch die Wasser-Defekt-Komplexe gebildet werden.

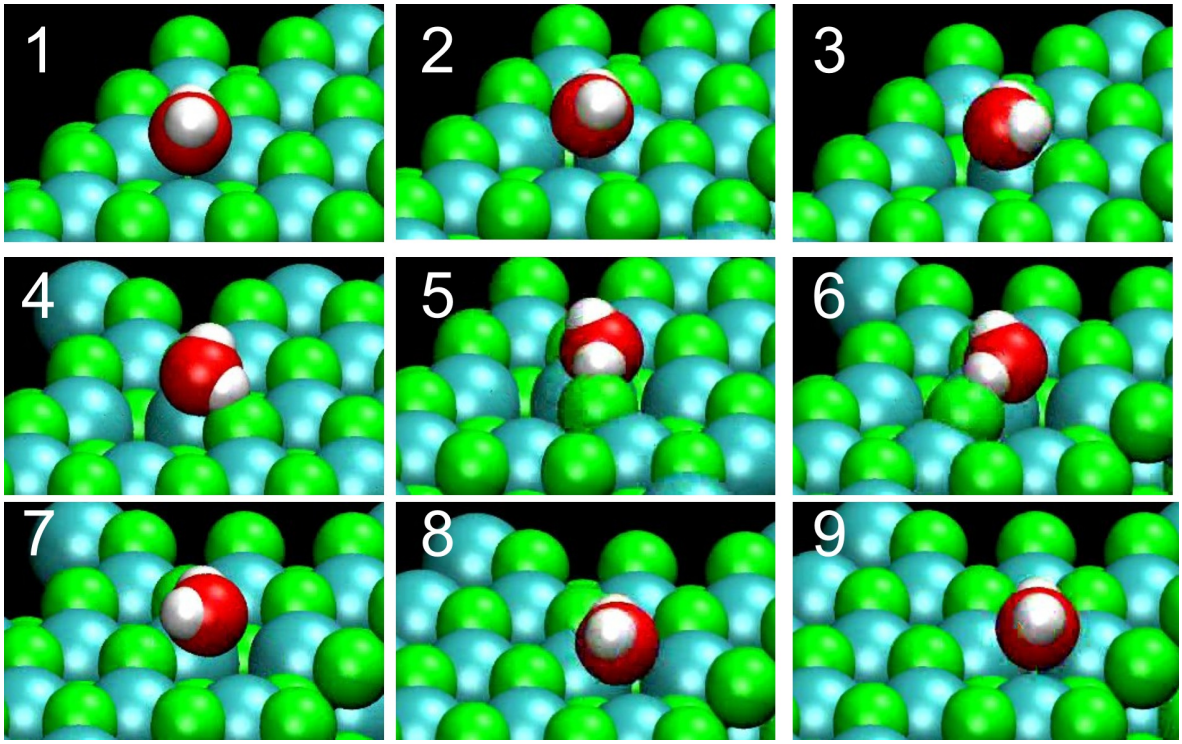


Abbildung 7.6: Der Diffusionsprozess eines einzelnen, an ein F^0 -Zentrum gebundenen Wassermoleküls auf der CaF_2(111) -Oberfläche im Detail. Das Molekül bewegt sich von links nach rechts. Sauerstoff wird rot, Wasserstoff weiß, Calcium hellblau und Fluor hellgrün dargestellt.
(1) Zeigt das Molekül in seiner stabilen Adsorptionsposition.
(2) Die linke der beiden Ca-O-Bindungen zur Oberfläche wird gebrochen
(3) H_2O rückt auf das rechte Calciumion zu, mit dem die Bindung erhalten geblieben ist.
(4) H_2O adsorbiert on-top auf dem rechten Calciumion. Gleichzeitig wird eine H-F-Bindung zu dem diffundierenden F^- ausgebildet.
(5) H_2O rotiert nach rechts um die Ca-O-Bindung. Dabei bleibt die H-F-Bindung erhalten. Gleichzeitig bewegt sich das F^- zwischen den zwei Fluorionen neben dem F^+ -Zentrum hindurch von rechts nach links. Diese Bewegung ist ähnlich der eines Hammerwerfers, der um seine Achse rotiert. Sie bildet den Übergangszustand der Diffusion mit der höchsten Energie aller Teilschritte, da die Abstoßung zwischen den gleichgeladenen Fluorionen überwunden werden muss. Sie kommen sich in diesem Übergangszustand sehr nahe.
(6)-(9) Nach Überschreiten der Barriere findet in umgekehrter Reihenfolge die gleiche Abfolge von Elementarschritten statt, die bis zum Erreichen des Übergangszustandes (5) durchlaufen wurden.

7.6 Simulation des Kontrastes über den Adsorbaten

Eine weitere Möglichkeit die Identität der manipulierten Spezies zu klären, liegt in der Simulation des zu erwartenden Kontrastes über den Adsorbaten mit theoretischen Methoden. Hierzu wird die Spitze wie in Abschnitt 2 auf Seite 3 beschrieben als System aus einer klassisch beschreibbaren Makrospitze aus Siliziumdioxid SiO_2 und einer quantenmechanisch beschreibbaren Nanospitze aus Magnesiumoxid MgO geteilt. Die Simulation wurde ohne Temperaturkorrektur ausgeführt, also bei 0 K gerechnet. Deshalb erscheinen Adsorbate, die bei Raumtemperatur Rotations- oder Schwingungsbewegungen ausführen, in der Simulation stationär und deshalb viel schärfer definiert als im Experiment.

Die Modellierung einer Spitze aus Magnesiumoxid hat vor allem Vorteile in der Modellierung der Nanospitze. MgO hat Kochsalzstruktur, so dass durch die richtige Wahl eines Würfels aus diesem Material an den Ecken abwechselnd Kationen oder Anionen sitzen. Durch einfaches Drehen des Würfels kann somit die Polarität des Ions am äußersten Apex der Spitze von negativ zu positiv verändert werden. Mit einer Spitze diesen Typs konnte die Kontrastentstehung über dem CaF_2 -Substrat (siehe Abschnitt 5.1.2 aus Seite 62) erklärt werden [158]. Es wurden Parameter für den Cantilever verwendet, wie sie ähnlich in den realen Experimenten vorlagen: Schwingungsamplitude A=20 nm, Resonanzfrequenz f_0=65 kHz, Federkonstante k=3.3 N/m, Radius der Makrospitze R=50 nm und für die Wechselwirkung der Makrospitze mit CaF_2 eine Hamakerkonstante $H_{SiO_2-CaF_2}$=0.418 eV. In Abbildung 7.7 ist eine Übersicht der mit einer solchen Anordnung zu erwartenden Kontraste gegeben.

Wie bereits aus Abschnitt 5.2.1 auf Seite 126 bekannt ist, treten Manipulationen ausschließlich mit negativ terminierten Spitzen auf, wie sich aus dem zirkulären Kontrast des Calciumuntergitters auf dem Substrat ableiten lässt.

Laut der Simulation wird mit einer negativ terminierten Spitze (rechte Spalte der Abbildung) im Fall von H_2O auf der idealen Oberfläche eine Verringerung des Detunings über dem Sauerstoffatom des Wassermoleküls beobachtet, da in diesem Bereich repulsive elektrostatische Wechselwirkungen dominieren. Über den Protonen wird aufgrund von attraktiven Wechselwirkungen hingegen eine Vergrößerung des Detunings beobachtet, so dass dieser Bereich heller als das Substrat erscheint. Entsprechend ist der Kontrast genau umgekehrt, wenn eine positive mit Magnesium terminierte MgO-Spitze in der Simulation eingesetzt wird. Mit Verringerung des Abstandes dominiert immer mehr die attraktive Wechselwirkung zu den Protonen den Kontrast und das Wassermolekül erscheint immer deutlicher als Erhebung auf dem Substrat.

Da bei Raumtemperatur das Wassermolekül ganz sicher an seiner Adsorptionsposition rotiert, sollte bei kleinen durchschnittlichen Verstimmungen ein ringförmiger Kontrast sichtbar sein. Obwohl im Experiment tatsächlich eine ringförmige Struktur bei mittlerem Detuning sichtbar war (siehe Abbildung 5.8 auf Seite 77), ist dies jedoch kein Beweis für das Vorhandensein von Wassermolekülen. Der ringförmige Kontrast trat auch über stationären Adsorbaten auf, welche aufgrund der geringen Diffusionsbarriere (siehe Abschnitt 7.5) definitiv kein Wasser auf der defektfreien Oberfläche sein können.

H_2O/F^+ -Zentrum und OH^-/F^+ -Zentrum zeigen sich in der Simulation unter einer negativ terminierten Spitze ausschließlich als Erhebungen auf der Oberfläche. Ursache ist, dass im Gegen-

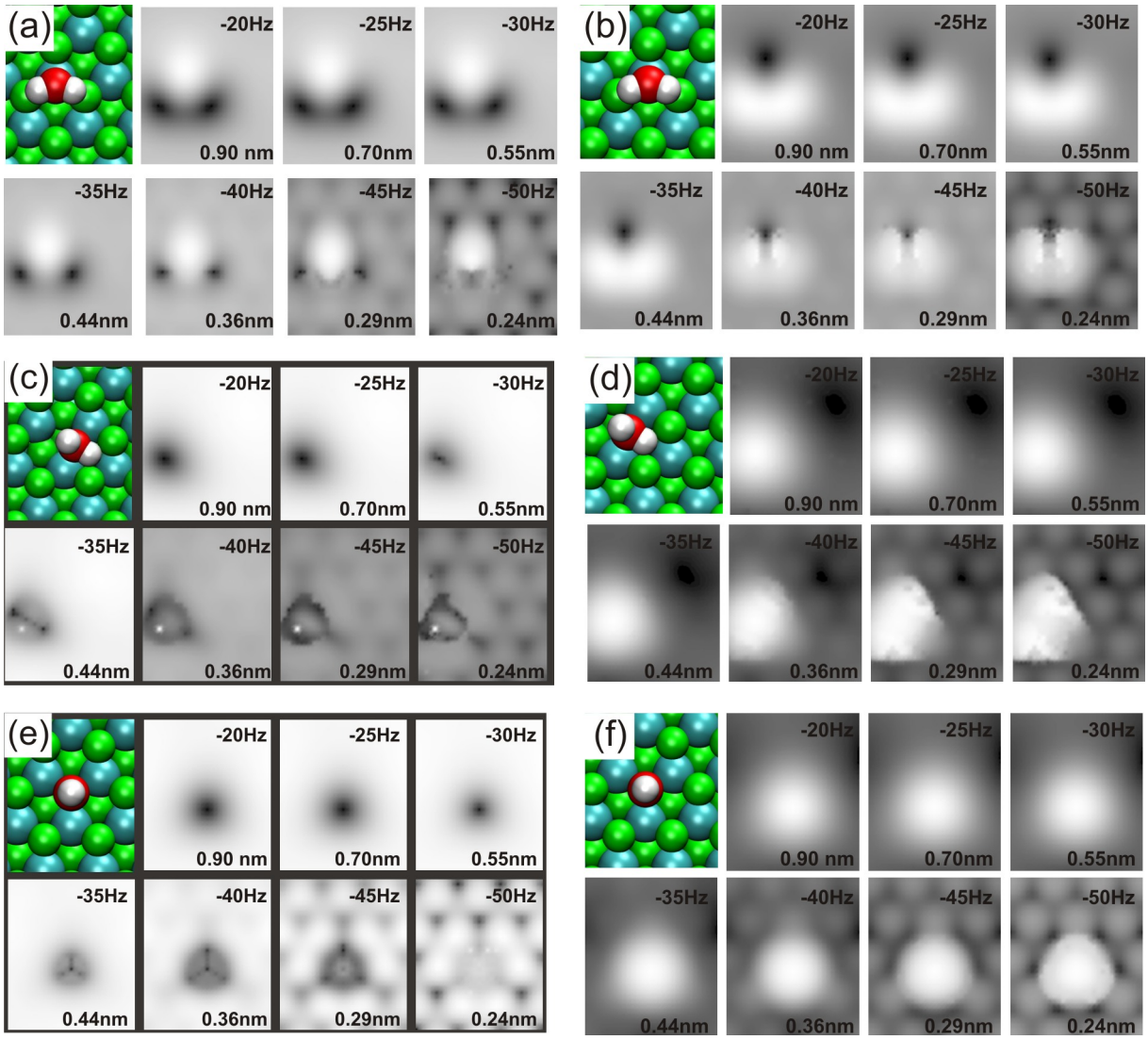


Abbildung 7.7: Überblick über die zu erwartenden Kontraste auf CaF_2 für die Messung der verschiedenen möglichen Adsorbate mit einer Spitze aus Magnesiumoxid MgO. Die MgO-Spitze stellt ein einfaches Modell einer mit Kationen oder Anionen termierten Spitze dar. **Links** sind die Kontraste mit einer magnesiumterminierten, positiven Spitze gezeigt. Die rechte Spalte zeigt die Kontraste mit einer sauerstoffterminierten, negativen Spitze. Die mittlere Verstimmung über dem Substrat wurde systematisch von -20 Hz bis -50 Hz variiert (rechte obere Ecke der Teilbilder) und damit der Abstand zwischen Spitze und Oberfläche (rechte untere Ecke).
(a) und (b) Kontrast über H_2O auf der defektfreien $CaF_2(111)$ -Oberfläche mit positiv bzw. negativ terminierter Spitze.
(c) und(d) Kontrastverlauf über H_2O bei Adsorption an ein F^+ -Zentrum mit negativ bzw. positiv terminierter Spitze.
(e) und (f) Kontrast über einem Hydroxidion OH^-, welches chemisch an Stelle eines Fluorions in die Oberfläche eingebaut ist mit positiv bzw. negativ terminierter Spitze. Die dreieckige Substruktur in (e) ist ein Artefakt der Simulation und hat keine physikalische Bedeutung.

satz zum Wasser auf der idealen Oberfläche die Protonen der Adsorbate nach oben in Richtung Spitze zeigen. Deshalb dominiert auch hier die attraktive Wechselwirkung mit den Protonen den Kontrast. Auffällig ist, dass im Fall des Wassermoleküls am F^+-Zentrum und beim Hydroxidion OH^- praktische der selbe Kontrast beobachtet wird, obwohl sich beide Adsorbate in ihrer Geometrie und Polarität unterscheiden. Wie Abbildung 7.7 (d) und (f) bzw. (c) und (e) zeigt, sehen beide Adsorbate vor allem bei kleineren und mittleren Verstimmungen Δf bis -25 Hz praktisch identisch aus.

Bei größeren Verstimmungen (ab -35 Hz) wird der Kontrast über einem Wassermolekül am F^+-Zentrum immer schärfer, jedoch kann das entstehende Bild nicht direkt mit der Struktur des Adsorbates korreliert werden (Abbildung 7.7(d)). Dieses Ergebnis zeigt deutlich, dass bei der Interpretation von AFM-Bildern hinsichtlich von Defekt- bzw. Adsorbatpositionen besondere Vorsicht geboten ist und nur der Vergleich von Theorie und Experiment zu einer tragfähigen Aussage führt. Auch bei der Abbildung dieses Systems mit einer magnesiumterminierten Spitze (Abbildung 7.7(c)) ist dieser Effekt zu beobachten. Es fällt jedoch auf, dass der vom Adsorbat verursachte Kontrast in diesem Fall räumlich lokalisierter ist als bei der Abbildung mit der sauerstoffterminierten Spitze.

Über einem Hydroxidion ist dieser Effekt nicht zu beobachten. Hier zeigen beide Spitzenterminierungen den perfekt runden Kontrast, der aufgrund der symmetrischen Position und Struktur des Ions in der Oberfläche zu erwarten ist. Bei einem Detuning ab -45 Hz soll mit der positiv terminierten Spitze (Abbildung 7.7 (e)) ein Kontrast auftreten, bei dem die direkt dem Defekt benachbarten Calciumionen heller erscheinen als der Rest des Substrats.

Ab einem Detuning Δf von -50 Hz wird das Minimum über dem Hydroxidion schwächer. Es kommt zu einer Art Kontrastinversion

Aus diesen Simulationen können zwei Dinge geschlussfolgert werden: Erstens, der Kontrast über einem an ein F^0-Zentrum gebundenen Wassermolekül und einem Hydroxidion an der Oberfläche ist schon bei der in der Simulation verwendeten Temperatur von 0 K nicht sehr verschieden. Bei Raumtemperatur sollten die Adsorbate jedoch zusätzlich noch rotieren, da diese Bewegung im allgemeinen nur eine kleine Barriere hat. Zum Beispiel zeigt H_2O auf NaCl(100) mit 70-150 meV Rotationsbarriere eine ausgesprochen deutliche Rotationsbewegung bei Raumtemperatur [238]. Die geringen Kontrastunterschiede werden damit noch einmal zusätzlich gemittelt.

Zweitens, zeigte keines der Adsorbate mit der negativ terminierten MgO-Spitze die im Experiment beobachtete Kontrastinversion (Vergleiche auch Abbildung 5.8 auf Seite 77). Dafür kommen mehrere mögliche Ursachen in Frage. Zum einen sind die Abstände zwischen Spitze und Oberfläche in der Simulation noch größer als die im Experiment verwendeten, um die Veränderung der Spitze z.B. durch die Aufnahme und Abgabe von Ionen auszuschließen. Es ist also möglich, dass der Punkt der Kontrastinversion in den Simulationen noch nicht erreicht wurde. Gegen diese These spricht jedoch, dass die Kontrastinversion im Experiment bereits bei Verstimmungen beobachtet wird, die noch gar keine atomare Auflösung des Substrats erlauben, während in der Simulation das Substrat schon deutlich sichtbar ist und trotzdem keine Inversion auftritt. Deshalb ist es wahrscheinlicher, dass das Modell der Spitze nicht geeignet ist, die Kräfte, welche das Experiment bestimmen, zu rekonstruieren. Die Messungen wurden

mit einer Spitze ausgeführt, die nur in der Schleuse der UHV-Anlage ausgeheizt wurde. Es fand kein beobachtbarer Kontakt der Spitze mit der Oberfläche (engl. *Tip Crash*) statt. Man kann also davon ausgehen, dass eine hydroxilierte Siliziumdioxid-Nanospitze die Spitzenkonfiguration weit besser beschreibt als eine MgO-Spitze. Die hydroxilierten Siliziumdioxid-Spitzen zeigen häufig Multi-Apex Struktur (siehe Seite 97). Deshalb bekommen die Kraft-Abstands-Kurven eine andere Form [225]. Zwischen Adsorbat und Spitze können sich zusätzlich noch Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, die durch die Mg-O-Spitze nicht richtig quantifiziert werden können.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass das einfache Spitzenmodell bei großen Abständen den Kontrast über den Adsorbaten qualitativ richtig wiedergeben kann. Es zeigt vor allem, dass sich der Kontrast von Wasser auf der idealen Oberfläche und über dem Defekt unterscheiden sollte, während Hydroxidion und Wassermolekül am F^+ -Zentrum praktisch den selben Kontrast zeigen werden. Dies steht im Einklang mit dem Experiment, wo beide Spezies praktisch identisch abgebildet werden und nur durch die Manipulation unterschieden werden können. Das Modell versagt jedoch bei der Beschreibung der Detaileigenschaften des Kontrastes, wie z.B. der Kontrastinversion und der Ringform über stationären und mobilen Adsorbaten.

Eine tragfähigere Aussage über die Kontrastbildung sollte demnach durch die Simulation auf Basis einer hydroxilierten Spitze liefern, wie sie auch schon durch Sushko et al. [26] für die theoretische Beschreibung des Kontrastes über organischen Einzeladsorbaten auf TiO_2(110) und MgO(100) Oberflächen verwendet wurden.

8 Der Manipulationsmechanismus

Alle bisher vorgestellten experimentellen und theoretischen Ergebnisse sollen im nächsten Abschnitt verwendet werden, um einen Manipulationsmechanismus für Wassermoleküle auf Erdalkalifluorid-Oberflächen abzuleiten.

Es gibt im Prinzip zwei Extreme in den Möglichkeiten, wie die Spitze die Manipulation ermöglicht: Im einen Fall übt die Spitze eine laterale Kraft auf den Defekt-Adsorbat-Komplex aus, welche ausreicht den Komplex über die Barriere zu schieben. Es findet jedoch keine Veränderung der Barriere statt, die der Komplex überkommen muss. Im zweiten Fall wird durch die Anwesenheit der Spitze die Diffusionsbarriere so abgesenkt, dass das Adsorbat bei Raumtemperatur leicht hinübergelangt. Dieser Fall würde in die Kategorie der spitzeninduzierten Diffusion fallen.

Für den kraftbasierten Mechanismus ergäbe sich folgender Ablauf der Manipulation: Die Spitze kommt entlang der langsamen Scanrichtung auf das am F^0 -Zentrum gebundene Adsorbat zu. Dabei steigt die repulsive Wechselwirkung mit dem Adsorbat langsam an. Diese wirkt nicht nur entlang der Oberflächennormalen sondern auch lateral auf das Adsorbat. Wenn die laterale Wechselwirkung so groß ist, dass sie die abstoßende Kraft übersteigt, die der Adsorbatkomplex erfährt, wenn er gegen die Diffusionsbarriere läuft, dann springt es zur nächsten äquivalenten Adsorptionsposition. Die repulsive Wechselwirkung verschwindet dann kurzzeitig und der Sprung lässt sich als plötzlicher Anstieg im Detuning auf Werte, die über dem Substrat gemessen werden, erkennen.

Wie die theoretischen Ergebnisse nahe legen, ist nicht die Bewegung des Wassermoleküls, sondern der Sprung des Defekts der Schritt, welcher mit über 1 eV die meiste Energie im Diffusionsprozess in Anspruch nimmt. Mit einem rein kraftbasierten Modell kann jedoch nicht die Stabilität des Adsorbat-Defekt-Komplexes im Manipulationsprozess erklärt werden. Im Experiment wird praktisch nie beobachtet, dass das Adsorbat plötzlich von der Oberfläche verschwindet, so dass davon auszugehen ist, dass der Komplex unter Manipulationsbedingungen bestehen bleibt. Ausgehend von der Energiedifferenz zwischen Wasser auf der Terrasse (-0.51 eV, Tabelle 7.1) und am Defekt (-0.69 eV, Tabelle 7.2) beträgt die Barriere für die Verschiebung des Wassermoleküls vom Defekt-Adsorbat-Komplex auf die Terrasse nur 0.18 bis 0.36 eV. Die Kraft, die für die Abtrennung aufgebracht werden muss, ist damit deutlich geringer, als die Kraft, die für die Überwindung der Barriere nötig ist. Dies weist darauf hin, dass die Manipulation über eine veränderte Diffusionsbarriere realisiert wird. Wird nämlich die Barriere abgesenkt, dann kann die Manipulation mit deutlich verringerten Lateralkräften oder sogar kraftfrei stattfinden, so dass der Defekt-Adsorbat-Komplex im gesamten Prozess stabil bleibt.

Es ist bereits länger bekannt, dass die Dynamik der Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche im NC-AFM-Experiment kontrastbestimmend sein kann. Auch für Erdalkalifluoride wurde dies bereits in der Untersuchung der Kontrastes mit positiv und negativ terminierten Spitzen gezeigt. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse aus der Literatur findet sich in Abschnitt 5.1.2 auf Seite 62.

Dass auch Manipulationen von dieser Dynamik bestimmt sein können, zeigen Untersuchungen

aus der Gruppe von A. Shluger [133–135]. Sie untersuchten mit quantenmechanischen Rechnungen die Manipulation einer Sauerstoffvakanz (F^+ -Zentrum) in einer MgO-Oberfläche.

Die Diffusionsbarriere eines F^+ -Zentrums auf der MgO(001)-Oberfläche beträgt laut dieser Untersuchungen ca. 1.3 eV und ist somit praktisch genauso groß wie die Barriere, die der Defekt-Adsorbat-Komplex auf Erdalkalifluoriden überwinden muss. Weiterhin konnte durch Simulationen gezeigt werden, dass bei Annäherung an das F^+ -Zentrum mit einer magnesiumterminierten MgO-Spitze die Barriere für den Sprung immer weiter reduziert wird bis sie in einer bestimmten Höhe über ihr sogar völlig verschwindet. Das dem F^+ -Zentrum am nächsten stehende Sauerstoffion springt an die Position des F^+ -Zentrums und verharrt dort, weil mit der Entfernung der Spitze von der Oberfläche die Barriere wieder ansteigt. Ursache für dieses Verhalten ist der Gradient des elektrischen Feldes der Spitze. Dieses überlagert mit dem Feld der Oberfläche und ändert so die Korrugation der elektrostatischen Wechselwirkungen um den Defekt herum. Die elektrostatischen Wechselwirkungen sind über Anionen und Kationen unterschiedlich. Somit ist die Änderung der Diffusionsbarriere positionsabhängig [133]. Der resultierende Sprung des Defekts ist durch die Scanrichtung kontrollierbar, weil durch Annäherung in bestimmter Orientierung zum Defekt die Potentialfläche so asymmetrisch abgesenkt wird, dass nur für das Sauerstoffion in Manipulationsrichtung der Sprung möglich wird [134]. Die MgO(001)/F^+ -Zentrum und CaF_2(111) /Adsorbat-Defekt-Komplex sind in ihren Haupteigenschaften ziemlich ähnlich. Es wird eine Vakanz auf einer isolierenden, ionischen Oberfläche manipuliert, indem Ionen aus der Nachbarschaft in die Vakanz springen. Die Manipulation findet über eine polare, ionische Spitze statt und auch die Diffusionsbarriere für die Bewegung der Vakanzen ist fast gleich groß. Deshalb ist es wahrscheinlich, dass wie auf MgO(001) auch auf CaF_2(111) -Oberflächen die Erniedrigung der Diffusionsbarriere die eigentliche Triebfeder der Manipulation ist.

Die Diffusionsbarriere ist deshalb groß, weil beim Platzwechsel des wandernden Fluorions eine repulsive Wechselwirkung zwischen wanderndem Ion und einem benachbarten Fluorion der oberen Lage auftritt (siehe Abbildung 8.1**(e)**). Wie bereits von Foster et al für eine MgO-Spitze berechnet wurde, werden bei großem Detuning Δf die Ionen mit der gleichen Polarität wie das Atom des Spitzenapex in die Oberfläche hineingedrückt, während die Ionen mit entgegengesetzter Polarität aus der Oberfläche herausgezogen werden. Nur so ist der kreisförmige Kontrast auf CaF_2 bei Messungen mit negativ terminierten Spitzen überhaupt erklärbar. Da der kreisförmige Kontrast in allen Manipulationsexperimenten auftrat, kann man davon ausgehen, dass die Fluorionen der oberen Lage auch in direkter Nachbarschaft zum Adsorbatkomplex in die Oberfläche hineingedrückt werden.

Dies erleichtert wiederum den Platzwechsel des Defekt-Adsorbat-Komplexes, weil dem springenden Fluorion (siehe Abbildung 8.1 Teilbild **(e)**) die anderen Fluorionen weniger im Weg stehen und es einfach über anstatt neben diesen Ionen passieren kann.

Betrachten wir nun, ob dieser Mechanismus die Ergebnisse des Experiments erklären kann. In direkter Nachbarschaft zu jeder Adsorptionsposition gibt es im Prinzip sechs energetisch äquivalente mögliche Positionen, die der Defekt-Adsorbat-Komplex erreichen kann. (siehe Abbildung 8.2). Das Wassermolekül muss für eine erfolgreiche Manipulation auf ein benachbartes Calciumion verschoben werden (siehe Abbildung 7.6 auf Seite 124 und Abbildung 8.1) Da nur drei Calciumionen in unmittelbarer Nachbarschaft zum Adsorbatkomplex vorhanden sind,

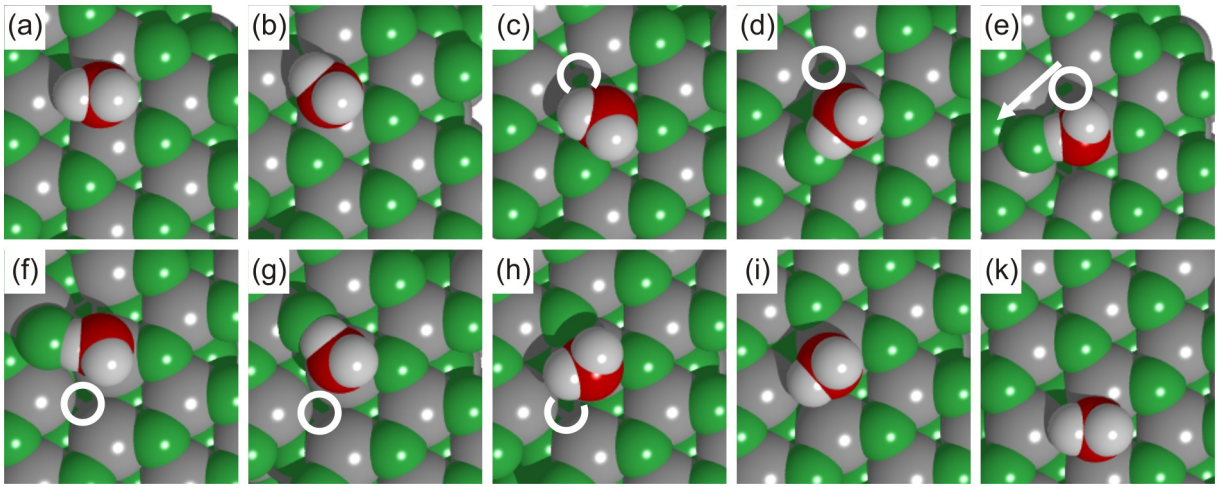


Abbildung 8.1: Ein möglicher Manipulationsmechanismus aufgrund der Absenkung der Diffusionsbarriere zwischen Spitze und Oberfläche. Die Bilder zeigen den Ablauf eines Diffusionsschrittes für ein Wassermolekül an einem F^0 -Zentrum von oben auf die Oberfläche gesehen, wie er in Abbildung 7.6 auf Seite 124 gezeigt ist. Der Defekt diffundiert auf der Oberfläche, indem ein benachbartes Fluorion auf die Defektposition springt.
(a)-(d) Zuerst bewegt sich das Wassermolekül vom Defekt (weißer Kreis) weg und adsorbiert an ein benachbartes Calciumion. Dieser Prozess muss ebenfalls in der Manipulation geschehen, um freie Bahn zum Defekt für das wandernde Fluorion zu schaffen. **(e)** und **(f)** Das sich bewegende Fluorion erfährt eine starke Repulsion zu seinen auf dem Pfad liegenden Nachbarn (weißer Pfeil) Die Spitze drückt die Fluorionen der oberen Lage aufgrund repulsiver Wechselwirkungen in die Oberfläche und reduziert die Wechselwirkung mit dem wandernden Fluorion. Die Diffusionsbarriere sinkt somit ab. **(g)-(k)** Das Wassermolekül springt hinter dem Defekt her und bildet erneut einen Adsorbat-Defekt-Komplex an der neuen Adsorptionsposition, von der Spitze weg gerichtet.

erklärt dies warum nur drei Hauptmanipulationsrichtungen im Winkel von 120° beobachtet werden. Obwohl prinzipiell sechs äquivalente Bindungsstellen vorhanden sind, unterscheiden diese sich in ihrer Orientierung auf der Oberfläche. Deshalb können nur drei von ihnen auf dem energetisch günstigsten Pfad über ein Calciumion erreicht werden.

Das Auftreten der Vorzugsrichtung der Manipulation kann durch zwei Faktoren erklärt werden. Da es für das Gesamtsystem energetisch günstiger ist, wenn der Adsorbatkomplex einen möglichst großen Abstand zur Spitze hat, sind die Pfade, bei denen das Adsorbat im Scanbereich entgegen der langsamen Scanrichtung auf die Spitze zu springt, so ungünstig, dass diese Positionen geblockt sind (Kreuze in Abbildung 8.2). Außerdem lässt sich als Triebkraft der Manipulation die Verringerung der repulsiven Wechselwirkung im System Spitze/Oberfläche/Adsorbatkomplex identifizieren, da durch den Platztausch des Defekt-Adsorbat-Komplexes die Gesamtenergie im Vergleich zur Ausgangsposition sinkt. Zusätzlich muss bedacht werden, dass eine AFM-Spitze meist mehrere Apexe besitzt (siehe Seite 87). Die Diffusionsbarriere wird demnach durch eine Überlagerung des elektrostatischen Feldes aller Apexe verformt und besitzt deshalb zusätzlich eine Vorzugsrichtung die von der Geometrie der Spitze abhängt. Dies steht in Einklang mit den experimentellen Ergebnissen. Auch die Tatsache, dass sich in seltenen Fällen Adsorbat-Defekt-Komplexe nur in einer Richtung manipulieren lassen,

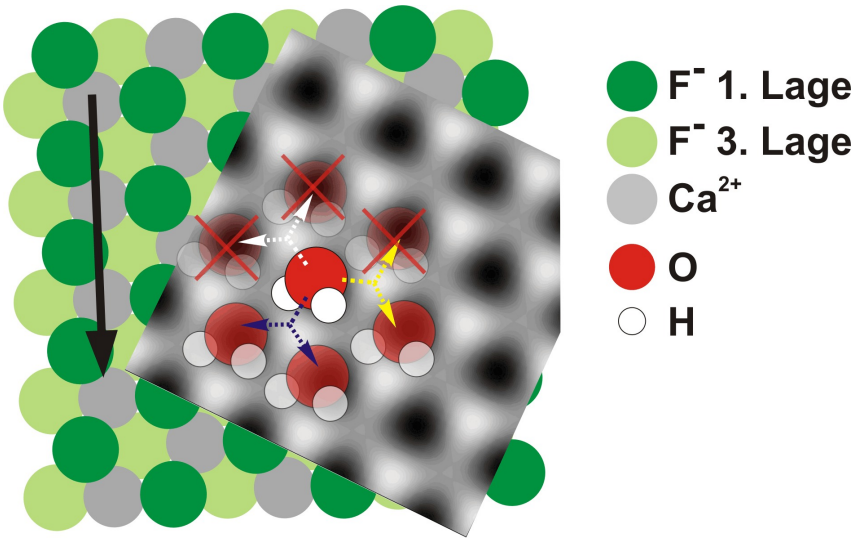


Abbildung 8.2: Visualisierung der bei einer Manipulation maßgeblichen Faktoren. Die Fluoridoberfläche (gezeigt als Kugel-Modell) besitzt aufgrund der Ladung ihrer Ionen Bereiche anziehender (schwarz) und abstoßender (weiß) Wechselwirkung, die zu einer Diffusionsbarriere für die Defekt-Adsorbat-Komplex führen. Prinzipiell befinden sich um jeden Defekt-Adsorbat-Komplex 6 äquivalente Adsorptionspositionen (transparente Wassermoleküle). Nähert sich die Spitze entlang der langsamen Scanrichtung von oben (schwarzer Pfeil), kann der Komplex über die drei Calciumionen prinzipiell diese Positionen erreichen (gestrichelte Pfeile). Aufgrund der repulsiven Wechselwirkung zwischen Komplex und Spitze ist es jedoch ungünstig für das System, wenn der Komplex zur Spitze hin springt, und die oberen Positionen sind nicht mehr zugänglich (rote Kreuze). Es bleiben somit drei Positionen für das Adsorbat erreichbar. Bei langsamen Scangeschwindigkeiten springt der Komplex möglichst weit von der AFM-Spitze weg (blauer Pfeil, thermodynamische Kontrolle). Bei schnellen Scangeschwindigkeiten springt das Adsorbat entlang der Richtung, bei der die Barriere aufgrund der Asymmetrie der Spitze besonders stark abgesenkt wird (orangener Pfeil, kinetische Kontrolle). Wird die Scanrichtung verändert, werden andere Positionen um den Defekt-Komplex herum blockiert und die Scanrichtung ändert sich um 120° oder 240°.

kann durch die Verformung der Barriere aufgrund von Multi-Apex-Effekten erklärt werden. Durch einen Wechsel der Scanrichtung ändert sich zudem die Orientierung der geblockten Positionen zum unterliegenden Substrat, so dass eine andere Vorzugsrichtung angesteuert wird.

Ein Mechanismus auf Basis der spitzeninduzierten Diffusion kann außerdem auch die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Manipulationsrichtung erklären, die auf Seite 90 vorgestellt wurde. Dort wurde gezeigt, dass sich mit steigender Rastergeschwindigkeit der Adsorbat-Defekt-Komplex immer mehr entlang der schnellen Scanrichtung manipulieren lässt, während er bei langsamen Scanrichtungen in kleinem Winkel zur langsamen Scanrichtung verläuft. Wie Trevethan et al. in ihrer Simulation einer Vakanz auf MgO zeigten [134], kann man für jede Stelle um den Defekt herum über Monte-Carlo-Simulationen eine Manipulationswahrscheinlichkeit berechnen. Analoges kann für die Adsorbat-Defekt-Komplexe auf Fluoriden geschlossen werden. Verweilt die Spitze durch kleinere Scangeschwindigkeiten länger über einem Punkt der Oberfläche, an dem die Manipulationswahrscheinlichkeit gering ist, wird allein aufgrund dieser längeren Verweildauer die Gesamtwahrscheinlichkeit für einen Sprung des Adsorbats steigen.

Dieser Sprung wird in die Richtung gehen, die dem System die maximale Stabilisierung bringt, also möglichst weit von der Spitze weg entlang der langsamen Scanrichtung (blaue gestrichelte Pfeile in Abbildung 8.2).

Bei schneller Scangeschwindigkeit erfolgt der Sprung an Punkten mit hoher Manipulationswahrscheinlichkeit, also entlang der Richtung, in der die Barriere am meisten abgesenkt wird (gelbe gestrichelte Pfeile in Abbildung 8.2). Aufgrund der Asymmetrie der Spitze ist diese Absenkung für Forward- und Backward-Scanrichtung nicht gleich günstig. Die Manipulationswahrscheinlichkeit entlang der günstigeren Richtung wird mit steigender Scangeschwindigkeit somit immer größer und der Manipulationspfad verschiebt sich immer weiter zur schnellen Scanrichtung hin. Man kann also bei schneller Scangeschwindigkeit von einer Art kinetischen Kontrolle (das Adsorbat springt entlang der kleinsten Barriere), bei langsamen Scangeschwindigkeiten von einer thermodynamischen Kontrolle (das Adsorbat springt so, dass die repulsive Wechselwirkung mit der Spitze möglichst gering ist) sprechen.

Der Mechanismus der spitzeninduzierten Diffusion lässt sich wie folgend zusammenfassen. Die Spitze kommt von oben an das Adsorbat heran und verformt die Diffusionsbarriere aufgrund des elektrischen Feldes der Spitze. Gleichzeitig wird ein verringertes Detuning gemessen, je näher die Spitze dem Adsorbat-Defekt-Komplex kommt. Die Verformung der Diffusionsbarriere hängt von der chemischen Zusammensetzung und auch von der Geometrie der Spitze ab, so dass für unterschiedliche Spitzen bei gleicher relativer Scanrichtung zum Substrat unterschiedliche Manipulationsrichtungen auftreten können. Hauptsächlich werden durch die repulsive Wechselwirkung der negativ terminierten Spitze mit der Oberfläche Fluorionen in die Oberfläche hineingedrückt, die der Bewegung des Adsorbat-Defekt-Komplex im Weg stehen. Bei geringen Spitze-Oberfläche-Abständen kann der Adsorbat-Defekt-Komplex deshalb fast barrierefrei den Platz mit einem benachbarten Fluorion wechseln. Er bleibt dadurch auch unter Manipulationsbedingungen stabil, obwohl für die Separation von Defekt und Adsorbat nur eine kleine Energie von ca. 0.2 bis 0.3 eV notwendig sein dürfte. Abhängig von der Position zum Adsorbat-Defekt-Komplex und der Scangeschwindigkeit ergeben sich unterschiedliche Manipulationswahrscheinlichkeiten entlang der schnellen oder der langsamen Scanrichtung *von der Spitze weg*. Hauptursache ist die repulsive Wechselwirkung zwischen Spitze und Defekt-Adsorbat-Komplex, dem das System gerne ausweichen möchte. Der Sprung des Adsorbates findet deshalb entlang einer bevorzugten Manipulationsrichtung statt. Zusätzlich steigt das Detuning wieder auf die Werte des defektfreien Substrats an und es entstehen die sägezahnförmigen Manipulationskurven, die auf Seite 6.4 ausführlich analysiert wurden. Abhängig von der Scanrichtung werden andere Positionen für die Manipulation zugänglich, so dass sich für unterschiedliche Scanrichtungen abweichende Manipulationsrichtungen ergeben, die sich um 120° unterscheiden können.

Der Mechanismus der spitzeninduzierten Diffusion kann also alle experimentellen Beobachtungen der Manipulationsexperimente erklären, insbesondere das Auftreten von bevorzugter Manipulationsrichtung und die Form des Manipulationspfades. Evtl. bietet die Anwesenheit der Spitze jedoch einen ganz anderen Pfad an, als er beim isolierten Adsorbat vorliegt. Auch hier können nur weitere Simulationen mit realistischen Modellspitzen Klarheit schaffen.

9 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde zum ersten Mal die kontrollierte Manipulation einzelner Moleküle in einem NC-AFM-Experiment auf *Isolatoren* vorgestellt und ein Mechanismus, der die Charakteristik der Manipulation erklären kann. Die wichtigsten Beobachtungen und Ergebnisse dieser Arbeit werden an dieser Stelle noch einmal zusammengefasst und ein Ausblick auf mögliche Folgeexperimente gegeben.

Der Fluoridkristall wurde im UHV gespalten und die resultierenden Flächen waren atomar flach. Im NC-AFM-Bild sind praktisch keine Defekte sichtbar. Bei der Spaltung eines Kristalls entstehen an der Spaltfläche jedoch auf alle Fälle F^0 - und F^+ -Zentren. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass diese Defekte mit NC-AFM nicht abgebildet werden können. Somit steht dieses Ergebnis in eklatantem Widerspruch zu Veröffentlichungen von Fujii et al. [185], die nach einem weichen Tip-Crash einer Siliziumspitze mit der CaF_2 -Oberfläche berichteten, dass eine Vakanz in der Oberfläche auftrat. Es ist vielmehr wahrscheinlich, dass Adsorbate von der Spitze auf der Oberfläche deponiert wurden.

Die Defekte sind vermutlich aus zwei Gründen unsichtbar: F^0 -Zentren besitzen dieselbe Ladung wie ein Fluorion und die Oberfläche um ein solches Zentrum weist praktisch keine Rekonstruktion auf [175]. Deshalb ist dieser Typ Defekt bei Raumtemperatur mit dem experimentell vorliegenden elektronischen Rauschen praktisch nicht von Fluorionen zu unterscheiden. F^+ -Zentren zeigen hingegen ihre größte Stabilität nicht an der Oberfläche (surface-Vakanz), sondern in der ersten Lage unter der Oberfläche (subsurface-Vakanz) [157]. Die Barriere für den Übergang von subsurface- zu surface-Vakanz beträgt nur 0.16 eV. Die Frequenz des Platzwechsels ist bei Raumtemperatur somit deutlich größer als die Schwingungsfrequenz der AFM-Spitze. Im Zeitraum der Messung über einem F^+ -Zentrum, in dem zusätzlich über mehrere Schwingungsintervalle gemittelt wird, wird deshalb die veränderte Wechselwirkung über einer surface-Vakanz herausgemittelt.

Aus dem Restgas des UHV-Rezipienten oder durch Dosierung gelangt molekulares Wasser auf die Oberfläche. Da die Bindung zur Oberfläche schwach ist, ist die Adsorption ein sehr langsamer Prozess und es muss eine große Konzentration von Wasser bzw. lange Dosierungsdauer in den Dosierungsexperimenten eingesetzt werden, um überhaupt Adsorbate auf der Oberfläche zu erzeugen. Im Verlauf dieses Prozesses entstehen zwei unterschiedliche Adsorbatarten auf der Oberfläche. Eine der beiden Spezies ist bei hohem Detuning mit der NC-AFM-Spitze manipulierbar, die andere nicht. Zuerst entstehen auf $CaF_2(111)$ -Oberflächen nur stationäre Adsorbate und erst nachdem eine Sättigung eingetreten ist, werden mobile Adsorbate beobachtet.

Beide Spezies erscheinen bei der Messung mit negativ terminierter Spitze, wie sie ausschließlich in diesen Experimenten vorlag, bei kleinem Detuning als Erhebung über der Oberfläche. Unter diesen Bedingungen findet keine Manipulation von Adsorbaten statt. Über beiden Adsorbaten findet mit verringertem Abstand zum Substrat eine Kontrastinversion statt, so dass beide Adsorbate unter Manipulationsbedingungen als scheinbare Vertiefung in der Oberfläche erscheinen. Aufgrund der in dieser Arbeit vorgelegten Ergebnisse ist davon auszugehen, dass die Adsorbate Wasser oder Hydroxidionen sind.

Die dichtefunktionaltheoretischen Ergebnisse zeigen, dass molekulares Wasser auf defektfreien Flouridoberflächen nicht dissoziiert. Aufgrund seiner geringen Diffusionsbarriere von 0.2 eV diffundiert es bei Raumtemperatur schnell. Es ist deshalb in einem NC-AFM-Experiment nicht sichtbar. Weiterhin zeigen die theoretischen Ergebnisse, dass Wassermoleküle, welche auf ein F^+ - oder F^0 -Zentrum an der Oberfläche treffen, an dieses binden und einen Defekt-Adsorbat-Komplex bilden. Dabei wird eine Energie von 0.18 eV bis 0.07 eV frei. Bindet ein Wassermolekül von der defektfreien Oberfläche an ein F^+ -Zentrum, bildet sich ein Defekt-Adsorbat-Komplex. Dieser kann nicht zu Hydroxid abreagieren. Die Diffusionsbarriere dieses Komplexes liegt in der Größenordnung von 1 eV. Bei Raumtemperatur sind diese Komplexe demnach immobil und können prinzipiell mit NC-AFM abgebildet werden.

An F^0 /H_2O-Komplexen auf CaF_2(111) kann zusätzlich noch das Wasser über eine Reduktion mit dem Elektron des Defekts zu atomarem Wasserstoff und stationärem Hydroxid umgewandelt werden. Das Wasserstoffatom verlässt aufgrund der fehlenden Desorptionsbarriere die Oberfläche sofort und verhindert, dass das Molekül wieder zurück reagiert. Die Aktivierungsenergie für die Bildung von Hydroxid aus Wasser am F^0 -Zentrum beträgt 0.46 eV. Diese Reaktion ist dementsprechend bei Raumtemperatur recht langsam und kann zusätzlich die langsame Bildung von stationären Adsorbaten auf der CaF_2(111) -Oberfläche erklären. Hydroxid besitzt eine Diffusionsbarriere von 2.1 eV, und kann aus diesem Grund nicht mit einer AFM-Spitze lateral manipuliert werden.

Auf BaF_2(111) ist die Reduktion von Wasser laut des theoretischen Modells energetisch ungünstiger und findet praktisch nicht statt. Deshalb werden deutlich mehr manipulierbare Adsorbate auf BaF_2(111) - als auf CaF_2(111) -Oberflächen beobachtet. Für SrF_2(111) wurde ein Verhalten zwischen CaF_2(111) und BaF_2(111) vorhergesagt. Dies konnte durch die wenigen bisher ausgeführten Experimente noch nicht bestätigt werden.

Beide Defekt-Adsorbat-Komplexe zeigen sehr ähnliche Abbildungskontraste im NC-AFM Experiment, wie durch die Simulation mit einer MgO-Spitze gezeigt wurde (siehe Abschnitt 7.6 auf Seite 125).

Theorie und Experiment sprechen somit dafür, dass Wasser-Defekt-Komplexe manipulierbar sind. Hydroxide, die durch Reaktion am F^0 -Zentrum in die Oberfläche eingebaut vorliegen, lassen sich demgegenüber nicht verschieben. Ihre Diffusions- (und in erster Näherung auch Manipulationsbarriere) ist dafür zu groß.

Während der Manipulation von mobilen Adsorbaten ist ein kettenförmiger Kontrast entlang der Bewegungsrichtung des Adsorbats zu sehen. Die Analyse von Linienprofilen entlang dieses Manipulationspfades zeigt, dass dieser Sägezahnform besitzt. Analog zu den in STM-Experimenten abgeleiteten Mechanismen für Manipulationen, kann auf einen Sprungmechanismus auf Basis repulsiver Wechselwirkungen geschlossen werden. Dies zeigt sich vor allem dadurch, dass vor vor einem Sprung des Adsorbates auf der Oberfläche die attraktive Gesamtwechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche kleiner wird.

Die im Experiment gemachten Beobachtungen können am besten durch einen Mechanismus auf Basis der Spitzeninduzierten Diffusion erklärt werden. Insbesondere die Stabilität des Adsorbat-Defekt-Komplexes unter Manipulationsbedingungen und die Abhängigkeit der Manipulationsrichtung von der Scangeschwindigkeit können nur durch die Veränderung der Diffusionsbarrie-

re durch die AFM-Spitze erklärt werden.

Die Richtung der Manipulation wird über die Orientierung des Substrates zur Spitze, die Scanrichtung und die Scangeschwindigkeit beeinflusst, wobei die Vorzugsrichtung abhängig von der Geometrie des Apex der AFM-Spitze variiert (siehe Seite 93). Auf CaF_2 ist die Manipulation recht gut kontrollierbar, es werden nur selten unerwünschte Sprünge (Glitches) beobachtet. Auf BaF_2 treten diese Sprünge deutlich häufiger und auch über größere Distanzen (mehrere Substratreihen) auf, während auf SrF_2 noch gar keine kontrollierbare Manipulation beobachtet werden konnte. Die theoretischen Untersuchungen an diesen Systemen zeigten, dass die Diffusionsbarrieren für Wasser-F^0 -Komplexe zu BaF_2 hin abnimmt, so dass dies die erhöhte Mobilität der Adsorbate auf der Oberfläche erklären kann.

Um den Mechanismus der Manipulation weiter zu verfizieren, bieten sich eine Reihe von Experimenten an, die im folgenden aufgelistet werden: Möglich ist zum ersten die Messung von Defekten mit einer wirklichen Einzelspitze (präpariert durch Sputtern oder Tipcrash), um eindeutig die Position der Adsorbate auf dem Substrat zu klären, ohne Faltungseffekte berücksichtigen zu müssen. Durch die Präparation von Spitzen mit negativer und positiver Terminierung und Untersuchung beider Adsorbatarten kann die Kontrastbildung über den Adsorbaten weiter studiert werden. Über die Durchführung von Aproachserien (sequenzielle Messung des gleichen Oberflächenbereichs bei steigendem Detuning) für alle Adsorbat/Oberflächenkombinationen kann geklärt werden, ob die Kontrastinversion über den Adsorbaten immer auftritt und auch welche Unterschiede im Kontrast evtl. für die unterschiedlichen Fluorid-Oberflächen existieren. Durch Manipulationsmessungen bei sehr hohem Detuning sollte getestet werden, ob stationäre Defekte vielleicht doch mit sehr großen lateralen Kräften manipulierbar sind. Um festzustellen ob Hydroxide oder Wasser auf der Oberfläche vorliegen, können Oberflächensensitive Infrarotmessungen durchgeführt werden [239]. Zur Klärung des Verhaltens von wasserbasierten Adsorbaten auf SrF_2 muss diese Oberfläche weiter in Dosierungs- und Manipulationsexperimenten untersucht werden. Insbesondere ist zu klären, ob seine Eigenschaften -wie von der Theorie vorhergesagt- zwischen CaF_2 und BaF_2 anzusiedeln sind, oder ob es ein abweichendes Verhalten zeigt, worauf die experimentellen Ergebnisse hinweisen. Für die realistische Untersuchung von Kontrastbildung und Veränderung der Manipulationsbarriere müssen dichtefunktionaltheoretische Untersuchungen mit einem realistischen Spitzenmodell, wie z.B. einer hydroxidbedeckten Siliziumoxidspitze durchgeführt werden.

Literaturverzeichnis

[1] Letz, M., Parthier, L., Gottwald, A. & Richter, M. Spatial anisotropy of the exciton level in CaF_2 at 11.1 eV and its relation to the weak optical anisotropy at 157 nm. *Physical Review B* **67**, 233101 (2003).

[2] Calciumfluorid- Materialeigenschaften auf http://www.korth.de/ (2007).

[3] Sugimoto, Y. *et al.* Atom inlays performed at room temperature using atomic force microscopy. *Nature Materials* **4**, 156–159 (2005).

[4] Oyabu, N., Sugimoto, Y., Abe, M., Custance, s. & Morita, S. Lateral manipulation of single atoms at semiconductor surfaces using atomic force microscopy. *Nanotechnology* **16**, S112–S117 (2005).

[5] Binning, G. Scanning tunneling microscopy. *Helvetica Chimica Acta* **55**, 726–730 (1982).

[6] Giessibl, F. J. Atomic resolution of the silicon (111)-(7×7) surface by atomic force microscopy. *Science (Washington, D. C.)* **267**, 68–71 (1995).

[7] Loppacher, C. *et al.* Dynamic force microscopy of copper surfaces: Atomic resolution and distance dependence of tip-sample interaction and tunneling current. *Physical Review B* **62**, 16944–16949 (2000).

[8] Bennewitz, R. *et al.* Atomic corrugation in NC-AFM of alkali halides. *Applied Surface Science* **188**, 232–237 (2002).

[9] Gritschneder, S. & Reichling, M. Structural elements of CeO_2(111) surfaces. *Nanotechnology* **18**, 044024 (2007).

[10] Barth, C., Foster, A. S., Reichling, M. & Shluger, A. L. Contrast formation in atomic resolution scanning force microscopy on CaF_2(111): experiment and theory. *Journal of Physics-Condensed Matter* **13**, 2061–2079 (2001).

[11] Barth, C. & Reichling, M. Imaging the atomic arrangements on the high-temperature reconstructed α-Al_2O_3(0001) surface. *Nature* **414**, 54–57 (2001).

[12] Allers, W., Schwarz, A., Schwarz, U. D. & Wiesendanger, R. Dynamic scanning force microscopy at low temperatures on a noble-gas crystal: Atomic resolution on the xenon(111) surface. *Europhysics Letters* **48**, 276–279 (1999).

[13] Fukuma, T., Kobayashi, K., Matsushige, K. & Yamada, H. True atomic resolution in liquid by frequency-modulation atomic force microscopy. *Applied Physics Letters* **87**, 034101 (2005).

[14] Gritschneder, S., Becker, C., Wandelt, K. & Reichling, M. Disorder or Complexity? Understanding a Nanoscale Template Structure on Alumina. *Journal of the American Chemical Society* **129**, 4925–4928 (2007).

[15] Shluger, A. L., Kantorovich, L. N., Livshits, A. I. & Gillan, M. J. Ionic and electronic processes at ionic surfaces induced by atomic-force-microscope tips. *Physical Review B (Condensed Matter)* **56**, 15332–44 (1997).

[16] Foster, A. S., Shluger, A. L. & Nieminen, R. M. Realistic model tips in simulations of NC-AFM. *Nanotechnology* **15**, S60 (2004).

[17] Ashino, M., Schwarz, A., Hölscher, H., Schwarz, U. D. & Wiesendanger, R. Interpretation of the atomic scale contrast obtained on graphite and single-walled carbon nanotubes in the dynamic mode of atomic force microscopy. *Nanotechnology* **16**, S134–S137 (2005).

[18] London, F. Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte. *Zeitschrift für Physik* **63**, 245–279 (1930).

[19] Israelachvili, J. N. *Intermolecular and surface forces* (Academic Press Amsterdam ; Heidelberg, 1991).

[20] Hamaker, H. C. The London-van der Waals attraction between spherical particles. *Physica (The Hague)* **4**, 1058–72 (1937).

[21] Denk, W. & Pohl, D. W. Local electrical dissipation imaged by scanning force microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2171–3 (1991).

[22] Zerweck, U., Loppacher, C., Otto, T., Grafstrom, S. & Eng, L. M. Accuracy and resolution limits of Kelvin probe force microscopy. *Physical Review B* **71**, 125424 (2005).

[23] Hudlet, S., Jean, M. S., Guthmann, C. & Berger, J. Evaluation of the capacitive force between an atomic force microscopy tip and a metallic surface. *European Physical Journal B: Condensed Matter Physics* **2**, 5–10 (1998).

[24] Meyer, E. Atomic Force Microscopy. *Progress in Surface Science* **41**, 3–49 (1992).

[25] Uchihashi, T. *et al.* Role of a covalent bonding interaction in noncontact-mode atomic-force microscopy on Si(111)7x7. *Physical Review B* **56**, 9834–9840 (1997).

[26] Sushko, M. L., Gal, A. Y., Watkins, M. & Shluger, A. L. Modelling of non-contact atomic force microscopy imaging of individual molecules on oxide surfaces. *Nanotechnology* **17**, 2062 (2006).

[27] Meschede, D. *Gerthsen Physik*. Springer-Lehrbuch (Springer, Berlin [u.a.], 2004), 22. edn.

[28] Fukuma, T., Kobayashi, K., Yamada, H. & Matsushige, K. Noncontact atomic force microscopy study of copper-phthalocyanines: Submolecular-scale contrasts in topography and energy dissipation. *Journal of Applied Physics* **95**, 4742–4746 (2004).

[29] Nony, L. *et al.* Cu-TBPP and PTCDA molecules on insulating surfaces studied by ultra-high-vacuum non-contact AFM. *Nanotechnology* **15**, S91 (2004).

[30] Ichii, T. *et al.* Self-assembled monolayers of alkanethiol and fluoroalkanethiol investigated by noncontact atomic force microscopy. *Japanese Journal of Applied Physics* **44**, 5378–5381 (2005).

[31] Rugar, D. *et al.* Adventures in attonewton force detection. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **72**, S3–S10 (2001).

[32] Trevethan, T. & Kantorovich, L. Stochastic mechanism of energy dissipation in noncontact atomic force microscopy studied using molecular dynamics with Langevin boundary conditions. *Physical Review B* **70**, 115411 (2004).

[33] Trevethan, T. & Kantorovich, L. Physical dissipation mechanisms in noncontact atomic force microscopy. *Nanotechnology* **15**, S44–S48 (2004).

[34] Gauthier, M., Pérez, R., Arai, T., Tomitori, M. & Tsukada, M. Interplay between Nonlinearity, Scan Speed, Damping, and Electronics in Frequency Modulation Atomic-Force Microscopy. *Physical Review Letters* **89**, 146104 (2002).

[35] Loppacher, C. *et al.* Experimental aspects of dissipation force microscopy. *Physical Review B (Condensed Matter)* **62**, 13674–9 (2000).

[36] Yasumura, K. Y. *et al.* Quality factors in micron- and submicron-thick cantilevers. *Journal of Microelectromechanical Systems* **9**, 117–125 (2000).

[37] Klust, A. *et al.* Contrast in scanning probe microscopy images of ultrathin insulator films. *Applied Physics Letters* **88**, 063107 (2006).

[38] García, R., Martinez, N. F., Patil, S., Dietz, C. & Magerle, R. Identification of Nanoscale Dissipation Processes by Dynamic Atomic Force Microscopy. *Physical Review Letters* **97**, 016103 (2006).

[39] Seo, Y. *et al.* Study on the behaviors of different polystyrene-block-poly(methyl methacrylate) diblock copolymers adsorbed at the air/water interface. *Langmuir* **19**, 3313–3322 (2003).

[40] Friedenberg, M. C. & Mate, C. M. Dynamic viscoelastic properties of liquid polymer films studied by atomic force microscopy. *Langmuir* **12**, 6138–6142 (1996).

[41] Aime, J. P., Boisgard, R., Nony, L. & Couturier, G. Influence of noncontact dissipation in the tapping mode: Attempt to extract quantitative information on the surface properties with the local force probe method. *Journal of Chemical Physics* **114**, 4945–4954 (2001).

[42] Aime, J. P., Boisgard, R., Nony, L. & Couturier, G. Nonlinear dynamic behavior of an oscillating tip-microlever system and contrast at the atomic scale. *Physical Review Letters* **82**, 3388–3391 (1999).

[43] Schirmeisen, A. & Hölscher, H. Velocity dependence of energy dissipation in dynamic force microscopy: Hysteresis versus viscous damping. *Physical Review B* **72**, 5431 (2005).

[44] Kantorovich, L. N. A simple non-equilibrium theory of non-contact dissipation force microscopy. *Journal of Physics: Condensed Matter* **13**, 945–58 (2001).

[45] Morita, S., Wiesendanger, R. & Meyer, E. *Noncontact Atomic Force Microscopy* (Springer-Verlag, Berlin, 2002).

[46] Oyabu, N. *et al.* Single atomic contact adhesion and dissipation in dynamic force microscopy. *Physical Review Letters* **96**, 106101 (2006).

[47] Trevethan, T. & Kantorovich, L. Molecular dynamics simulations of atomic scale processes at close approach in non-contact atomic force microscopy. *Nanotechnology* **16**, S79–S84 (2005).

[48] Trevethan, T. & Kantorovich, L. Atomistic simulations of the adhesion hysteresis mechanism of atomic scale dissipation in non-contact atomic force microscopy. *Nanotechnology* **15**, S34–S39 (2004).

[49] Kantorovich, L. N. & Trevethan, T. General theory of microscopic dynamical response in surface probe microscopy: From imaging to dissipation. *Physical Review Letters* **93**, 236102 (2004).

[50] Gauthier, M. & Tsukada, M. Theory of noncontact dissipation force microscopy. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **60**, 11716–11722 (1999).

[51] Kantorovich, L. N. Stochastic friction force mechanism of energy dissipation in noncontact atomic force microscopy. *Physical Review B* **64**, 245409–2454093 (2001).

[52] Couturier, G., Boisgard, R., Dietzel, D. & Aime, J. P. Damping and instability in noncontact atomic force microscopy: the contribution of the instrument. *Nanotechnology* **16**, 1346–1353 (2005).

[53] Gauthier, M. & Tsukada, M. Damping Mechanism in Dynamic Force Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5348–5351 (2000).

[54] Hölscher, H. *et al.* Comment on Damping Mechanism in Dynamic Force Microscopy. *Physical Review Letters* **88**, 019601 (2002).

[55] Gotsmann, B., Seidel, C., Anczykowski, B. & Fuchs, H. Conservative and dissipative tip-sample interaction forces probed with dynamic AFM. *Physical Review B (Condensed Matter)* **60**, 11051–61 (1999).

[56] Trevethan, T., Kantorovich, L., Polesel-Maris, J. & Gauthier, S. Is atomic-scale dissipation in NC-AFM real? Investigation using virtual atomic force microscopy. *Nanotechnology* **18**, 084017 (2007).

[57] Hofer, W. A., Foster, A. S. & Shluger, A. L. Theories of scanning probe microscopes at the atomic scale. *Reviews of Modern Physics* **75**, 1287–1331 (2003).

[58] Fujisawa, S. *et al.* Study on the stick-slip phenomenon on a cleaved surface of the Muscovite mica using an atomic force/lateral force microscope. *Journal of Vacuum Science & Technology, B: Microelectronics and Nanometer Structures* **12**, 1635–7 (1994).

[59] Meyer, E., Jarvis, S. P. & Spencer, N. D. Scanning probe microscopy in materials science. *MRS Bulletin* **29**, 443–448 (2004).

[60] García, R. & Pérez, R. Dynamic atomic force microscopy methods. *Surface Science Reports* **47**, 197–301 (2002).

[61] Tamayo, J. & García, R. Deformation, Contact Time, and Phase Contrast in Tapping Mode Scanning Force Microscopy. *Langmuir* **12**, 4430–4435 (1996).

[62] Martin, Y., Williams, C. C. & Wickramasinghe, H. K. Atomic force microscope-force mapping and profiling on a sub 100-Angström scale. *Journal of Applied Physics* **61**, 4723–9 (1987).

[63] Albrecht, T. R., Grütter, P., Horne, D. & Rugar, D. Frequency-Modulation Detection Using High-Q Cantilevers for Enhanced Force Microscope Sensitivity. *Journal of Applied Physics* **69**, 668–673 (1991).

[64] Giessibl, F. J. & Bielefeldt, H. Physical interpretation of frequency-modulation atomic force microscopy. *Physical Review B* **61**, 9968–9971 (2000).

[65] Giessibl, F. J. Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **56**, 16010–16015 (1997).

[66] Allers, W., Schwarz, A., Hölscher, H., Schwarz, U. D. & Wiesendanger, R. Dynamic scanning force microscopy at low temperatures. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers, Short Notes & Review Papers* **39**, 3701–3706 (2000).

[67] Giessibl, F. J. & Trafas, B. M. Piezoresistive cantilevers utilized for scanning tunneling and scanning force microscope in ultrahigh vacuum. *Review of Scientific Instruments* **65**, 1923–9 (1994). 76-13 FIELD Section Title:Electric Phenomena Park Sci. Instrum.,Sunnyvale,CA,USA. FIELD URL: written in English.

[68] Kroupa, V. *Phase Locked Loops and Frequency Synthesis* (John Wiley & Sons Ltd, 2003).

[69] Reichling, M. & Barth, C. Scanning force imaging of atomic size defects on the CaF2 (111) surface. *Physical Review Letters* **83**, 768–771 (1999).

[70] Allers, W., Schwarz, A., Schwarz, U. D. & Wiesendanger, R. A scanning force microscope with atomic resolution in ultrahigh vacuum and at low temperatures. *Review of Scientific Instruments* **69**, 221–225 (1998).

[71] Tseng, A. A., Notargiacomo, A. & Chen, T. P. Nanofabrication by scanning probe microscope lithography: A review. *Journal of Vacuum Science & Technology B* **23**, 877–894 (2005).

[72] Reiss, G., Schneider, F., Vancea, J. & Hoffmann, H. Scanning tunneling microscopy on rough surfaces: Deconvolution of constant current images. *Applied Physics Letters* **57**, 867 (1990).

[73] Wang, W. & Whitehouse, D. Application of neural networks to the reconstruction of scanning probe microscope images distorted by finite-size tips. *Nanotechnology* **6**, 45–51. (1997).

[74] Thundat, T. *et al.* Calcibration of atomic force microscope tips using biomolecules. *Scanning Microscopy* **6**, 903 (1992).

[75] Sheiko, S. A., Möller, M., Reuvekamp, E. M. C. M. & Zandenbergen, H. W. Evaluation of the probing profile of scanning force microscopy tips. *Ultramicroscopy* **53**, 371 (1994).

[76] Vesenka, J., Miller, R. & Henderson, E. Three-dimensional probe reconstruction for atomic force microscopy. *Review of Scientific Instruments* **65**, 2249 (1994).

[77] Anczykowski, B., Gotsmann, B., Fuchs, H., Cleveland, J. P. & Elings, V. B. How to measure energy dissipation in dynamic mode atomic force microscopy. *Applied Surface Science* **140**, 376–382 (1999).

[78] Wang, Y. & Chen, X. Y. Carbon nanotubes: A promising standard for quantitative evaluation of AFM tip apex geometry. *Ultramicroscopy* **107**, 293–298 (2007).

[79] Markiewicz, P. & Goh, M. C. Atomic-Force Microscopy Probe Tip Visualization and Improvement of Images Using a Simple Deconvolution Procedure. *Langmuir* **10**, 5–7 (1994).

[80] Tranchida, D., Piccarolo, S. & Deblieck, R. A. C. Some experimental issues of AFM tip blind estimation: the effect of noise and resolution. *Measurement Science and Technology* **17**, 2630–2636 (2006).

[81] Villarubia, J. Algorithms for scanned probe microscope image simulation, surface reconstruction, and tip estimation. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* **102**, 425–454 (1997).

[82] Barthlott, W., Cerman, Z. & Stosch, A. K. Der Lotus-Effekt: Selbstreinigende Oberflächen und ihre Übertragung in die Technik. *Biologie in unserer Zeit* **34**, 290–296 (2004).

[83] Feynman, R. P. There's plenty of room at the bottoom (1960).

[84] Gröning, P. Nanotechnology: An approach to mimic natural architectures and concepts. *Advanced Engineering Materials* **7**, 279–291 (2005).

[85] Bates, K. A. *et al.* Review of technology for 157-nm lithography. *IBM Journal of Research and Development* **45**, 605–614 (2001).

[86] Cerrina, F. X-ray imaging: applications to patterning and lithography. *Journal of Physics D-Applied Physics* **33**, R103–R116 (2000).

[87] Leggett, G. J. Scanning near-field photolithography-surface photochemistry with nanoscale spatial resolution. *Chemical Society Reviews* **35**, 1150–1161 (2006).

[88] Martelli, C. *et al.* Micromachining structured optical fibers using focused ion beam milling. *Optics Letters* **32**, 1575–1577 (2007).

[89] Nefedov, A., Akdogan, N., Zabel, H., Khaibullin, R. I. & Tagirov, L. R. Spin polarization of oxygen atoms in ferromagnetic Co-doped rutile TiO2. *Applied Physics Letters* **89**, 182509 (2006).

[90] Lin, N. *et al.* Surface-assisted coordination chemistry and self-assembly. *Dalton Transactions* 2794–2800 (2006).

[91] Lehn, J.-M. Toward complex matter: Supramolecular chemistry and self-organization. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **99**, 4763–4768 (2002).

[92] Long, D.-L., Burkholder, E. & Cronin, L. Polyoxometalate clusters, nanostructures and materials: From self assembly to designer materials and devices. *Chemical Society Reviews* **36**, 105–121 (2007).

[93] Davis, J. T. & Spada, G. P. Supramolecular architectures generated by self-assembly of guanosine derivatives. *Chemical Society Reviews* **36**, 296–313 (2007).

[94] Whitesides, G. M. & Grzybowski, B. Self-assembly at all scales. *Science (Washington, DC, United States)* **295**, 2418–2421 (2002).

[95] Pasquali, L. *et al.* Interface chemistry and epitaxial growth modes of SrF2 on Si(001). *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **75**, 075403 (2007).

[96] Kasumov, Y. A. *et al.* CVD growth of carbon nanotubes at very low pressure of acetylene. *Applied Physics A-Materials Science & Processing* **88**, 687–691 (2007).

[97] Larmour, I. A., Bell, S. E. J. & Saunders, G. C. Remarkably simple fabrication of superhydrophobic surfaces using electroless galvanic deposition. *Angewandte Chemie, International Edition* **46**, 1710–1712 (2007).

[98] Holloway, K. E., Habdas, P., Semsarillar, N., Burfitt, K. & de Bruyn, J. R. Spreading and fingering in spin coating. *Physical Review E* **75** (2007).

[99] Zhang, H. *et al.* Properties of Single Dendrimer Molecules Studied by Atomic Force Microscopy. *Langmuir* **16**, 9009–9014 (2000).

[100] Kowalik, T., Adler, H. J. P., Plagge, A. & Stratmann, M. Ultrathin layers of phosphorylated cellulose derivatives on aluminium surfaces. *Macromolecular Chemistry and Physics* **201**, 2064–2069 (2000).

[101] Blodgett, K. B. Use of interference to extinguish reflection of light from glass. *Phys. Rev.* **55**, 391–404 (1939).

[102] Ashby, P. D. & Lieber, C. M. Ultra-sensitive imaging and interfacial analysis of patterned hydrophilic SAM surfaces using energy dissipation chemical force microscopy. *Journal of the American Chemical Society* **127**, 6814–6818 (2005).

[103] Schreiber, F. Self-assembled monolayers: From ßimpleälkanethiols to bio-functionalised interfaces. *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, R1–R20 (2004).

[104] Lee, J. W., Ju, B. K., Jang, J., Yoon, Y. S. & Kim, J. K. High mobility organic transistor patterned by the shadow-mask with all structure on a plastic substrate. *Journal of Materials Science* **42**, 1026–1030 (2007).

[105] Gross, L., Schlittler, R. R., Meyer, G., Vanhaverbeke, A. & Allenspach, R. Fabrication of ultrathin magnetic structures by nanostencil lithography in dynamic mode. *Applied Physics Letters* **90**, 093121 (2007).

[106] Köhler, M. & Fritzsche, W. *Nanotechnology : an introduction to nanostructuring techniques* (Wiley-VCH, Weinheim, 2007), 2. completly rev. ed. edn. Nanotechnologie <engl.>.

[107] Postma, H. W. C., Sellmeijer, A. & Dekker, C. Manipulation and imaging of individual single-walled carbon nanotubes with an atomic force microscope. *Advanced Materials (Weinheim, Germany)* **12**, 1299–1302 (2000).

[108] Junno, T., Deppert, K., Montelius, L. & Samuelson, L. Controlled manipulation of nanoparticles with an atomic force microscope. *Applied Physics Letters* **66**, 3627–9 (1995).

[109] Akai, T., Abe, T., Shimomura, T. & Ito, K. Manipulation of insulated molecular wire with atomic force microscope. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters* **40**, L1327–L1329 (2001).

[110] Yang, F., Wornyo, E., Gall, K. & King, W. P. Nanoscale indent formation in shape memory polymers using a heated probe tip. *Nanotechnology* **18**, 285302 (2007).

[111] Chung, H. J., Xie, X. N., Sow, C. H., Bettiol, A. A. & Wee, A. T. S. Polymeric conical structure formation by probe-induced electrohydrodynamical nanofluidic motion. *Applied Physics Letters* **88**, 023116 (2006).

[112] Zhang, L. B., Shi, J. X., Yuan, J. L., Ji, S. M. & Chang, M. The advancement of SPM-based nanolithography. *Advances in Materials Manufacturing Science and Technology* **471-472**, 353–357 (2004).

[113] Miura, A. *et al.* Light- and STM-tip-induced formation of one-dimensional and two-dimensional organic nanostructures. *Langmuir* **19**, 6474–6482 (2003).

[114] Bartels, L., Meyer, G. & Rieder, K. H. Controlled vertical manipulation of single CO molecules with the scanning tunneling microscope: a route to chemical contrast. *Applied Physics Letters* **71**, 213–215 (1997).

[115] Iwasaki, H., Yoshinobu, T. & Sudoh, K. Nanolithography on SiO2/Si with a scanning tunnelling microscope. *Nanotechnology* **14**, R55–R62 (2003).

[116] Lee, H. J. & Ho, W. Single-bond formation and characterization with a scanning tunneling microscope. *Science (Washington, D. C.)* **286**, 1719–1722 (1999).

[117] Ho, W. Single-molecule chemistry. *Journal of Chemical Physics* **117**, 11033–11061 (2002).

[118] Hla, S.-W., Bartels, L., Meyer, G. & Rieder, K.-H. Inducing All Steps of a Chemical Reaction with the Scanning Tunneling Microscope Tip: Towards Single Molecule Engineering. *Physical Review Letters* **85**, 2777–2780 (2000).

[119] Hla, S. W. & Rieder, K. H. STM control of chemical reactions: Single-molecule synthesis. *Annual Review of Physical Chemistry* **54**, 307–330 (2003).

[120] Hla, S. W., Meyer, G. & Rieder, K. H. Selective bond breaking of single iodobenzene molecules with a scanning tunneling microscope tip. *Chemical Physics Letters* **370**, 431–436 (2003).

[121] Hla, S. W. Scanning tunneling microscopy single atom/molecule manipulation and its application to nanoscience and technology. *Journal of Vacuum Science & Technology B* **23**, 1351–1360 (2005).

[122] Eigler, D. & Schweizer, E. Positioning Single Atoms with a Scanning Tunneling Microscope. *Nature* **344**, 524–526 (1990).

[123] Stroscio, J. & Eigler, D. M. Atomic and Molecular Manipulation with the Scanning Tunneling Microscope. *Science* **254**, 1319–1326 (1991).

[124] Meyer, G. *et al.* Controlled manipulation of atoms and small molecules with a low temperature scanning tunneling microscope. *Single Molecules* **1**, 79–86 (2000).

[125] Moresco, F., Meyer, G., Tang, H., Joachim, C. & Rieder, K. H. Investigation of mechanical and electronic properties of large molecules by low temperature STM. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **129**, 149–155 (2003).

[126] Battiston, F. M. *et al.* Combined scanning tunneling and force microscope with fuzzy controlled feedback. *Applied Physics A-Materials Science & Processing* **66**, S49–S53 (1998).

[127] Moresco, F. *et al.* Recording intramolecular mechanics during the manipulation of a large molecule. *Physical Review Letters* **87**, 088302 (2001).

[128] Moresco, F. *et al.* Conformational Changes of Single Molecules Induced by Scanning Tunneling Microscopy Manipulation: A Route to Molecular Switching. *Physical Review Letters* **86**, 672–675 (2001).

[129] Li, J., Berndt, R. & Schneider, W.-D. Tip-Assisted Diffusion on Ag(110) in Scanning Tunneling Microscopy. *Physical Review Letters* **76**, 1888–1891 (1996).

[130] Humphry, M. J. *et al.* Lateral translation of covalently bound fullerenes. *Journal of Physics: Condensed Matter* **18**, S1837–S1846 (2006).

[131] Keeling, D. L., Humphry, M. J., Moriarty, P. & Beton, P. H. Attractive mode manipulation of covalently bound molecules. *Chemical Physics Letters* **366**, 300–304 (2002).

[132] Pizzagalli, L. & Baratoff, A. Theory of single atom manipulation with a scanning probe tip: force signatures, constant-height, and constant-force scans. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **68**, 115427 (2003).

[133] Watkins, M. B. & Shluger, A. L. Manipulation of defects on oxide surfaces via barrier reduction induced by atomic force microscope tips. *Physical Review B* **73**, 245435 (2006).

[134] Trevethan, T. *et al.* Modelling atomic scale manipulation with the non-contact atomic force microscope. *Nanotechnology* **17**, 5866–5874 (2006).

[135] Trevethan, T., Watkins, M., Kantorovich, L. N. & Shluger, A. L. Controlled manipulation of atoms in insulating surfaces with the virtual atomic force microscope. *Physical Review Letters* **98**, 028101 (2007).

[136] Couturier, G., Aime, J. P., Salardenne, J. & Boisgard, R. A virtual non contact-atomic force microscope (NC-AFM): simulation and comparison with analytical models. *European Physical Journal: Applied Physics* **15**, 141–147 (2001).

[137] Oyabu, N., Custance, s., Yi, I., Sugawara, Y. & Morita, S. Mechanical Vertical Manipulation of Selected Single Atoms by Soft Nanoindentation Using Near Contact Atomic Force Microscopy. *Physical Review Letters* **90**, 176102 (2003).

[138] Kawai, S. & Kawakatsu, H. Mechanical atom manipulation with small amplitude dynamic force microscopy. *Applied Physics Letters* **89**, 023113 (2006).

[139] Catlow, C. R. A., Norgett, M. J. & Ross, T. A. Ion-Transport and Interatomic Potentials in Alkaline-Earth-Fluoride Crystals. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **10**, 1627–1640 (1977).

[140] Nishi, R., Miyagawa, D., Seino, Y., Yi, I. & Morita, S. Non-contact atomic force microscopy study of atomic manipulation on an insulator surface by nanoindentation. *Nanotechnology* **17**, S142–S147 (2006).

[141] RHK. http://www.rhk-tech.com.

[142] Besocke, K. An Easily Operable Scanning Tunneling Microscope. *Surface Science* **181**, 145–153 (1987).

[143] Pertaya, N., Braun, K. F. & Rieder, K. H. On the stability of Besocke-type scanners. *Review of Scientific Instruments* **75**, 2608–2612 (2004).

[144] Bechstein, R. & Hirth, S. Einführungsvortrag der forschungsgruppen bei pico-inside-meeting (2006).

[145] Kuipers, L. *et al.* Design and performance of a high-temperature, high-speed scanning tunneling microscope. *Review of Scientific Instruments* **66**, 4557–65 (1995).

[146] Lo, Y. S. *et al.* Organic and inorganic contamination on commercial AFM cantilevers. *Langmuir* **15**, 6522–6526 (1999).

[147] Arai, T. & Tomitori, M. Removal of contamination and oxide layers from UHV-AFM tips. *Applied Physics A* **A66**, S319–S323 (1998).

[148] Noy, A., Sanders, C. H., Vezenov, D. V., Wong, S. S. & Lieber, C. M. Chemically-Sensitive Imaging in Tapping Mode by Chemical Force Microscopy: Relationship between Phase Lag and Adhesion. *Langmuir* **14**, 1508–1511 (1998).

[149] Letz, M. & Parthier, L. Charge centers in CaF2: Ab initio calculation of elementary physical properties. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **74**, 064116 (2006).

[150] Rubloff, G. W. Far Ultraviolet Reflectance Spectra and Electronic-Structure of Ionic-Crystals. *Physical Review B* **5**, 662–& (1972).

[151] Letz, M. *et al.* CaF2 for DUV lens fabrication: basic material properties and dynamic light-matter interaction. *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering* **5377**, 1797–1804 (2004).

[152] Selling, J., Schweizer, S., Birowosuto, M. D. & Dorenbos, P. Cerium-doped barium halide scintillators for x-ray and gamma-ray detections. *Journal of Applied Physics* **102** (2007).

[153] Zhu, B., Albinsson, I. & Mellander, B. E. Intermediate temperature fuel cells using alkaline and alkaline earth fluoride-based electrolytes. *Solid State Ionics, Diffusion & Reactions* **135**, 503–12 (2000).

[154] Fendrich, M. & Kunstmann, T. Organic molecular nanowires: N,N[sup [prime]]-dimethylperylene-3,4,9,10-bis(dicarboximide) on KBr(001). *Applied Physics Letters* **91**, 023101–3 (2007).

[155] Becker, F. M., Boortz, G. & Dietrich, V. *Formeln und Tabellen für die Sekundarstufen I und II. (Gebundene Ausgabe)* (Paetec, Berlin, 2003), 5. überarbeitete auflage edn.

[156] Hayes, W. & Stoneham, A. M. *Defects and defect processes in nonmetallic solids*. A Wiley-Interscience publication (Wiley, New York u.a., 1984).

[157] Foster, A. S. personal communication about the mobility of f+-centers in Fluorides (email) (2007).

[158] Foster, A. S., Barth, C., Shluger, A. L., Nieminen, R. M. & Reichling, M. Role of tip structure and surface relaxation in atomic resolution dynamic force microscopy. CaF2(111) as a reference surface. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **66**, 235417 (2002).

[159] Foster, A. S., Barth, C., Shluger, A. L. & Reichling, M. Unambiguous interpretation of atomically resolved force microscopy images of an insulator. *Physical Review Letters* **86**, 2373–2376 (2001).

[160] Foster, A. S., Shluger, A. L. & Nieminen, R. M. Quantitative modelling in scanning force microscopy on insulators. *Applied Surface Science* **188**, 306–318 (2002).

[161] Retherford, R. S., Sabia, R. & Sokira, V. P. Effect of surface quality on transmission performance for (111) CaF2. *Applied Surface Science* **183**, 264–269 (2001).

[162] Oberschmidt, J. & Lazarus, D. Ionic-Conductivity, Activation Volumes, and Frequency-Dependent Conductivity in Crystals with the Fluorite Structure. *Physical Review B* **21**, 5823–5834 (1980).

[163] Atkins, P. W. & De Paula, J. *Physikalische Chemie* (Wiley-VCH, Weinheim, 2006), 4., vollst. überarb. aufl. edn.

[164] Reichling, M. & Bennewitz, R. Scanning force imaging of colloids on CaF2 (111) in the ultra-high vacuum. *Materials Science Forum* **239**, 657–662 (1997).

[165] Ziraps, V., Kulis, P., Tale, I. & Veispals, A. Ion diffusion-controlled processes in fluoride crystals. *Radiation Measurements* **33**, 633–636 (2001).

[166] Radzhabov, E. Charge transfer luminescence in Ce-doped fluorides. *Radiation Effects and Defects in Solids* **158**, 203–207 (2003).

[167] Hellborg, R. & Skog, G. Radiation-Damage in CaF_2 and BaF_2 Investigated by Channeling Technique. *Physica Scripta* **9**, 121–127 (1974).

[168] Zhukov, V. P. & Zainullina, V. M. First-principles calculations of the electronic structure of fluorite-type crystals (CaF_2, BaF_2, SrF_2, and PbF_2) containing Frenkel defects. Analysis of optical and transport properties. *Physics of the Solid State* **40**, 1827–1832 (1998).

[169] Read Jr., W. T. *Dislocations in Crystals* (McGraw Hill, New York, 1953).

[170] Norgett, M. J. Born Model Calculation of Energies of Vacancies,Ion Interstitials and Inert Gas Atoms in Strontium and Barium Fluorides. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **4**, 1284–& (1971).

[171] Norgett, M. J. Born Model Calculation of Energies of Vacancies, Ion Interstitials and Inert Gas Atoms in Calcium Fluoride. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **4**, 298 (1971).

[172] Shluger, A. L., Wilson, R. M. & Williams, R. T. Theoretical and Experimental Investigation of Force Imaging at the Atomic-Scale on Alkali-Halide Crystals. *Physical Review B* **49**, 4915–4930 (1994).

[173] Arends, J. Color Centers in Additively Colored CaF_2 and BaF_2. *Physica Status Solidi* **7**, 805–815 (1964).

[174] Den Hartog, H. W. & Arends, J. F-Centers in SrF_2. *Physica Status Solidi* **22**, 131–& (1967).

[175] Shi, H. *Defect structure and optical properties of alkaline-earth fluorides*. Ph.D. thesis, Universität Osnabrück (2007).

[176] Shi, H., Eglitis, R. I. & Borstel, G. Ab initio calculations of the CaF[sub 2] electronic structure and F centers. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **72**, 045109–9 (2005).

[177] Vogt, J., Henning, J. & Weiss, H. The structure of CaF2(111) and BaF2(111) single crystal surfaces: A tensor low energy electron diffraction study. *Surface Science* **578**, 57–70 (2005).

[178] Stenzel, E. *et al.* Defect generation in CaF2 by Al-Ka X-ray irradiation. In *ICDIM*, vol. 239, 591–594 (1997).

[179] Reichling, M., Huisinga, M., Ochs, D. & Kempter, V. Electron- and photon-stimulated metallization and oxidation of the CaF2(111) surface. *Surface Science* **404**, 145–149 (1998).

[180] Barth, C. *Atomar aufgelöste Kraftmikroskopie auf ionischen Oberflächen: Fluoride, Calcit und Saphir*. Ph.D. thesis, LMU München (2001).

[181] Zhukov, V. P. & Zainullina, V. M. First-principles calculations of the electronic structure of fluorite-type crystals (CaF_2, BaF_2, SrF_2, and PbF_2) containing Frenkel defects. Analysis of optical and transport properties. *Physics of the Solid State* **40**, 1827–1832 (1998).

[182] Atobe, K. Thermoluminescence and F-Center Annealing in Alkaline-Earth Fluoride-Crystals after Reactor Irradiation at Low-Temperature. *Journal of Chemical Physics* **71**, 2588–2594 (1979).

[183] Puchina, A. V., Puchin, V. E., Kotomin, E. A. & Reichling, M. Ab initio study of the F centers in CaF_2: Calculations of the optical absorption, diffusion and binding energies. *Solid State Communications* **106**, 285–288 (1998).

[184] Figueroa, D. R., Chadwick, A. V. & Strange, J. H. NMR relaxation, ionic conductivity and the self-diffusion process in barium fluoride. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **11**, 55–73 (1978).

[185] Fujii, S. & Fujihira, M. Imaging defects on CaF_2(111) surface with frequency modulation atomic force microscopy. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1* **45**, 1986–1991 (2006).

[186] Reichling, M., Huisinga, M., Gogoll, S. & Barth, C. Degradation of the CaF2(111) surface by air exposure. *Surface Science* **439**, 181–190 (1999).

[187] Zidki, T., Cohen, H., Meyerstein, D. & Meisel, D. Effect of silica-supported silver nanoparticles on the dihydrogen yields from irradiated aqueous solutions. *Journal of Physical Chemistry C* **111**, 10461–10466 (2007).

[188] Navarro, P., Vargas, C., Alonsol, M. & Alguacil, F. J. Towards a more environmentally friendly process for gold: models on gold adsorption onto activated carbon from ammoniacal thiosulfate solutions. *Desalination* **211**, 58–63 (2007).

[189] Turcio-Ortega, D., Pandiyan, T., Cruz, J. & Garcia-Ochoa, E. Interaction of imidazoline compounds with Fe-n (n=1-4 atoms) as a model for corrosion inhibition: DFT and electrochemical studies. *Journal of Physical Chemistry C* **111**, 9853–9866 (2007).

[190] Simoncic, B. & Roman, V. Wettability of cotton fabric by aqueous solutions of surfactants with different structures. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* **292**, 236–245 (2007).

[191] Morizot, A. P. & Neville, A. Insights into electrodeposition of an inhibitor film and its inhibitive effects on calcium carbonate deposition. *Journal of Colloid and Interface Science* **245**, 40–49 (2002).

[192] Hammer, B., Nielsen, O. H. & Nørskov, J. K. Structure sensitivity in adsorption: CO interaction with stepped and reconstructed Pt surfaces. *Catalysis Letters* **46**, 31–35 (1997).

[193] Bennewitz, R. Structured surfaces of wide band gap insulators as templates for overgrowth of adsorbates. *Journal of Physics: Condensed Matter* R417 (2006).

[194] Somorjai, G. A. & Yang, M. C. The surface science of catalytic selectivity. *Topics in Catalysis* **24**, 61–72 (2003).

[195] Hammer, B. & Nørskov, J. K. Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces. *Surface Science* **343**, 211–220 (1995).

[196] Vericat, C. *et al.* Restricted surface mobility of thiolate-covered metal surfaces: A simple strategy to produce high-area functionalized surfaces. *Langmuir* **23**, 1152–1159 (2007).

[197] Minot, C. & Markovits, A. Introduction to theoretical approaches to chemisorption. *Theochem-Journal of Molecular Structure* **424**, 119–134 (1998).

[198] Rosei, F. *et al.* Properties of large organic molecules on metal surfaces. *Progress in Surface Science* **71**, 95–146 (2003).

[199] Henderson, M. A. The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited. *Surface Science Reports* **46**, 1–308 (2002).

[200] Bontinck, W. Hydrolysis of solid calcium fluoride. *Physica (The Hague)* **24**, 650–8 (1959).

[201] Kuroda, Y., Sato, H. & Morimoto, T. Desorbability and reproducibility of chemisorbed water on calcium fluoride. *Journal of Colloid and Interface Science* **108**, 341–6 (1985).

[202] Zink, J. C., Reif, J. & Matthias, E. Water adsorption on (111) surfaces of BaF2 and CaF2. *Physical Review Letters* **68**, 3595–8 (1992).

[203] Vogt, J. Helium atom scattering study of the interaction of water with the $BaF_2(111)$ surface. *Journal of Chemical Physics* **126**, 244710 (2007).

[204] Sadtchenko, V., Ewing, G. E., Nutt, D. R. & Stone, A. J. Instability of ice films. *Langmuir* **18**, 4632–4636 (2002).

[205] Miura, K., Yamada, T., Ishikawa, M. & Okita, S. Apparent contrast of molecularly thin films of water at ionic crystal surfaces. *Applied Surface Science* **140**, 415–421 (1999).

[206] Sadtchenko, V., Conrad, P. & Ewing, G. E. H2O adsorption on $BaF_2(111)$ at ambient temperatures. *Journal of Chemical Physics* **116**, 4293–4301 (2002).

[207] Devlin, J. P. & Buch, V. Vibrational spectroscopy and modeling of the surface and subsurface of ice and of ice-adsorbate interactions. *Journal of Physical Chemistry B* **101**, 6095–6098 (1997).

[208] Lehmann, A., Koenig, G. & Rieder, K.-H. Water absorption on perfect CaF2(111) studied with He scattering: experimental evidence for ordering of nanoclusters. *Physical Review Letters* **73**, 3125–8 (1994).

[209] Wu, Y., Mayer, J. T., Garfunkel, E. & Madey, T. E. X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Water Adsorption on BaF2(111) and CaF2(111) Surfaces. *Langmuir* **10**, 1482–7 (1994).

[210] Saiki, K., Sato, Y. & Koma, A. Auger-electron spectrum and electron-energy loss spectrum of oxygen adsorbed caf$_2$(111) surfaces. *Physica Scripta* **T41**, 255–258 (1992).

[211] Livshits, A. I., Shluger, A. L. & Rohl, A. L. Contrast mechanism in non-contact SFM imaging of ionic surfaces. *Applied Surface Science* **140**, 327–332 (1999).

[212] de Leeuw, N. H., Purton, J. A., Parker, S. C., Watson, G. W. & Kresse, G. Density functional theory calculations of adsorption of water at calcium oxide and calcium fluoride surfaces. *Surface Science* **452**, 9–19 (2000).

[213] de Leeuw, N. H. & Cooper, T. G. A computational study of the surface structure and reactivity of calcium fluoride. *Journal of Materials Chemistry* **13**, 93–101 (2003).

[214] Lehmann, A., Koenig, G. & Rieder, K. H. He-diffraction study of defect correlated water adsorption on the CaF2 (111) surface. *Chemical Physics Letters* **235**, 65–8 (1995).

[215] Rodriguez, J. A. *et al.* Coverage effects and the nature of the metal-sulfur bond in S/Au(111): High-resolution photoemission and density-functional studies. *Journal of the American Chemical Society* **125**, 276–285 (2003).

[216] Held, G. Adsorption and dissociation of benzene on bimetallic surfaces - the influence of surface geometry and electronic structure. *Journal of Physics-Condensed Matter* **15**, R1501–R1516 (2003).

[217] Lüth, H. *Surfaces and Interfaces of Solid Materials* (Springer, Berlin Heidelberg New York, 1997), 3rd edn.

[218] Kühnle, A., Meyer, G., Hla, S. W. & Rieder, K.-H. Understanding atom movement during lateral manipulation with the STM tip using a simple simulation method. *Surface Science* **499**, 15–23 (2002).

[219] Meyer, G., Bartels, L., Zöphel, S. & Rieder, K. H. Lateral manipulation of adatoms and native substrate atoms with the low-temperature scanning tunneling microscope. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **68**, 125–129 (1999).

[220] Barth, J. V. Transport of adsorbates at metal surfaces: from thermal migration to hot precursors. *Surface Science Reports* **40**, 75–149 (2000).

[221] McClellan, A. *Tables of Experimental Dipole Moments* (Freeman and Company, San Francisco and London, 1970).

[222] Xu, S., Amro, N. A. & Liu, G. Y. Characterization of AFM tips using nanografting. *Applied Surface Science* **175**, 649–655 (2001).

[223] Yang, J. J. & Wang, E. G. Water adsorption on hydroxylated alpha-quartz (0001) surfaces: From monomer to flat bilayer. *Physical Review B* **73**, 035406 (2006).

[224] Radzhabov, E. Creation of trapped electrons and holes in alkaline-earth fluoride crystals doped by rare-earth ions. *Journal of Physics: Condensed Matter* **13**, 10955–10967 (2001).

[225] Hoffmann, R. *et al.* Measuring Site-Specific Cluster-Surface Bond Formation. *Journal of the American Chemical Society* **127**, 17863–17866 (2005).

[226] Parr, R. G. & Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. International Series of Monographs on Chemistry (Oxford University Press, Oxfords, 1994), reprint edn.

[227] Ricca, A. & Bauschlicher, C. W. A comparison of density functional theory withab initio approaches for systems involving first transition row metals. *Theoretica Chimica Acta* **92**, 123–131 (1995).

[228] Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *Journal of Chemical Physics* **98**, 5648–52 (1993).

[229] Blochl, P. E., Forst, C. J. & Schimpl, J. Projector augmented wave method: ab initio molecular dynamics with full wave functions. *Bulletin of Materials Science* **26**, 33–41 (2003).

[230] Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters* **77**, 3865–3868 (1996).

[231] Rohlfing, M., Kruger, P. & Pollmann, J. Role of semicore d electrons in quasiparticle band-structure calculations. *Physical Review B* **57**, 6485–6492 (1998).

[232] Brivio, G. P. & Trioni, M. I. The adiabatic molecule-metal surface interaction: theoretical approaches. *Reviews of Modern Physics* **71**, 231–265 (1999).

[233] Ratsch, C., Ruggerone, P. & Scheffler, M. Density-Functional Theory of Surface Diffusion and Epitaxial Growth of Metals. *ArXiv Condensed Matter e-prints* **1997** (1997).

[234] Wolf, D. Should all surfaces be reconstructed? *Physical Review Letters* **70**, 627–630 (1993).

[235] Wu, L. M. & Forsling, W. Surface Complexation of Calcium Minerals in Aqueous-Solution .3. Ion-Exchange and Acid-Base Properties of Hydrous Fluorite Surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* **174**, 178–184 (1995).

[236] Jiang, Y. *et al.* Dendritic flower calcium hydroxide grown on aluminium substrate using polyacrylamide as a template. *Crystal Research and Technology* **42**, 673–677 (2007).

[237] Matzke, H. Fluorine self-diffusion in calcium fluoride and barium fluoride. *Journal of Materials Science* **5**, 831–6 (1970).

[238] Cabrera-Sanfelix, P., Arnau, A., Darling, G. R. & Sanchez-Portal, D. Water Adsorption and Diffusion on NaCl(100). *Journal of Physical Chemistry B* **110**, 24559–24564 (2006).

[239] Hu, Y., Lu, Y., Veeramasuneni, S. & Miller, J. D. Electrokinetic behavior of fluoride salts as explained from water structure considerations. *Journal of Colloid and Interface Science* **190**, 224–231 (1997).

Erklärung über die Eigenständigkeit der erbrachten wissenschaftlichen Leistung

Ich erkläre hiermit, dass die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen:

- Prof. Dr. Michael Reichling, indem er über Diskussion der Experimente in der Promotionsphase wichtige Impulse für die Interpretation der beobachteten Manipulationspfade gab.
- Dipl. Phys. Frank Ostendorf, mit dem die in Teamarbeit am Rasterkraftmikroskop erzielten Ergebnisse sinnvoll aufgeteilt werden mussten, so dass nur Experimente auf Fluoriden in diese Arbeit eingegangen sind.
- Dr. Adam Foster, indem er mir die Ergebnisse seiner theoretischen Untersuchungen an Defekt-Adsorbat-Komplexen auf $CaF_2(111)$ -Oberflächen zum Vergleich mit dem Experiment zu Verfügung gestellt hat.

Weitere Personen waren an der inhaltlichen materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Diese Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Osnabrück, den 6. Januar 2008 Sabine Hirth

Danksagung

Ein ganz großes Dankeschön geht an Adam Foster an der Technischen Universität Helsinki, dessen DFT-Rechnungen eine Menge Licht in des Dunkel der Manipulationsexperimente gebracht haben und der trotz Babystress immer bereit war, meine (zahlreichen) Fragen zu beantworten.

Ich danke meinen Kollegen für die gute Stimmung in der Gruppe und den unkomplizierten fachlichen Austausch. Frauke Riemann möchte ich insbesondere für ihr offenes Ohr und ihren Rat in allen Fach-, Verwaltungs- und Alltagsfragen danken. Frauke, Du hast mir eine Menge Arbeit erspart und abgenommen.

Auch die Elektronikwerkstatt soll nicht vergessen werden. Vor allem Herrn Schniederberend und Herrn Rathmann gilt mein Dank, welche sich immer mit viel Geduld und Sachverstand unserer Probleme mit der Messelektronik angenommen haben und gleichzeitig noch einen Teil ihres Wissens mit Freude an mich weitergaben.

Auch die Mitarbeiter der Firma RHK in Troy, Michigan sollen nicht unerwähnt bleiben. Durch die enge Zusammenarbeit, insbesondere mit Zhouhang Wang und Steffen Porthun, wurde die Entwicklung des Prototyp-Rasterkraftmikroskops, an dem die Ergebnisse dieser Dissertation entstanden, sehr vorangebracht. Die Arbeit war nicht immer einfach aber sehr interessant und hat mein Wissen um die elektronischen Regelkreise eines AFMs stark erweitert.

Besonderen Dank möchte ich auch an meinen Betreuer, Herrn Prof. Michael Reichling, loswerden. In den Diskussionen mit Ihm ergaben sich immer interessante Ideen für die weitere Arbeit. Auch die gute Zusammenarbeit und die Möglichkeit jede Menge Kollegen weltweit kennenzulernen haben mir immer sehr gut gefallen.

Danke auch an meinen aktuellen Chef bei der BASF, Herrn Doktor Essig, für sein Verständnis, dass ein Teil der Dissertation parallel zu meiner aktuellen Arbeit in der BASF AG entstand.

Ganz zuletzt möchte ich meinen Freunden und meiner Familie danken, die mich immer auf meinem Weg unterstützt haben und besonders den Stress der letzten Zeit mit viel Geduld mitgemacht haben.

Insbesondere möchte ich meinen Lektoren, Georg Hofmann, Frank Ostendorf und Renate Hirth danken, die jeweils die ganze Arbeit auf Verständlichkeit, fachliche Richtigkeit und korrektes Deutsch hin Korrektur gelesen haben.

Lebenslauf Sabine Hirth

PERSÖNLICHE DATEN

Adresse	Waltraudenstraße 29, 67059 Ludwigshafen
E-Mail	sabine.hirth@gmx.net
Geburtsdatum/-ort	17.09.1979 / Neu Kaliß
Familienstand	ledig

SCHULE & STUDIUM

1986–1998	Schulausbildung: A.-Schweitzer-Gym. Erfurt Spezialschulteil math-nat.wiss. Richtung (Abitur 1,1)
1998–2000	Chemiestudium: Julius-Maximilians-Universität Würzburg (Vordiplom 1,0)
2000–2003	Chemiestudium: Ludwig-Maximilians-Universität München (Diplom 1,1) Spezialisierung: Physikalische & Theoretische Chemie
seit 07/03	Promotion (LMU München/ Universität Osnabrück) bis 05/07

ARBEITSERFAHRUNG UND PRAKTIKA

02/99–04/99	Werkstudent Bayer AG, Leverkusen: Laborantin (Analyse v. Industrieabwässern, Interpretation d. Resultate, Datenbankpflege)
02/00–04/00	Werkstudent Bayer AG, Leverkusen: Sachbearbeiterin (Literaturrecherche, Kommunikation m. Wettbewerbern, Interpretation toxikologischer Daten, Zusammenstellung v. Chemikalien-Dossiers lt. REACH-Programm
08/01–10/01	Forschungspraktikum Prof. Hodgson, Oxford, U.K. Synthese von Indol-Derivaten (selbstständige Projektplanung/ -durchführung, *Schutzgastechnik, heterogene Katalysatoren, Autoklaven-Reaktionen*)
02/02–05/02	Forschungspraktikum Prof. Stuckless, Vancouver B.C., Kanada: Untersuchung Bandstruktureffekte an der Grenzfläche von Polypyrrol zu Kalzium für OLED Anwendungen (*AES, XPS, UHV-Anwendungen*, selbstständige Projektplanung/-durchführung)
12/00–01/02	Studentische Hilfskraft, Computer-Pool, Dept. Chemie LMU München Verwaltung Studenten-Accounts, Einführungsveranstaltungen f. neue Nutzer, Computer-Kurs Hückel-Rechnungen (*Datenbankpflege, Grundkenntnisse Linux, Gaussian 98*)

seit 07/03	Wissenschaftliche Mitarbeiterin Prof. Reichling, LMU München/Uni Osnabrück *Entwicklung/Betreuung eines VT-UHV-AFM* in Koop. mit RHK, Troy. IL, USA Verbesserung Messelektronik, digitaler-Lock-in, Mikroskop-Messkopf, Installation/Tests von Mikroskopen in Deutschland im Auftrag von RHK; *Adsorption an kristallinen Oberflächen, AFM-Messungen an Isolatoren, UHV-Anwendungen*, Grundlagen der Regelungstechnik, *weltweit erste erfolgreiche laterale Manipulation mit atomarer Präzision auf Isolatoroberflächen mit dynamischer Rasterkraftmikroskopie*
seit 07/07	Laborleiterin BASF AG, Abt. Polymerphysik im Bereich der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

STIPENDIEN

02/01–07/03	Stipendium "Studienstiftung des deutschen Volkes"
01/03–12/05	Promotionsstipendium des "Fonds des Verbandes der chemischen Industrie"

PUBLIKATIONEN/KONFERENZEN

03/2006	Full paper in "Nanotechnology" (Lateral manipulation of atomic size defects on the CaF_2(111)surface.– S. Hirth et al. Nanotechnology **17**,S148 (2006))
02/2005	DPG-Frühjahrstagung 2005, Berlin (Poster: Detailed analysis of the response characteristic of a SFM feedback control system)
08/2005	8. NC-AFM, Bad Essen, (Vortrag: Lateral Manipulation of Atomic Size Defects on the CaF_2(111) Surface)
07/2006	9. NC-AFM, Kobe (Vortrag: The mechanism of force controlled lateral manipulation of atomic size defects on CaF_2(111))
09/2006	24. European Conference on Surface Science, Paris, (Vortrag: Force controlled lateral manipulation of water adsorbed on CaF_2(111), Poster: Water exposure-induced stable and mobile atomic size defects on the CaF_2(111) surface)

Osnabrück, den 6. Januar 2008 Sabine Hirth