

Dynamische Kraftmikroskopie
an
reinen und gasdosierten
Fluoridoberflächen

Diplomarbeit
vorgelegt von
CLEMENS BARTH
aus Berlin-Dahlem

am Fachbereich Physik
der Freien Universität Berlin

Juli 1998

Clemens Barth, Diplomarbeit: „Dynamische Kraftmikroskopie an reinen und gasdosierten Fluoridoberflächen“

2. Version, 1. Auflage
März 2002

Copyright (2001) VHEVG Hemmann-Vieck
Engelsdorfer Verlagsgesellschaft GbR
Druck: DDF GbR, Engelsdorf (Leipzig)
Printed in Germany

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Experimentelle Techniken	5
2.1 Das Kraftmikroskop	5
2.1.1 Das Funktionsprinzip	5
2.1.2 Der “contact”-Modus	6
2.1.3 Der “non-contact”-Modus	9
2.1.4 Kräfte zwischen Spitze und Probenoberfläche	11
2.1.5 Erweiterungen des Kraftmikroskops	14
2.2 Das UHV-System	18
2.2.1 Die UHV-Kammer	18
2.2.2 Aufbau des Kraftmikroskops	20
2.2.3 Proben- und Spitzenpräparation	23
2.3 Atomare Auflösung im “non-contact”-Modus	24
2.3.1 Die Si(111)7x7-Oberflächenrekonstruktion	25
2.3.2 Atomare Auflösung auf Si(111)7x7	27
2.3.3 Atomare Auflösung auf Graphit	37
2.3.4 Kalibrierung des Scanners	38
3. “Kelvin Probe”-Kraftmikroskopie	39
3.1 Messungen zur KP-Methodik	40
3.1.1 Abgeschalteter Δf -Regelkreis	40
3.1.2 Angeschalteter Δf -Regelkreis	46
3.2 Δf -geregelter KP-Kraftmikroskopie	50
3.3 Zusammenfassende Diskussion	55
4. Oberflächentopographie von Fluoridkristallen	57
4.1 Kristallstruktur der gemessenen Kristalle	57
4.2 Im UHV und an Luft gespaltene Kristalle	60
4.2.1 Topographie nach dem Spalten im UHV	60
4.2.2 Topographie an Luft gespaltener Kristalle	62
4.3 Sauerstoff- und Wasserdosierungen auf Fluoridkristallen	63

4.4	Vergleich mit Ergebnissen anderer Arbeiten	65
4.4.1	SHG- und XPS-Messungen an $\text{CaF}_2(111)$ und $\text{BaF}_2(111)$	66
4.4.2	Heliumatomstrahlbeugungs-Messungen an $\text{CaF}_2(111)$	68
4.4.3	UPS-Messungen an $\text{CaF}_2(111)$	68
4.5	Zusammenfassende Diskussion	70
5.	$\text{CaF}_2(111)$: Atomare Auflösung	73
5.1	Messungen an einer gespaltenen Oberfläche	73
5.2	Messungen während einer O_2 -Dosierung	78
5.3	Zusammenfassende Diskussion	82
6.	Zusammenfassung	83
	Abbildungsverzeichnis	87
	Literaturverzeichnis	89
	Danksagung	95

1. Einleitung

Die vorliegende Diplomarbeit befaßt sich mit der Rasterkraftmikroskopie, kurz Kraftmikroskopie, im Ultrahochvakuum an den Fluoridoberflächen $\text{CaF}_2(111)$, $\text{SrF}_2(111)$ und $\text{BaF}_2(111)$, sowie an $\text{NaCl}(100)$. Dabei geht es um die Oberflächentopographie nach dem Spalten und Reaktionen der Oberfläche mit Gasen. Als wesentliche Neuerung gegenüber früheren Arbeiten werden Messungen mit atomarer Auflösung auf der CaF_2 -Oberfläche im “non-contact”-Modus des Kraftmikroskops vorgestellt. Außerdem beschäftigt sich diese Arbeit mit der “Kelvin Probe”-Kraftmikroskopie zur Abbildung lokalisierter Ladungen auf der Oberfläche.

Ionenkristalle und ihre Oberflächen waren in der Arbeitsgruppe Matthias bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, teils aus rein physikalischem Interesse, teils einem technologischem, das bei CaF_2 insbesondere aus der Anwendung als optisches Material resultiert. Viele physikalische Eigenschaften dieser Ionenkristalle werden durch Defekte in der Gitterstruktur bestimmt. Intensiv studiert wurden zum Beispiel Oberflächendefekte auf der CaF_2 -Oberfläche, die mittels Elektronenbestrahlungen erzeugt und mit dem Kraftmikroskop abgebildet wurden [Ben97]. Bei einer Elektronenbestrahlung kommt es zu einer Metallisierung, bei der Fluor desorbiert und metallisches Kalzium Oberflächenkolloide bildet.

Oberflächendefekte spielen vermutlich eine wichtige Rolle bei der Wechselwirkung von Gasen mit diesen Oberflächen: UPS-Messungen deuten zum Beispiel darauf hin, daß während einer Dosierung Defekte auf einer CaF_2 -Oberfläche Gasmoleküle dissoziieren und deren Bestandteile die obersten Fluoratome ersetzen [HR98]. Auf polierten, das heißt, sehr defektreichen Oberflächen, wurde mittels der Methode der Frequenzverdopplung auf $\text{CaF}_2(111)$ und $\text{BaF}_2(111)$ eine geordnete Wasseradsorption beobachtet [ZRM92]. Der genaue Vorgang der Adsorption ist bisher aber noch unklar und genau hier könnte die Kraftmikroskopie durch ihre hohe räumliche Auflösung einen wesentlichen Beitrag zum Verständnis der Details der Oberflächenstruktur liefern. Aus früheren Kraftmikroskop-Messungen ist bekannt, daß sich nach dem Spalten der Kristalle ein Wasserfilm auf ihrer Oberfläche bildet [Ben97]. Ein Ergebnis dieser Arbeit ist die Entdeckung, daß ein Transferieren dieser an Luft gespaltenen Kristalle in das Ultrahochvakuum selbst beim Heizen nicht zu einem vollständigen Abdampfen des Wasserfilmes führte. Vielmehr erkennt man auf den sonst atomar flachen Terrassen eine unregelmäßige, stabile Struktur. Um der Frage

nach der Herkunft dieser Erscheinung und der Rolle der Oberflächendefekte bei diesem Chemisorptionsprozeß nachzugehen, wurden die Kristalle im Ultrahochvakuum gespalten und gezielt mit Sauerstoff und Wasser dosiert. Dabei bilden sich nanometergroße Strukturen, die bei hohen Dosierungen denen an Luft gespaltenen Kristalle gleichen.

Zu einem Verständnis der Oberflächenveränderungen wesentlich beitragen könnte eine kraftmikroskopische Abbildung solcher Strukturen mit atomarer Auflösung. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher erhebliche Anstrengungen unternommen, Oberflächen mit einer lateralen Auflösung kleiner als Atomabstände abzubilden, was bisher in anderen Forschungsgruppen an Si(111)7x7 ([Gie95], [KI95], [Güt96], [KI96]) und in sehr wenigen Beispielen an isolierenden Oberflächen gelungen war. Den ersten Schritt zur atomaren Auflösung auf Isolatoren vollzogen Bammerlin et al [BLM⁺97]. Sie konnten die Gitterstruktur von NaCl auflösen und einzelne Defekte längere Zeit verfolgen. Nur zwei weitere Arbeitsgruppen konnten die Titanoxidoberfläche mit ähnlich hoher Auflösung abbilden [FOI97], [Hib98].

In der vorliegenden Arbeit ist es zum ersten Mal gelungen, die CaF₂(111)-Oberfläche mit atomarer Auflösung abzubilden und bedeckungsinduzierte atomare Defekte reproduzierbar abzubilden. Um diese hohe Auflösung zu erlangen, muß im dynamischen Modus des Kraftmikroskops, dem sogenannten “non-contact”-Modus, gearbeitet werden. In diesem Modus wird der Biegebalken, an dem die Meßspitze angebracht ist, in seiner Eigenfrequenz zum Schwingen angeregt. Die Eigenfrequenz verstimmt sich, sobald die vordersten Atome der Spitze mit Oberflächenatomen wechselwirken. Wird die Frequenzverstimmung mit Hilfe eines Regelkreises konstant gehalten und die Oberfläche gerastert, so muß der mittlere Abstand der Spitze zur Oberfläche der Oberflächentopographie angepaßt werden. Eine Darstellung der Abstandskorrektur als Funktion der Rasterposition ergibt eine Aufnahme der Oberflächentopographie. Im Gegensatz zum “contact”-Modus, in dem die statische Verbiegung des Biegebalkens gemessen wird und die Spitze sich im Kontakt mit der Oberfläche befindet und letztere deformiert, beträgt der mittlere Abstand der Spitze zur Oberfläche im “non-contact”-Modus wenige Ångstrom. Es findet keine Deformation der Oberfläche statt, so daß eine atomare Auflösung im “non-contact”-Modus erreicht werden kann[LS98]. Die Schwierigkeit in der Erlangung der atomaren Auflösung liegt in der Annäherung der Spitze an die Oberfläche und der zuverlässigen Stabilisierung in dieser Position während des Rasterns. Durch kleine Störungen kann entweder die atomare Auflösung verloren gehen oder die Bewegung der Spitze gerät außer Kontrolle.

Die Auflösung des Kraftmikroskops wurde an der Si(111)7x7-Überstruktur getestet, da der Tunnelstrom wesentlich einfachere Regelung des Abstandes ermöglicht und somit andere wichtige Rasterparameter näher untersucht werden konnten. Die Ergebnisse anderer Forschungsgruppen [Gie95], [KI95], [Güt96], [KI96] konnten, zum Teil in besserer Qualität, reproduziert werden.

Neben der Abbildung von Oberflächentopographien mit hoher Auflösung wurde auch versucht, mit gleicher Auflösung andere materialspezifische Informationen über Oberflächen und ihre Bedeckung zu gewinnen. Seit einigen Jahren wird das “Kelvin Probe”-Kraftmikroskop genutzt, bei dem neben der Topographieaufnahme parallel eine Aufnahme gewonnen werden kann, aus der sich Differenzen in der Austrittsarbeit auf der Oberfläche bestimmen lassen. Dabei wird während des Rasterns eine Gleich- und Wechsellspannung an die Rückseite der Probe und der Spitze gelegt, die eine induzierte oszillierende, elektrostatische Kraft auf die Spitze ausübt und damit den Biegebalken in eine zusätzliche Schwingung gleicher Frequenz anregt. Wird die Amplitude dieser Schwingung durch die Gleichspannung minimiert, so ist ebenfalls die zwischen Spitze und Oberfläche vorliegende elektrostatische Kraft minimiert. Das Kontaktpotential entspricht dabei der angelegten Gleichspannung. Seit der Einführung des “Kelvin Probe”-Kraftmikroskops wurden eine Vielzahl von Messungen zur Bestimmung von Kontaktpotentialdifferenzen verschiedener Leiter und Halbleiter durchgeführt und das Verfahren stetig verbessert [NOW91], [HH95], [KHI95], [Yas95], [HHL96b], [HHL96a], [CPVT⁺95] [KHI96], [YAF96].

Auch an Isolatoren wurde das “Kelvin Probe”-Kraftmikroskop eingesetzt, um mit dessen Hilfe Ladungen, die nach einem Kontakt der Spitze mit der Oberfläche entstanden sind, auf der Isolatoroberfläche zu untersuchen [TSRM89a]. Oberflächenladungen führen neben dem Kontaktpotential zwischen der Spitze und der Oberfläche ebenfalls einen Beitrag zu der elektrostatischen Kraft. Das Aufbringen von Ladungen durch die Spitze wurde in dieser Arbeitsgruppe bisher auf einer CaF₂-Oberfläche demonstriert, aber ohne Einsatz des “Kelvin Probe”-Kraftmikroskops [Ben97]. Die Untersuchung von Ladungen wurde in der vorliegenden Diplomarbeit mit dem “Kelvin Probe”-Kraftmikroskop weiterverfolgt, wobei systematische Messungen vorgenommen wurden, um die Ergebnisse der “Kelvin Probe”-Messungen besser zu verstehen.

Die Diplomarbeit ist wie folgt aufgebaut: In Kapitel 2 wird das Prinzip des Kraftmikroskopes erläutert, und die wichtigsten, auf die Spitze wirkenden Kräften werden diskutiert. Anschließend werden die Grundlagen der “Kelvin Probe”-Methode vorgestellt. Nach diesen allgemeinen Vorüberlegungen folgt eine Beschreibung des Versuchsaufbaues, sowie der Proben- und Spitzenpräparation. Der letzte Teil des Kapitels ist der atomaren Auflösung auf der Si(111)7x7-Oberfläche gewidmet. Dort werden die Eigenschaften des Kraftmikroskops während des Rasterns mit hoher Auflösung diskutiert. Die Untersuchungen und Ergebnisse der “Kelvin Probe”-Kraftmikroskopie finden sich im dritten Kapitel. Zuerst wird auf Messungen zur “Kelvin Probe”-Meßmethode eingegangen und diskutiert, wovon die einzelnen Meßgrößen abhängen und wie sie interpretiert werden müssen. Danach werden Aufnahmen von Kristalloberflächen gezeigt, auf denen elektrostatische Phänomene zu sehen sind. Kapitel 4 befaßt sich mit Messungen auf Kristalloberflächen, die durch Spaltung an Luft und im Ultrahochvakuum erzeugt wurden. Dabei werden die unterschiedlichen Oberflächentopographien vorgestellt. Anschließend werden

1. Einleitung

Erscheinungen nach Sauerstoff- und Wasserdosierungen untersucht und mit Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen verglichen. Dabei wird besonders die Rolle von Oberflächendefekten diskutiert. In Kapitel 5 werden atomar aufgelöste Aufnahmen der CaF_2 -Oberfläche vorgestellt und die Mechanismen der Kontrastbildung erklärt. Den Schluß bilden atomar aufgelöste Aufnahmen von der CaF_2 -Oberfläche, die während einer Sauerstoffdosierung gewonnen wurden.

2. Experimentelle Techniken

Alle in dieser Arbeit gewonnenen experimentellen Ergebnisse wurden mittels eines Ultrahochvakuum-Rasterkraftmikroskops (**Scanning Force Microscope: SFM**), kurz Kraftmikroskop, gewonnen. Das Kraftmikroskop ermöglicht die Abbildung der Topographie nichtleitender Oberflächen und bietet die Möglichkeit der Untersuchung elektrostatischer und -dynamischer Phänomene auf Oberflächen. Die Präparation hochreiner Oberflächen und gezielte Dosierungen von Gasen sowie Messungen mit höchster Auflösung verlangten dabei ein Arbeiten im Ultrahochvakuum.

Im Kapitel 2.1 wird das Prinzip des Kraftmikroskops erklärt und dessen Arbeitsmodi beschrieben. Ferner werden die Kräfte beschrieben, die bei der Abbildung eine Rolle spielen. Die Kenntnis dieser Kräfte ist für die Interpretation der Aufnahmen wichtig. Anschließend werden Erweiterungen des Kraftmikroskopes näher erläutert, insbesondere das “Kelvin Probe”-Kraftmikroskop. Es folgen Beschreibungen der UHV-Kammer, des verwendeten Kraftmikroskops und der Probenpräparationen. Atomar aufgelöste Messungen an Silizium(111)7x7 schließen in Kapitel 2.2 die Beschreibung der experimentellen Techniken ab.

2.1 Das Kraftmikroskop

2.1.1 Das Funktionsprinzip

Das Kraftmikroskop beruht auf der Wechselwirkung einer Spitze mit der Probenoberfläche. Die Spitze ist dabei am anderen Ende eines fest eingespannten, mehrere hundert Nanometer langen Biegebalkens angebracht, der sich verbiegt, wenn die der Oberfläche am nächsten gelegenen Atome der Spitze mit den Oberflächenatomen wechselwirken. Diese Verbiegung des Biegebalkens wird über die Ablenkung eines von seiner Rückseite reflektierten Lichtstrahls und mit Hilfe einer Quadrantendiode gemessen.

Das Kraftmikroskop besitzt im wesentlichen zwei Arbeitsmodi, den “contact”-Modus und den “non-contact”-Modus. In der Literatur wird auch oft von dem statischen und dynamischen Modus gesprochen. Der “contact”-Modus mißt die Verbiegung des Biegebalkens, die durch die auf die Spitze einwirkende Kraft F_N zustande kommt (linke Graphik in Abbildung 2.1). Die Kraft F_N führt zu einem Sprung der Spitze in die Oberfläche und damit zu einem Kontakt, bei dem der vorderste Teil

der Spitze und die Oberfläche deformiert werden. Im “non-contact”-Modus wird der Biegebalken in eine Schwingung bei seiner Eigenfrequenz versetzt. Befindet sich die Spitze weit weg von der Oberfläche, so wird die freie Schwingung nicht von äußeren Kräften beeinflusst und besitzt die Eigenfrequenz f_0 . Mit kleiner werdendem Abstand zur Oberfläche verringert sich diese auf f , da aufgrund der Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche die Spitze im unteren Umkehrpunkt angezogen wird, was eine Streckung der Amplitude und damit eine Vergrößerung der Schwingungszeit mit sich führt (rechte Graphik). Gemessen wird die Frequenzverstimmung $\Delta f = f - f_0$.

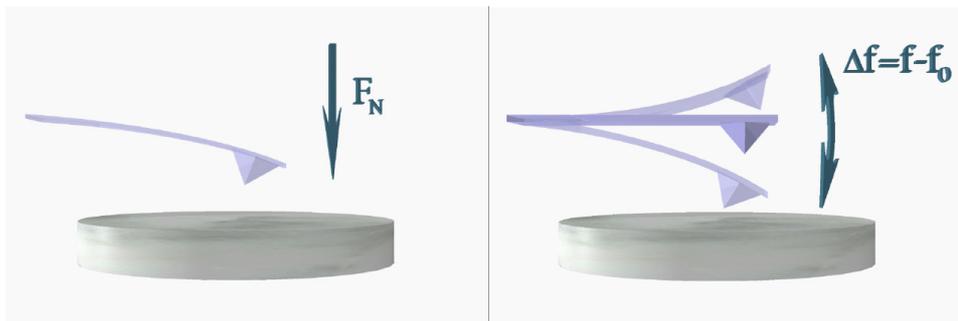


Abbildung 2.1: Der “contact”- und “non-contact”-Modus (links und rechts)

Beim “contact”-Modus befindet sich die Spitze wesentlich näher an der Oberfläche als dies dem Abstand der Spitze im unterstem Umkehrpunkt der Schwingung im “non-contact”-Modus entspricht. Im “non-contact”-Modus tritt daher eine wesentlich geringere Deformation der Spitze und der Oberfläche auf.

2.1.2 Der “contact”-Modus

Im “contact”-Modus wird die statische Verbiegung des Biegebalkens gemessen, deren kleine Auslenkungen Δz zu der auf die Spitze wirkende Normalkraft F_N nach dem Hookeschen Gesetz proportional ist [Gob90]:

$$F_N = \Delta z \frac{Eb d^3}{4 L^3} \quad (2.1)$$

E , L , b , d kennzeichnen das Elastizitätsmodul und die geometrischen Maße des Biegebalkens (Länge, Breite, Dicke), die zum Beispiel aus Rasterelektronenaufnahmen ermittelt werden können, um die Federkonstante k bestimmen zu können.

$$k = \Delta z \frac{Eb d^3}{4 L^3} \quad (2.2)$$

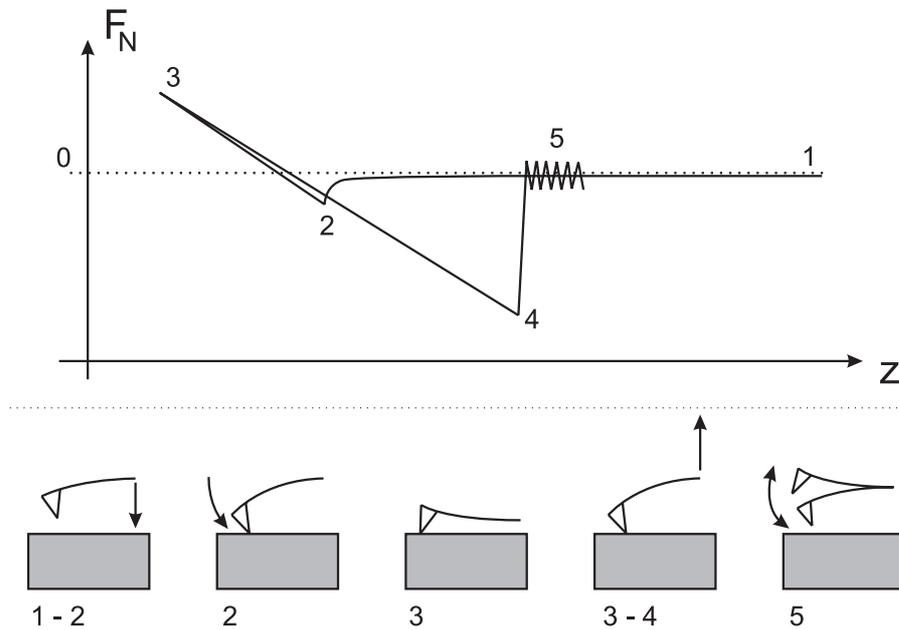


Abbildung 2.2: Skizze einer Kraftkurve. Erläuterungen stehen im Text.

Der Arbeitsbereich des “contact”-Modus kann anhand einer sogenannten Kraft-Abstands-Kurve diskutiert werden, wie sie in [Abbildung 2.2](#) skizziert ist. Diese stellt schematisch eine Annäherung der Spitze an die Oberfläche und ein darauffolgendes Zurückziehen dar. Auf der horizontalen Achse ist der Abstand z aufgetragen, auf der vertikalen die auf die Spitze einwirkende Normalkraft F_N . Die nummerierten Positionen kennzeichnen den Verlauf der Annäherung und des Zurückziehens der Spitze von (1) bis (5).

Der Bereich zwischen (1) und (2) deutet darauf hin, daß die Spitze mit abnehmenden Abstand eine größer werdende attraktive Kraft wahrnimmt, bis diese die Federkraft des Biegebalkens übertrifft: Die Spitze springt in den Kontakt mit der Oberfläche. Der Sprung wird in der Literatur als “jump into contact” bezeichnet und ist durch den Experimentator nicht zu kontrollieren. Der Bereich zwischen (2) und (3) zeigt zunehmend repulsive Kräfte, die dominieren, wenn die Spitze weiter in Richtung der Oberfläche gefahren wird. Ab Position (3) wird die Spitze von der Oberfläche wieder zurückgezogen. Sie spürt mit zunehmender Entfernung von der Oberfläche eine linear anwachsende attraktive Kraft, die aus der Adhäsion zwischen Spitze und Oberfläche resultiert. Werden diese Kräfte von der Federkraft des Biegebalkens überboten, schnellt der Biegebalken mit Spitze zurück und schwingt in seiner Eigenfrequenz.

Der “contact”-Modus arbeitet in den Bereichen (2) bis (3) und (3) bis (4), wobei die Spitze im Kontakt mit der Oberfläche ist. Der Kontakt führt zu einer Defor-

2. Experimentelle Techniken

mation der Spitze und der Oberfläche und zu einer endlichen Kontaktfläche, die von der äußeren Kraft auf die Spitze, der Adhäsion und der Deformierbarkeit der Materialien bestimmt wird. Diese Kontaktfläche, sowie der Endradius der Spitze und ihr Öffnungswinkel bestimmen das Auflösungsvermögen des Kraftmikroskops im “contact”-Modus.

Die Adhäsion ist bei unterschiedliche Materialien unterschiedlich groß, so daß verschiedene Materialien auf der Oberfläche ein Steckenbleiben der Spitze während des Rasterns hervorrufen: An Metallkolloiden auf Isolatoren bleibt die Spitze zum Beispiel aufgrund der Adhäsion hängen, bis die Torsionskraft des Biegebalkens die Spitze zur augenblicklichen Rasterposition zurückschnellen läßt. Dieser Effekt äußert sich in der Aufnahme so, daß punktförmige Objekte zu langen Streifen gezogen werden und eine präzise Abbildung der Oberfläche nicht möglich ist [Ben97].

Eine Abbildung im “contact”-Modus geschieht auf folgender Weise: Ein Regelkreis, wie er in der Abbildung 2.3 dargestellt wird, sorgt für die Abstandskorrektur der Spitze zur Oberfläche beim Rastern der Probe.

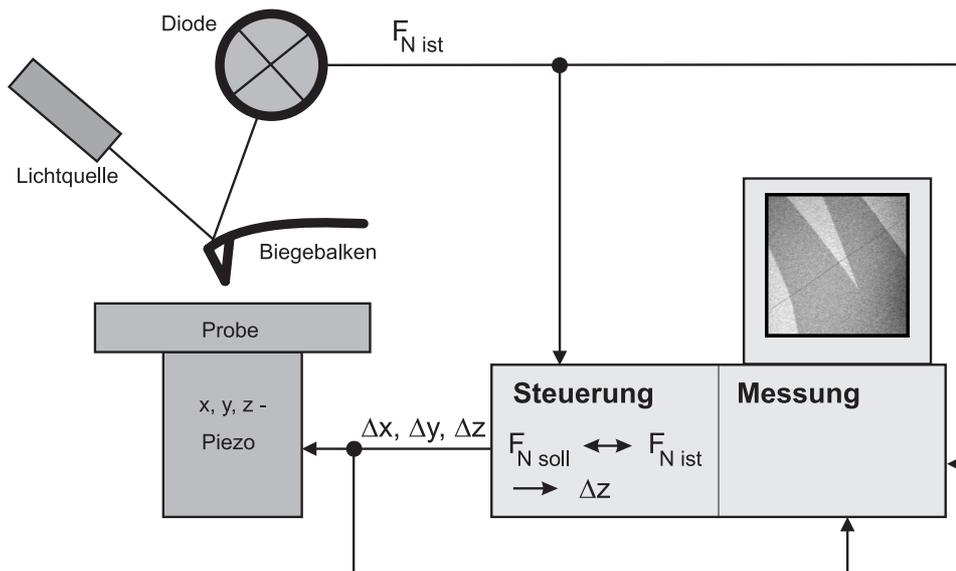


Abbildung 2.3: Der Regelkreis des Kraftmikroskops im “contact”-Modus.

Die von der Quadrantendiode gemessene Auslenkung wird in eine Kraft $F_{N \text{ ist}}$ übersetzt und mit der voreingestellten Soll-Kraft $F_{N \text{ soll}}$ verglichen. Anschließend erfolgt, je nach der Stärke der Rückkopplung, eine Korrektur in dem Abstand um eine Distanz Δz . Ist der Regelkreis so eingestellt, daß die auf die Spitze wirkende Kraft konstant ist, was nach Gleichung (2.1) einer konstanten Verbiegung des Biegebalkens entspricht, so wird der Abstand der Spitze aufgrund der Oberflächentopographie korrigiert. Eine Darstellung der Abstandsänderung in Abhängigkeit der Spitzenposition liefert eine Höhenaufnahme der Oberfläche.

Reagiert die Regelung träge bzw. ist sie abgeschaltet, so präsentiert eine Darstellung der Kraft in Abhängigkeit der Rasterposition die laterale Kraftverteilung. Bei den meisten Kraftmikroskopen ist die Stärke der Abstandskorrektur einstellbar, so daß sowohl die Höhen- als auch die Kraftaufnahme einen Kontrast aufweisen, wenn die Korrektur träge ist.

2.1.3 Der “non-contact”-Modus

Im “non-contact”-Modus wird der Biegebalken in seiner Eigenfrequenz f_0 zum Schwingen angeregt. Die Frequenz des Biegebalkens f_0 läßt sich aus der Gleichung (2.1) berechnen [Gob90]:

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{d}{2\pi L^2} \sqrt{\frac{E}{4\rho}} \quad (2.3)$$

E , L , d kennzeichnen wieder das Elastizitätsmodul und die geometrischen Maße des Biegebalkens (Länge und Dicke), ρ ist die Dichte des Biegebalkenmaterials. Nähert sich die Spitze der Oberfläche, so spürt sie eine Kraft, welche die Eigenfrequenz der Schwingung ändert. Handelt es sich um eine attraktive Kraft, so wird die Frequenz größer, kleiner dagegen bei einer repulsiven Kraft. Die Differenz der augenblicklichen Resonanzfrequenz f abzüglich der Frequenz der ungestörten Schwingung f_0 wird als Frequenzverstimmung Δf definiert:

$$\Delta f \equiv f - f_0 \quad (2.4)$$

In der vorliegenden Arbeit wird immer dann von einer Verringerung der Frequenzverstimmung Δf gesprochen, wenn ihr Betrag zunimmt aber das Vorzeichen negativ ist.

Während im “contact”-Modus die Verbiegung der auf die Spitze einwirkenden Kraft F_N entspricht wird im folgenden gezeigt, daß beim “non-contact”-Modus die Frequenzverstimmung dem Kraftgradienten $\frac{\partial F_N}{\partial z}$ näherungsweise proportional ist.* Die Schwingung der Spitze läßt sich durch folgende Bewegungsgleichung beschreiben:

$$mz''(t) = -k(z(t) - z_0) + F(z(t)) \quad (2.5)$$

$z(t)$ ist dabei der augenblickliche Abstand Spitze-Probe, z_0 der Abstand Spitze-Probe ohne Verbiegung des Balkens, und $F(z(t))$ die augenblickliche Kraft, die auf

*Anmerkung, März 2002:

Dieser Zusammenhang und die folgenden Annahmen gelten nur für sehr kleine Amplituden, die nur wenige Ångstrom betragen. Für die Amplituden, die in dieser Arbeit verwendet wurden, gilt eher der folgende Zusammenhang für eine einfache Wechselwirkung der Form $F(z) = -Cz^{-n}$: $\Delta f \approx f_0 / (k A^{3/2} z^{n-1/2})$ [Gie97]

2. Experimentelle Techniken

die Spitze wirkt. Die durch $z(t)$ ausgedrückte Schwingung kann als eine Superposition harmonischer Schwingungen $\cos(n \omega t)$ aufgefaßt werden:

$$z(t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \cos(n \omega t) \quad (2.6)$$

Unter der Annahme, daß nur die ersten Glieder der Entwicklung von $F(z(t))$ um z_0

$$F(z) = F(z_0) + \frac{\partial F(z)}{\partial z}(z_0) \cdot (z - z_0) + \dots \quad (2.7)$$

im Bereich der Schwingungsamplitude einen Einfluß haben, hat die Bewegungsgleichung die Form:

$$\begin{aligned} -m \omega^2 \sum_{n=0}^{\infty} n^2 a_n \cos(\omega n t) &= F(z_0) \\ &+ \left(\frac{\partial F(z)}{\partial z}(z_0) - k \right) \\ &\cdot \left(\sum_{n=0}^{\infty} a_n \cos(n \omega t) - z_0 \right) \end{aligned} \quad (2.8)$$

Zieht man den Term für $n = 0$ aus der Summe heraus, so ergibt sich der Ausdruck

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} -m \omega^2 n^2 a_n \cos(\omega n t) &= F(z_0) \\ &+ a_0 \cdot \left(\frac{\partial F(z)}{\partial z}(z_0) - k \right) \\ &+ \left(\sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{\partial F(z)}{\partial z}(z_0) - k \right) \cdot a_n \cos(n \omega t) \right) - z_0 \end{aligned} \quad (2.9)$$

aus dem mittels Koeffizientenvergleich die Gleichung

$$-m \omega^2 n^2 a_n = \left(\frac{\partial F(z_0)}{\partial z}(z_0) - k \right) a_n \quad \Rightarrow \quad f = \frac{1}{2 \pi n} \sqrt{\frac{k - \frac{\partial F(z)}{\partial z}(z_0)}{m}} \quad (2.10)$$

folgt. Ist die Federkonstante k groß gegenüber dem Kraftgradienten $\frac{\partial F(z)}{\partial z}$, so erhält man einen linearen Zusammenhang zwischen der Frequenzverstimmung $\Delta f = f - f_0$ und dem Kraftgradienten:

$$\Delta f = f - f_0 \approx -\frac{\sqrt{\frac{k}{m}}}{2 \pi k} \frac{\partial F(z)}{\partial z}(z_0) = -\frac{f_0}{2 k} \frac{\partial F(z)}{\partial z}(z_0) \quad (2.11)$$

Gleichung (2.11) besagt, daß eine Aufnahme, die bei konstanter Frequenzverstimmung Δf gewonnen wurde, eine Fläche des konstanten Kraftgradienten $\frac{\partial F(z)}{\partial z}$ darstellt.* Setzt man voraus, daß die Wechselwirkungen zwischen Spitze und jedem Ort der Oberfläche während des Rasterns von gleicher Natur sind, kann die Fläche als Oberflächentopographie gedeutet werden.

In der Arbeit [Ben97] wurde gezeigt, daß bei Abständen der Spitze zur Oberfläche von weniger als einem Nanometer die Frequenzverstimmung Δf zusätzlich von der Amplitude des Biegebalkens abhängt und in der Gleichung (2.11) berücksichtigt werden muß. Der Grund liegt darin, daß bei kleinen Amplituden der Amplitudenbereich zeitlich länger dem Krafteinfluß ausgesetzt ist, als der Amplitudenbereich bei großen Amplituden. Kleine Amplituden führen zu kleineren Frequenzverstimmungen Δf als große Amplituden.

Es wird jetzt beschrieben, wie eine Aufnahme im “non-contact”-Modus bzw. “non-contact”-Regelmodus gewonnen wird: Ein elektronischer Regelkreis, der in dieser Diplomarbeit auch Δf -Regelkreis genannt wird, sorgt dafür, daß die Frequenzverstimmung Δf konstant gehalten wird (Abbildung 2.4): Die gemessene Frequenzverstimmung Δf_{ist} wird mit der vorgegebenen Soll-Größe Δf_{soll} verglichen, woraufhin die Korrektur des mittleren Abstand z um Δz erfolgt. Ein zweiter unabhängiger Regelkreis sorgt nach dem gleichem Prinzip für eine konstante Amplitude A . Bei konstanter Frequenzverstimmung muß während des Rasterns der mittlere Abstand der Spitze von der Probenoberfläche aufgrund der Oberflächentopographie korrigiert werden. Eine Darstellung der Abstandsänderung zur Rasterposition liefert eine Höhenaufnahme der Oberfläche.

2.1.4 Kräfte zwischen Spitze und Probenoberfläche

Die Kräfte zwischen Spitze und Probe sind für die Interpretation der Rasterkraft-Aufnahmen von großer Bedeutung. Es folgt eine Beschreibung der wichtigsten für die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe bestimmenden Kräfte.

2.1.4.1 Van der Waals-Kräfte

Die van der Waals-Kräfte kommen durch die elektrostatische Wechselwirkung von Dipolfuktuationen der Atome zustande: Da die Elektronen im Atom nicht fixiert sind, entsteht durch Schwankungen ihrer Verteilung ein temporäres Dipolmoment, das zeitlich gemittelt jedoch Null ist. Dieses Dipolmoment \mathbf{d}_1 induziert ein Dipolmoment \mathbf{d}_2 eines anderen Atoms, das sich im Abstand \mathbf{r} befindet. Die Wechselwirkungsenergie $w = \mathbf{d}_1 \cdot \mathbf{d}_2$ fällt dann in Abhängigkeit des Abstandes mit r^{-6} ab. Dieses Verhalten entspricht der Wechselwirkung zwischen einem permanenten Dipol und eines durch ihn induzierten Dipols. Die genaue Form der Gleichung wurde 1930

*Siehe Anmerkung auf Seite 9.

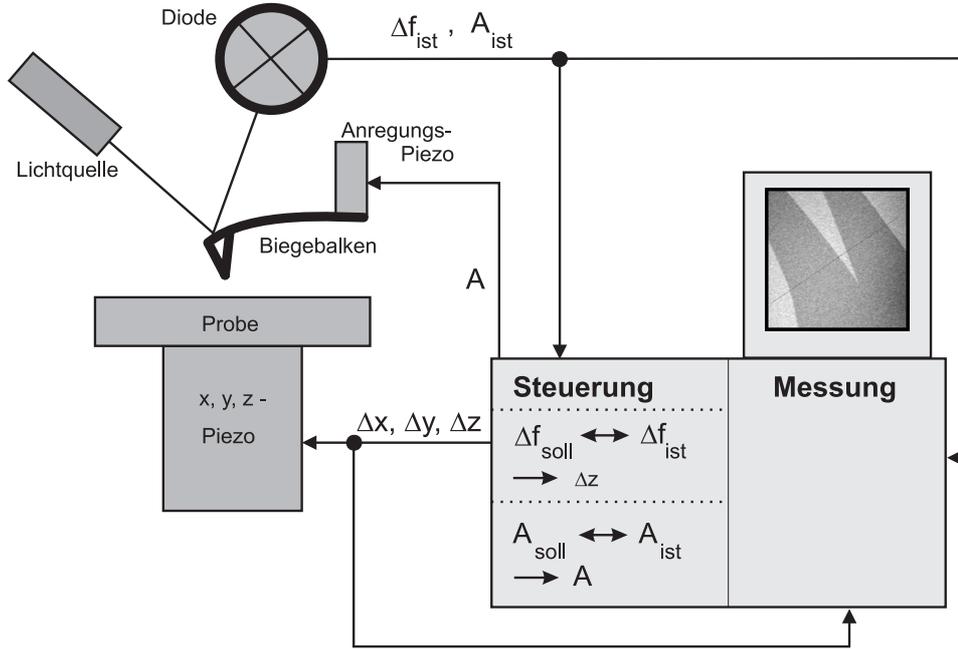


Abbildung 2.4: Der Regelkreis des “non-contact”-Modus

von London mittels einer quantenmechanischen Störungstheorie hergeleitet:

$$w(r) = -\frac{\frac{3}{4}\alpha_0^2 h\nu}{(4\pi\epsilon)^2 r^6} \quad (2.12)$$

α_0 , h und ν sind dabei die Polarisierung, die Planck-Konstante und die Umlauffrequenz eines um den Atomkern kreisenden Elektrons.

Die van der Waals-Wechselwirkung nimmt mit größeren Abständen jedoch schneller als r^{-6} ab, der Effekt wird als Retardation bezeichnet. Der Grund liegt in der Ausbreitungsgeschwindigkeit des elektrischen Feldes und der Lebensdauer des induzierten Dipols: Ist die Zeit, die das elektrische Feld benötigt, um zu dem anderen Atom zu gelangen, größer als die Lebensdauer, so wird die Induktion abgeschwächt. Nach Israelachvili setzt diese Retardation ab 5 nm ein und führt dazu, daß die Wechselwirkung ab 100 nm mit r^{-7} abfällt [Isr91].

Unter der Annahme, daß die van der Waals-Kräfte nicht retardiert sind, erhält man für makroskopische Körper in Form einer Kugel und einer ebenen Oberfläche über Integration derer Volumina für die Wechselwirkungsenergie [Isr91]:

$$w(r) = -\frac{H \pi^2 \rho_1 \rho_2 R}{6 d} \Rightarrow F(r) = \frac{H \pi^2 \rho_1 \rho_2 R}{6 d^2} \quad (2.13)$$

ρ_1 , ρ_2 , R , H und d kennzeichnen die Dichten der beiden Körper, den Radius der Kugel, die Hamaker-Konstante und den Abstand zwischen der Kugel und der Oberfläche. Die Wechselwirkungsenergie fällt demnach im Gegensatz zu der von zwei

Dipolen mit d^{-1} weitaus langsamer ab. Eine mikroskopische Beschreibung führt mit anderen Faktoren zu dem gleichen Abstandsgesetz [Isr91].

2.1.4.2 Elektrostatische Kräfte

Elektrostatische Kräfte spielen bei der Kraftmikroskopie von Isolatoren eine wichtige Rolle. Sie werden durch Oberflächenladungen hervorgerufen, die aufgrund der Isolatoreigenschaft sehr schlecht oder gar nicht abfließen können. Diese Oberflächenladungen induzieren in den verwendeten metallischen Spitzen Bildladungen, so daß es zu einer elektrischen Kraftwirkung auf die Spitze kommt, wie dies in Abbildung 2.5 dargestellt wird. Diese Kräfte sind können relativ langreichweitig und stark sein.

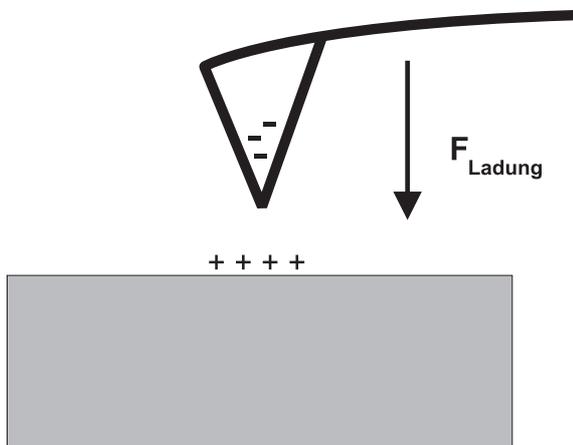


Abbildung 2.5:

Elektrostatische Krafteinwirkung auf eine leitende Spitze. Die an der Oberfläche lokalisierten Ladungen induzieren in der Spitze Bildladungen, so daß die Spitze eine attraktive Kraft spürt.

Die elektrostatische Kraft, die durch eine Punktladung über einer ebenen leitfähigen Oberfläche ausgeübt wird, ist durch

$$F_{\text{el}} = -\frac{Q_1 Q_2}{4 \pi \epsilon z^2} \quad (2.14)$$

gegeben. Q_1 und Q_2 bezeichnen die Ladungen, z den Abstand der Ladung zu seiner Bildladung. Diese Gleichung entspricht der einfachen Coulombwechselwirkung. Betrachtet man jedoch eine endlich ausgedehnte Ladungsverteilung auf einer Isolatoroberfläche, und eine über ihr befindliche metallische Spitze, so wird die Berechnung der elektrostatischen Kraft komplizierter. Die Hauptschwierigkeit liegt in dem neu hinzugekommenen Einfluß der Geometrien von der Ladungsverteilung auf der Oberfläche und den induzierten Ladungen in der Spitze.

Die elektrostatische Kraft F_{el} zwischen der Spitze und der Oberfläche wird vielfach als Ableitung der Energie $W_{\text{Kond}} = C U_{\text{Kond}}^2$ eines Kondensators nach dem Abstand z seiner Platten in allgemeiner Form beschrieben:

$$F_{\text{el}} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} U_{\text{Kond}} \quad (2.15)$$

Dabei ist $\frac{\partial C}{\partial z}$ die Ableitung der Kapazität nach dem Abstand des von Spitze und Probe gebildeten Kondensators und U_{Kond} die am Kondensator anliegende Gesamtspannung. Letztere setzt sich aus einer Spannung zusammen, die aus der Wechselwirkung zwischen der Spitze und Oberflächeladung resultiert, und aus einer, die von außen angelegt werden kann.

2.1.4.3 Repulsive Kräfte

Repulsive Kräfte, die das Kraftmikroskop betreffen, sind im allgemeinen kurzreichweitig, das heißt, sie haben bei größeren Abständen als einem Nanometer kaum einen Einfluß auf die Spitze. Bei Abständen von wenigen Ångstrom nehmen die repulsiven Kräfte jedoch mit abnehmenden Abstand sehr stark zu. Der Grund liegt zum einen in der Coulombabstoßung der nicht mehr vollständig abgeschirmten Atomkerne und zum anderen in der Pauliabstoßung von überlappenden Elektronenwellenfunktionen: Nach dem Pauliprinzip dürfen Elektronen nicht in allen Quantenzahlen übereinstimmen, so daß Energie aufgebracht werden muß, um Elektronen in andere höhere Quantenzustände zu heben.

Der Anstieg der repulsiven Kraft bei kleiner werdenden Abständen wird entweder durch eine exponentielle Funktion der Form $F(z) = C e^{-\frac{z}{\rho}}$ oder durch eine Potenzfunktion $F(z) = (\frac{\rho}{z})^n$ ($n > 9$) beschrieben und stehen im Einklang mit experimentellen Ergebnissen [Mey92].

2.1.5 Erweiterungen des Kraftmikroskops

Das Kraftmikroskop erlaubt zwar Topographieaufnahmen in einer hohen Auflösung auf allen Materialien, doch wäre es ein weiterer Vorteil, wenn man andere materialspezifische Informationen über die Oberflächen erlangen könnte. Vor wenigen Jahren wurde deshalb das “Kelvin Probe”-Kraftmikroskop eingeführt, bei der neben der Topographieaufnahme im “non-contact”-Modus parallel eine Aufnahme gewonnen werden kann, aus der sich die Kontaktpotentiale verschiedener Materialien auf der Oberfläche bestimmen lassen können. Es existieren eine Vielzahl von Arbeiten, die sich mit der “Kelvin Probe”-Kraftmikroskopie an verschiedenen Leiter und Halbleiter beschäftigt haben [NOW91], [HH95], [KHI95], [Yas95], [HHL96b], [HHL96a], [CPVT+95], [KHI96], [YAF96]. Auch an Isolatoren kann das “Kelvin Probe”-Kraftmikroskop zur Untersuchung von lokalisierten Ladungen auf Isolatoren dienen, wie es zum Beispiel Terris und Mitarbeiter [TSRM89a] demonstriert haben. Sie brachten die Spitze in Kontakt mit der Oberfläche und konnten mittels des “Kelvin Probe”-Mikroskops auf das Vorzeichen der an der Kontaktstelle abgesetzten Ladung schließen. In dieser Arbeitsgruppe wurde das Kontaktieren auf einer CaF_2 -Oberfläche durchgeführt, jedoch ohne Einsatz des “Kelvin Probe”-Mikroskops. Zwar kann in dem normalen “non-contact”-Modus durch Verändern einer Gleichspannung zwischen Probenrückseite und Spitze ebenfalls auf das Vorzeichen der Ladung geschlossen werden, doch bedarf es dazu mehrerer Aufnahmen [TSRM89b].

Das Kontaktieren wurde während dieser Diplomarbeit weiterverfolgt und dabei das “Kelvin Probe”-Kraftmikroskop eingesetzt. Das folgende Unterkapitel wird die Grundlagen der “Kelvin Probe”-Methode beschreiben.

2.1.5.1 Das “Kelvin Probe”-Kraftmikroskop

Während einer Messung im “non-contact”-Modus wird zwischen Probenrückseite und Spitze eine Spannung U_{An} angelegt, wie es in Abbildung 2.6 dargestellt wird.

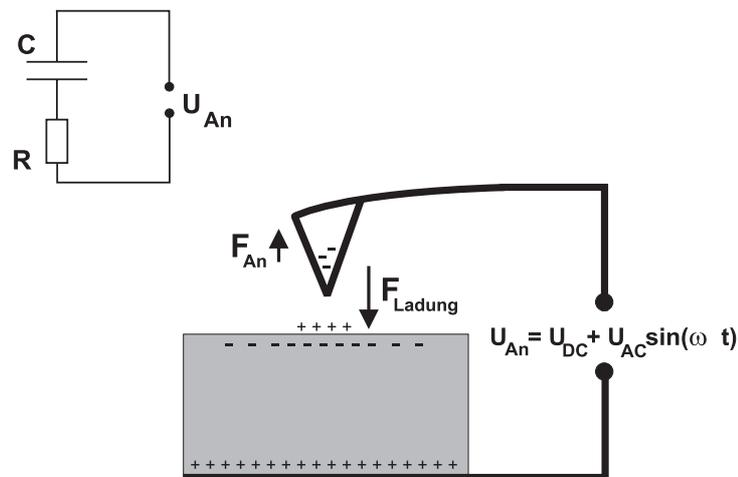


Abbildung 2.6: Zwischen Probenrückseite und Spitze wird eine Spannung angelegt, die sich aus einem statischen Teil (U_{DC}) und einem oszillierenden Teil $U_{AC} \sin(\omega_{An} t)$ zusammensetzt. In der Skizze ist die Spannung U_{DC} größer als U_{AC} und erzeugt Influenzladungen an der Oberfläche, die ein umgekehrtes Vorzeichen als die lokalen Oberflächenladungen besitzen. Sie führen dazu, daß die von den lokalen Oberflächenladungen erzeugte Kraft gemindert wird. Dieser Aufbau gleicht einem RC-Kreis, bei dem Spitze und Probe die Kapazität und den Widerstand bilden.

Diese Spannung sich aus einer Gleich- (U_{DC}) und Wechselfspannung (U_{AC}) wie folgt zusammen:

$$U_{An}(t) = U_{DC} + U_{AC} \sin(\omega_{An} t) \quad (2.16)$$

Diese von außen angelegte Spannung führt nach Gleichung (2.15) zu einer zusätzlichen elektrostatischen Kraft auf die Spitze, die zu der durch die Oberflächenladung induzierten Spannung U_0 zwischen der Ladung und der Spitze addiert werden muß. Das Ersatzschaltbild gleicht einem elektronischen RC-Kreis, bei dem Spitze und Probe die Kapazität und den Widerstand bilden. Die entsprechende Differentialgleichung lautet:

$$U_{An} = U_{AC} \sin(\omega_{An} t) + U_{DC} = R I(t) - \frac{Q(t)}{C} - \frac{Q_0}{C} \quad (2.17)$$

2. Experimentelle Techniken

$\frac{Q(t)}{C}$ ist die am Kondensator anliegende und $U_0 = \frac{Q_0}{C}$ die durch Oberflächenladungen induzierte Spannung. Die Lösung für die an Spitze und Probe anliegende Spannung

$$U_{\text{Kond}}(t) = \frac{Q(t)}{C} = \frac{U_{AC}}{\sqrt{1 + \omega_{\text{An}}^2 C^2 R^2}} \sin(\omega_{\text{An}} t + \phi) + U_{DC} + \frac{Q_0}{C} + A' e^{-\frac{t}{RC}} \quad (2.18)$$

zeigt, daß sie zu der anliegenden Spannung $U_{\text{An}}(t)$ um

$$\tan\left(\phi - \frac{\pi}{2}\right) = \frac{1}{\omega_{\text{An}} C R} \quad (2.19)$$

phasenverschoben ist. Der exponentiell abklingende Term, der bei großen Zeiten gegen Null geht, wird für die weitere Behandlung fallengelassen. Der Ausdruck $\frac{1}{\sqrt{1 + \omega_{\text{An}}^2 C^2 R^2}}$ kann Eins gesetzt werden, da die Kapazität C einen sehr kleinen Wert ($< 10^{-8}$ F) besitzt und damit der Ausdruck $\omega_{\text{An}} C R$ fast Null ist.

Für die elektrostatische Kraft ergibt sich nach 2.15 ein Ausdruck der Form

$$F_{\text{el}} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} (U_0 + U_{\text{An}})^2 = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} (U_0 + U_{DC} + U_{AC} \sin(\omega_{\text{An}} t + \phi))^2 \quad (2.20)$$

Nach Kap.(2.1.3) wird davon ausgegangen, daß die Frequenzverstimmung Δf proportional zum Kraftgradienten $\frac{\partial F}{\partial z}(z)$ steht.* Ist D der Proportionalitätsfaktor, der von der Meßapparatur abhängt, dann gilt:

$$\Delta f = D \frac{\partial F_{\text{el}}}{\partial z} \quad (2.21)$$

$$= D \frac{1}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} (U_0 + U_{DC} + U_{AC} \sin(\omega_{\text{An}} t + \phi))^2 \quad (2.22)$$

$$= D \frac{1}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \left((U_{DC} + U_0)^2 + \frac{1}{2} U_{AC}^2 \right) \quad (2.23)$$

$$+ D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} (U_{DC} + U_0) U_{AC} \sin(\omega_{\text{An}} t + \phi_{1.H}^{\Delta f}) \quad (= \Delta f_{1.H}^{\sim}) \quad (2.24)$$

$$- D \frac{1}{4} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} U_{AC}^2 \cos(2\omega_{\text{An}} t + \phi_{2.H}^{\Delta f}) \quad (= \Delta f_{2.H}^{\sim}) \quad (2.25)$$

Bei der Ableitung der elektrostatischen Kraft nach dem Abstand z zwischen Spitze und Probe wurde schon ein Ergebnis aus Kapiteln 3.1.1 verwendet: Nach Gleichung (2.19) müßte die Ableitung der Phase ϕ aufgrund des in ihr steckenden Abstandes z berücksichtigt werden. Da die Messungen jedoch zeigten, daß die Phase ϕ nicht vom Abstand abhängt, kann diese Ableitung vernachlässigt werden. Aus Kapitel 3.1.2

*Siehe Anmerkung auf Seite 9.

wurde das Ergebnis vorweggenommen, daß zwei von der Δf -Regelung verursachte Phasen entstehen. Sie werden durch $\phi_{2.H}^{\Delta f}$ und $\phi_{2.H}^{\Delta f}$ gekennzeichnet und beinhalten im folgenden die Phase ϕ .

Die elektrostatische Kraft teilt sich also in einen statischen (Gl. (2.23)) und in zwei schwingende Terme auf (Gl. (2.24) und (2.25)). Die Amplitude $\Delta f_{1.H}^{\sim}$ des mit $\sin(\omega_{An} t)$ schwingenden Anteils (2.24), der im folgenden als erste Harmonische bezeichnet wird, enthält die für die Oberflächenladung entscheidende Größe U_0 . Ist $U_{DC} = -U_0$, so verschwindet die erste Harmonische und die elektrostatische Kraft ist nach Gleichung (2.20) minimiert. Gleichzeitig kann das Vorzeichen der Oberflächenladung bestimmt werden, daß nämlich dem umgekehrten der Spannung U_0 entspricht. Wird die erste Harmonische $\Delta f_{1.H}^{\sim}$ während des Rasterns in Abhängigkeit der Rasterposition dargestellt, bekommt man eine Verteilung der Ladungen auf der Oberfläche. Kapitel 3 beschäftigt sich ausführlich mit Ladungsverteilungen.

Es wird jetzt auf die in dem Ausdruck der ersten und zweiten Harmonischen, $\Delta f_{1.H}^{\sim}$ und $\Delta f_{2.H}^{\sim}$, steckende zweite Ableitung der Kapazität nach dem Abstand $\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$ eingegangen. Sie stellt eine geometrische Größe in Abhängigkeit der Spitzengeometrie und der Geometrie der Ladungsverteilung dar und ist vom Abstand Spitze-Oberfläche abhängig, sie wird im folgenden als geometrischer Faktor gekennzeichnet. Aus dem abstandsabhängigen Verlauf kann mittels theoretischer Modelle auf die Geometrie geschlossen werden, was auch in Kapitel 3.1.1 diskutiert wird.

Ein einfaches Beispiel ist ein einfacher Plattenkondensator als Modell Spitze-Oberfläche, bei ihm läßt sich der geometrische Faktor aus der Kapazität $C_{Pl} = \frac{\epsilon_0 A}{z}$ berechnen:

$$\frac{\partial^2 C_{Pl}}{\partial z^2} = \frac{\epsilon_0 A}{z^3} \quad (2.26)$$

A ist die Fläche des Kondensators, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante und z der Abstand der Platten. Wird jedoch die wahre Form der Spitze berücksichtigt und auch die Ladungsverteilung mit einbezogen, so wird die Berechnung weitaus komplizierter. Schon das Modell einer Kugel mit dem Durchmesser R über einer im Abstand z befindlichen Ebene liefert einen komplizierten Ausdruck für die Kapazität C_{KE} [Dur66]:

$$C_{KE} = 4 \pi \epsilon_0 R \sinh(\alpha) \sum_{n=1}^{\infty} (\sinh(n \alpha))^{-1} \quad \text{mit} \quad \alpha = \cosh\left(\frac{R+z}{R}\right)^{-1} \quad (2.27)$$

Die ersten Glieder dieser unendlichen Reihe (2.27) lauten

$$C_{KE} \approx 4 \pi \epsilon_0 R \left(1 + \frac{R}{2(R+z)} + \frac{R^2}{4(R+z)^2 - R^2} + \dots \right) \quad , \quad (2.28)$$

deren 2. Ableitung nach dem Abstand z den Ausdruck

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial^2 C_{\text{KE}}}{\partial z^2} &\approx 4 \pi \varepsilon_0 R & (2.29) \\
 &\cdot \left(\frac{8 R}{(2 R + 2 z)^3} \right. \\
 &+ \frac{2 R^2 (8 R + 8 z)^2}{(4 (R + z)^2 - R^2)^3} \\
 &\left. - \frac{8 R^2}{(4 (R + z)^2 - R^2)^2} + \dots \right)
 \end{aligned}$$

ergeben. Diese Gleichung wird zur Bestimmung des Krümmungsradius des vordersten Teils der Spitze verwendet (Kapitel 3.1.1).

Es wird jetzt anhand Abbildung 2.7 beschrieben, wie das ‘‘Kelvin Probe’’-Kraftmikroskop aufgebaut ist. Die für die Steuerung des Kraftmikroskops zuständigen Regelkreise entsprechen dem Aufbau im ‘‘non-contact’’-Modus. Ein Lock In-Verstärker sorgt für eine mit ω_{An} oszillierende Sinusspannung, die zwischen Probenrückseite und Spitze angelegt wird und Einfluß auf die Frequenzverstimmung hat. Aus dieser selektieren Lock In’s die Anteile, die mit ω_{An} und $2 \omega_{\text{An}}$ schwingen. Die Amplituden der ersten und zweiten Harmonischen, $\Delta f_{1.H}^{\sim}$ und $\Delta f_{2.H}^{\sim}$, und deren Phasen, $\phi_{1.H}^{\Delta f}$ und $\phi_{2.H}^{\Delta f}$, sind die Meßgrößen, die am Lock In ausgegeben werden. Sie können in die Elektronik des Kraftmikroskops eingespeist werden, so daß sie in Abhängigkeit der Rasterposition aufgenommen werden können.

2.2 Das UHV-System

2.2.1 Die UHV-Kammer

Die UHV-Kammer besteht aus einer Kammer, die das Mikroskop beinhaltet, und der Präparationskammer, in der die Proben und Spitzen präpariert werden können. Abbildung 2.8 skizziert den Aufbau.

Die Proben und Spitzen können mittels eines beweglichen UHV-Greifers von dem Mikroskop in die Präparationskammer und umgekehrt transferiert werden. Zwischen beiden Kammern befindet sich ein Karussell, in dem acht Vorratssteckplätze für Spitzen und Proben vorhanden sind. Dieses Karussell gewährleistet einen langen Betrieb im UHV, da es ein häufiges Öffnen und Schließen der Kammer und damit lange Wartezeiten vermeidet. Eine Turbomolekular-, Ionengetter- und Titansublimationspumpe sorgen für einen durchschnittlichen Druck von $3 \cdot 10^{-10}$ mbar in der Kammer. Es wurden jedoch auch bessere Drücke um $5 \cdot 10^{-11}$ mbar erreicht. Es kommt dabei sehr darauf an, wie lange die Kammer ausgeheizt wird, da eine Temperatur von 110°C aufgrund des Mikroskops beim Ausheizen nicht überschritten

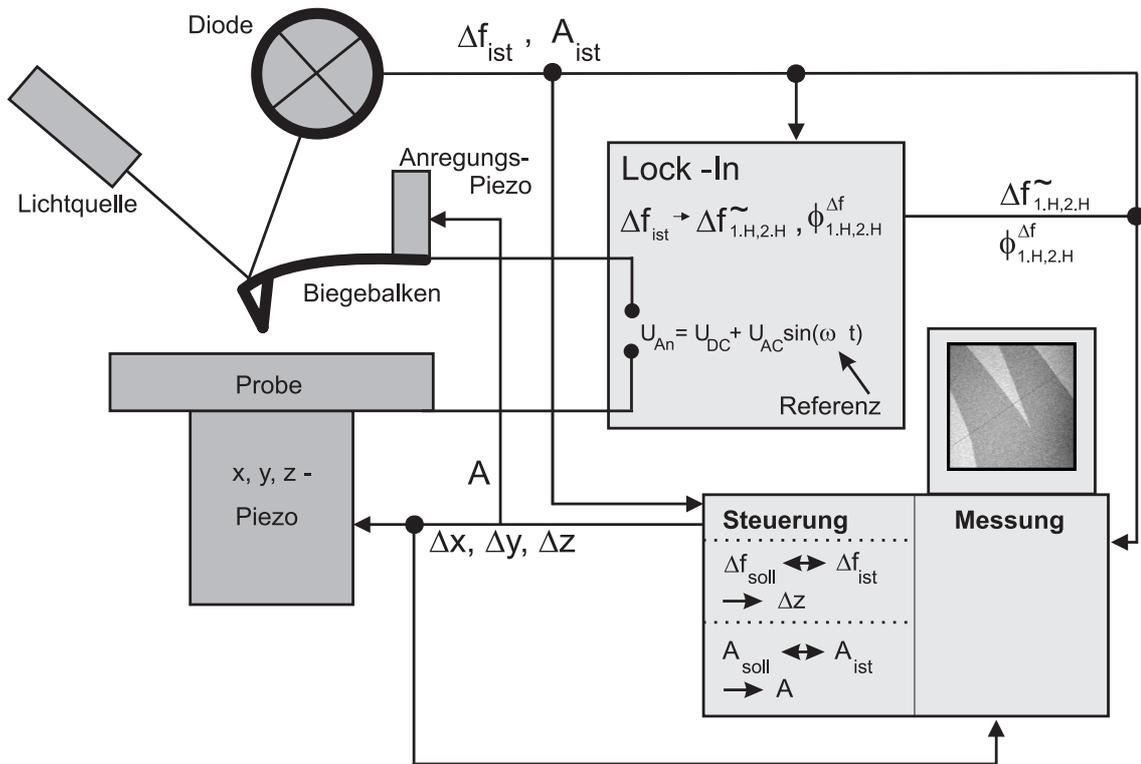


Abbildung 2.7: Der Aufbau des "Kelvin-Probe"-Kraftmikroskops

werden darf.

In der Präparationskammer befindet sich eine kleine mit einem Manipulator verbundene Plattform, die zwei Probenhalter trägt. Der eine Probenhalter dient zur Präparation von Silizium, das mit Hilfe einer Widerstandsheizung auf mindestens 1500°C erhitzt werden kann. Damit die Probe transportfähig bleibt, ist das eine Ende des Siliziumplättchens mit dem Probenhalter kontaktiert, das andere isoliert. Diese Konstruktion findet dabei auf einem der $15 \times 15 \text{ mm}^2$ großen transportablen Tantal-Plättchen platz, welches für den Probenhalter des Mikroskops zugeschnitten ist. Der 2. Probenhalter dient zum einen für das Behandeln der Spitzen und zum anderen für das Spalten der Kristalle. Er kann dabei bis mindestens 300°C über eine Widerstandsheizung geheizt werden, wobei ein "thermocouple" an seiner Probenseite einen Richtwert für die Temperatur auf der Probenoberfläche liefert. Ein ZnSe-Fenster ermöglicht dagegen eine direkte Temperaturmessung mittels eines von außen an der UHV-Kammer angebrachten Pyrometers. Zur dieser Temperaturmessung standen zwei verschiedene Pyrometer zur Verfügung, da sie in verschiedenen Temperaturbereichen verschieden empfindlich waren. Das für die Temperaturmessung von Silizium benutzte Pyrometer wurde freundlicherweise von der Arbeitsgruppe Rieder (FU, Fachbereich Physik) zur Verfügung gestellt.

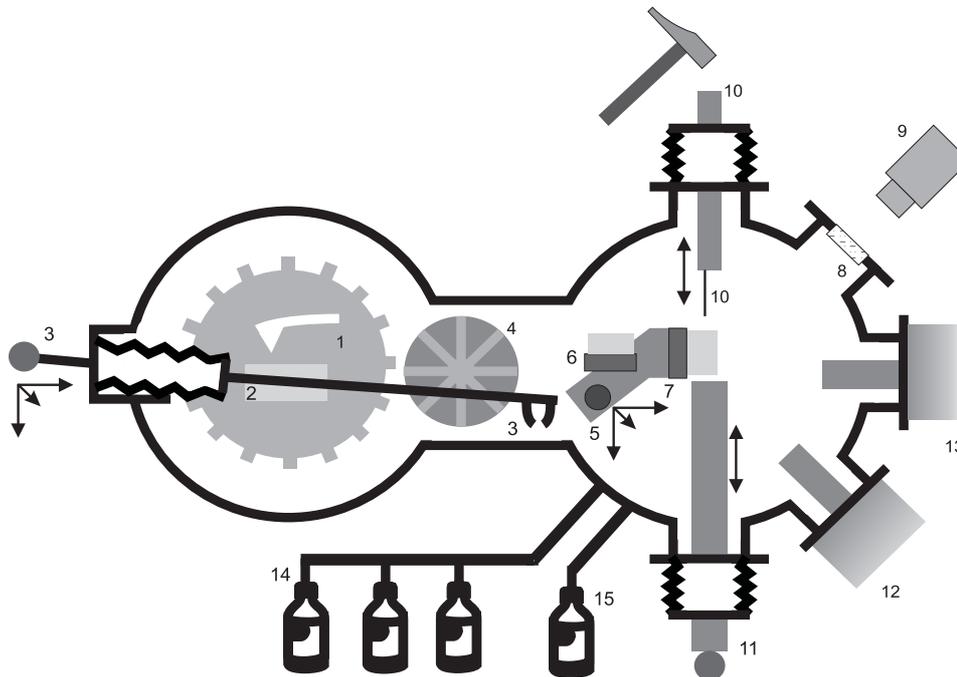


Abbildung 2.8: Die UHV-Kammer: 1: Mikroskop, 2: Probe, 3: beweglicher Greifarm, 4: Vorratskarussell, 5: Plattform für die zwei Probenhalter, 6: 1. Probenhalter, 7: 2. Probenhalter, 8: ZnSe-Fenster, 9: Pyrometer, 10: Edelstahlklinge, 11: Metallstab zur Probenstabilisation, 12: Ionenbeschußeinrichtung, 14: Zuleitung für O₂-, N₂- und Ar-Gas, 15: Zuleitung für Wasser

Beide Pyrometer wurden vor den Messungen kalibriert. Das Spalten wird durch ein an einem beweglichen Arm befindliches Stahlmesser realisiert, das, wie in der Abbildung 2.8 dargestellt wird, seitlich an die Probe herangeführt wird. Von der anderen Seite drückt ein ebenfalls beweglicher Metallstab zwecks Stabilität beim Spalten gegen den Kristall. Das Spalten des Kristalls erfolgt durch einen sanften Hammerschlag auf den Metallstab, der mit dem Messer verbunden ist.

Weiterhin ist die Präparationskammer mit einer Ionenbeschußeinrichtung für das Reinigen der Spitzen versehen. An ihrem unteren Teil sind zwei Zuleitungen mit entsprechenden UHV-Ventilen versehen, die eine Gasdosierung in der Kammer ermöglichen. Die eine Zuleitung wurde nur für die Dosierung von Wasser eingesetzt, die vor der Dosierung bis zu zehn mal über die Turbomolekularpumpe gespült wurde. Die andere Zuleitung verbindet drei Gasflaschen mit den wichtigsten Gasen. Die Gasleitungen wurden während des Spülens über Heizbänder auf 140⁰ C geheizt.

2.2.2 Aufbau des Kraftmikroskops

Das für die Messungen verwendete Kraftmikroskop wurde von der Firma Omicron (Frankfurt am Main) geliefert und entstand nach Entwürfen von Howald et al. an

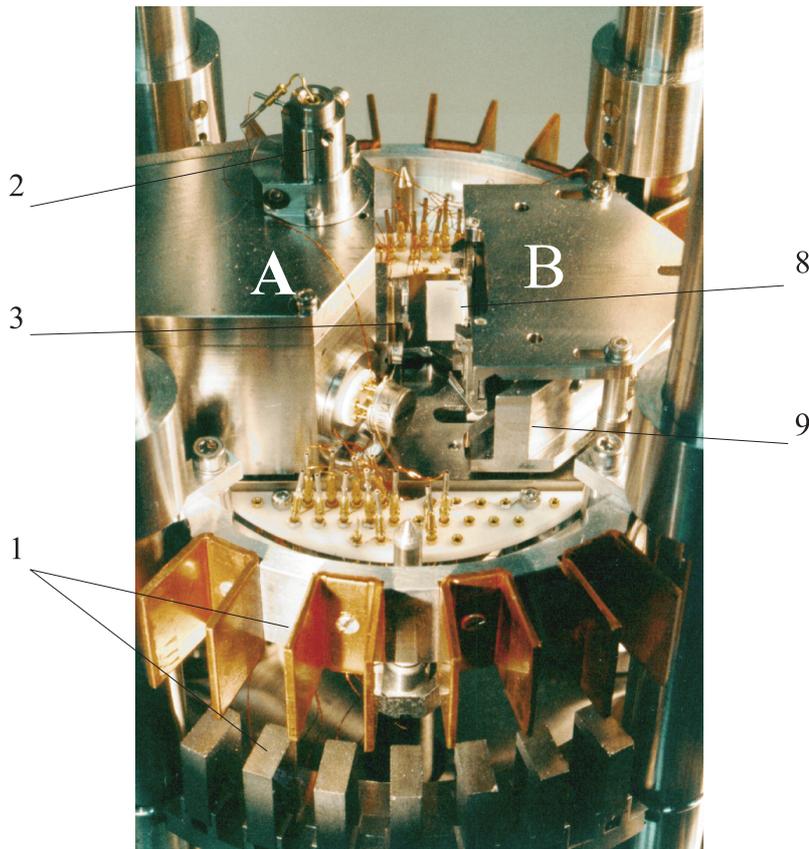
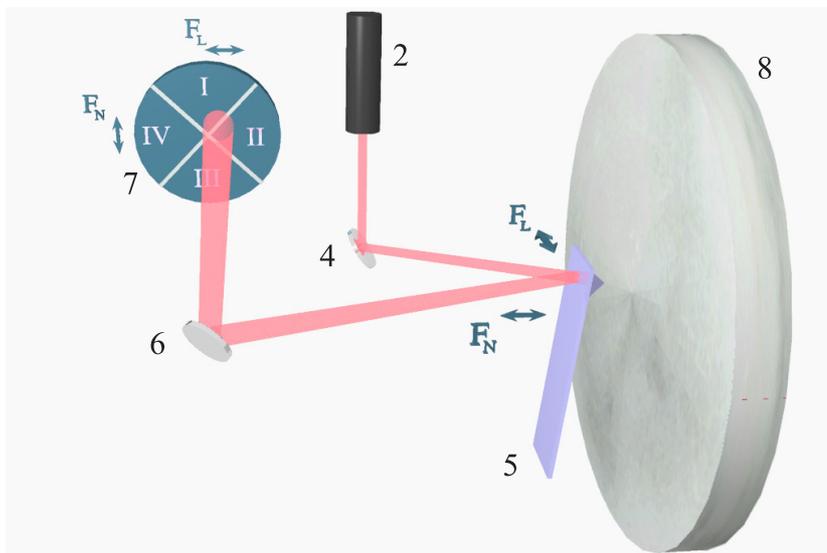


Abbildung 2.9:
 Aufbau des SFM:
 1: Dämpfung,
 2: Diode,
 3: Spitzenvorrichtung,
 4: 1. Umlenkspiegel,
 5: Biegebalken,
 6: 2. Umlenkspiegel,
 7: Quadrantendiode,
 8: Probe,
 9: Scannerfahrgestell



der Universität Basel [HML+93]. Es kann sowohl als Rastertunnelmikroskop als auch als Kraftmikroskop verwendet werden. Der Aufbau basiert auf dem Prinzip der Lichtzeigerablenkung und ist in der Abbildung 2.9 dargestellt.

Das Mikroskop wird von einer kreisrunden Bühne getragen, die zwecks Dämpfung an vier weichen Federn aufgehängt ist. Sie läßt sich über einen Verstellmechanismus in einer oberen Position verankern, so daß ein Austausch der Probe und der Spitze ohne Beschädigung der Aufhängung abläuft. An der Bühne sind 25 Kupferplättchen angebracht, die im Betriebsmodus bei heruntergelassener Stellung jeweils zwischen zwei Dauermagneten hineinragen. Bewegt sich die Bühne, so wird ihre Bewegung durch den in den Kupferplättchen erzeugten Wirbelstrom gedämpft.

Die Bauteile auf der Bühne lassen sich grob in zwei Bereiche einteilen: Auf der linken Seite befinden sich Vorrichtungen für die Spitze (Bereich A), auf der rechten für die Probe (Bereich B). Links ist die Lichtquelle (Leuchtdiode) in dem Türmchen eingebaut, das über dem Gehäuse ragt, das von hinten an die Spitzenhalterung angrenzt. Die dort befindliche Leuchtdiode beleuchtet einen verstellbaren Spiegel, der direkt hinter der Spitze plaziert ist und das Licht auf den Biegebalken wirft. Dieser wirft das Licht auf einen zweiten, verstellbaren im Gehäuse untergebrachten Spiegel, der schließlich das Licht auf eine Quadrantendiode bringt. Kleine Veränderungen der vertikalen Verbiegung des Biegebalkens können dann durch Vergleich der Intensitäten der Diodenquadranten I und III empfindlich nachgewiesen werden. Diese Verbiegung entspricht dann der Normalkraft F_N . Werden die Intensitäten der Diodenteilstücke II und IV verglichen, können Aussagen über die Torsion des Biegebalkens gemacht werden. Torsion tritt zum Beispiel bei lateralen Reibungsphänomenen im “contact”-Modus auf. Im “non-contact”-Modus wird die Schwingung des Biegebalkens durch ein schwingendes Piezoelement erzeugt, das direkt mit dem Spitzenhalter und Spitze verbunden ist.

Auf der rechten Seite ist der Probenhalter zu erkennen, in dem $15 \times 15 \text{ mm}^2$ große Metallplättchen eingesteckt werden können. Auf diese Metallplättchen geklebte Proben können dabei eine maximale Dicke von 10 mm haben. Der Probenhalter ist mit einem Röhrchenpiezoelement verbunden, das für das Rastern in x- und y-Richtung und für den Abstand Spitze-Probenoberfläche in z-Richtung sorgt. Ein Drehen der Aufnahme-richtung wird durch das Drehen der Rasterrichtung verwirklicht.

Das Mikroskop wird von einer Elektronik gesteuert, auf die über einen Rechner und das entwickelte Steuerungsprogramm Einfluß genommen werden kann. Alle meßtechnischen Eingaben können über dieses Steuerungsprogramm vorgenommen werden, doch erlaubt die Elektronik auch ein direktes Abgreifen der wichtigsten Meßgrößen und experimentellen Parameter.

Die Amplitude des schwingenden Biegebalkens wird in dem Steuerungsprogramm in Volt angegeben. Mittels einer mit der Spitze gemessenen Kraft-Abstands-Kurve und den Voreinstellungen des Kraftmikroskops kann dann die Schwingungsamplitude in Nanometer bestimmt werden.

Die Amplitude läßt sich jedoch auf einer anderen Art und Weise messen: Im “non-contact”-Modus bringt man die Spitze fast in den Kontakt mit der Oberfläche und notiert die Auslenkung des z-Piezos in Nanometer. Danach wird die Schwingung abgeschaltet und in den “contact-Modus” gewechselt, wobei eine sehr kleine Kraft von 0.03 Nn eingestellt wird. Die Spitze geht dann in den Kontakt der Oberfläche, wobei der Biegebalken sich aufgrund der zuvor eingestellte, geringen Kraft kaum verbiegt. Die Abstandsdifferenz des z-Piezos gibt dann die halbe Amplitude des zuvor angeregten Biegebalkens an. Die Amplitudenwerte, die mittels beider Methoden gewonnen werden, stimmen sehr gut überein.

2.2.3 Proben- und Spitzenpräparation

Alle für diese Diplomarbeit verwendeten Kristalle und Spitzen wurden auf speziellen für das Kraftmikroskop vorgesehenen Proben- und Spitzenvorrichtungen mit einem elektrisch leitfähigen und UHV tauglichen Zweikomponenten-Epoxy-Kleber befestigt. Damit der Kleber aushärtet, müssen die Kristalle und Spitzen im aufgeklebten Zustand bei ca. 120⁰ C zwölf Minuten lang erhitzt werden. Die Probenvorrichtung bildet ein 15 × 15 mm² großes Tantal-Plättchen.

Die hochreinen Kristalle der Firma Korth (Kiel) hatten entweder einen Durchmesser von 10 mm oder 6 mm und wurden vor dem Erstellen eines Vakuums an Luft mittels eines scharfen Metallkeils gespalten, so daß sie eine durchschnittliche Länge von 8 mm hatten. Nicht kontaminierte Oberflächen im UHV wurden, wie im Kapitel 2.2.1 beschrieben, durch Spalten im Ultrahochvakuum geschaffen. Dabei wurde darauf geachtet, daß der Druck in der UHV-Kammer nach dem Spalten nicht höher als $8 \cdot 10^{-10}$ mbar war.

Für Messungen an Siliziumoberflächen wurde folgende Probenhalterung konstruiert: Auf einem Tantal-Plättchen befinden sich zwei Tantal-Klötzchen, bei denen der eine mit dem Tantal-Plättchen kontaktiert und der andere isoliert ist. Ein $5 \times 20 \times 0.5$ mm³ großes Si-Plättchen wird auf diese Klötzchen gelegt, so daß es mit ihnen eine Brücke bildet. Zur Befestigung wird jedes Ende des Si-Plättchens von einer Tantal-Folie überspannt und festgehalten. Bei der ganzen Konstruktion muß darauf geachtet werden, daß das Silizium nur mit Tantal in Kontakt kommt.

Die Präparation der 7 × 7-Überstruktur erfolgt durch eine Heizprozedur: Über Nacht wird das Silizium auf 400⁰ C geheizt und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend erfolgt ein schnelles, nur wenige Sekunden dauerndes Heizen auf 1100⁰ C mit einer darauf folgenden schnellen Temperaturreduzierung auf 850⁰ C. Ab dort wird die Temperatur langsam bis 600⁰ C erniedrigt. In diesem Temperaturbereich stellt sich dann der Phasenübergang des Siliziums zur 7 × 7-Überstruktur ein. Der Druck steigt bei diesem kurzen Heizen und Abkühlen bei allen Silizium-Behandlungen bis maximal $1 \cdot 10^{-8}$ mbar an.

Die aus n-dotiertem Silizium hergestellten SFM-Spitzen stammen von der Firma NanoProbesTM. Der Biegebalken befindet sich an einem 4 × 2 mm² großem Plätt-

chen, welches auf eine speziell für den Spitzenhalter des Kraftmikroskops konzipierte, metallische Vorrichtung aufgeklebt wird. REM-Aufnahmen von Spitzen sind in Abbildung 2.10 zu sehen. Die Spitzen hatten eine Höhe von ca. 10-15 μm mit einem Öffnungswinkel von 35° . Alle Messungen wurden, wenn nicht anders im Text erwähnt, mit Argonionen beschossenen Spitzen erstellt. Das “Sputtern” erfolgte in der Regel zehn Minuten lang bei einer Beschleunigungsspannung der Ionen von 1 kV. Der Emmissionsstrom des “filamentes” betrug 15 mA.

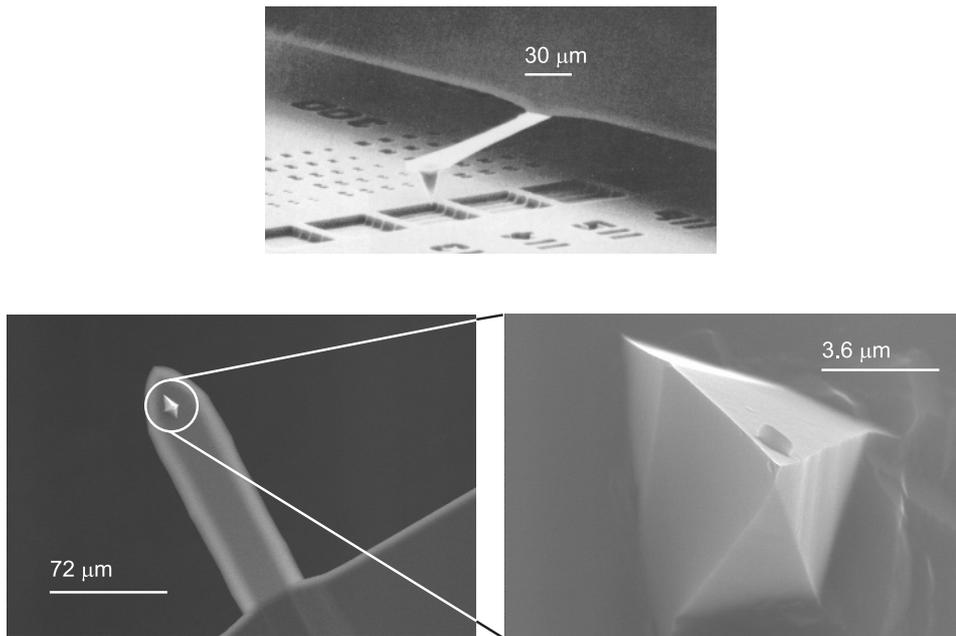


Abbildung 2.10: REM-Aufnahmen von Biegebalken mit Spitzen. Die obere Aufnahme zeigt einen Biegebalken mit einer konischen Spitze von der Seite betrachtet [WBG91]. Die unteren Aufnahmen zeigen in der Draufsicht eine “non-contact”-Spitze mit einer Resonanzfrequenz von 264 kHz, die für in dieser Arbeit vorgestellten Messungen verwendet wurde. Die REM-Aufnahmen wurden mit freundlicher Unterstützung des Fritz-Haber-Institut Berlin angefertigt.

Für die “non-contact”-Messungen waren verschiedene Biegebalken mit Eigenfrequenzen von ~ 280 kHz, ~ 170 kHz und ~ 80 kHz im Einsatz. Aus ihren geometrischen Maßen ($\sim 125 \times 35 \times 4 \mu\text{m}^3$, $\sim 125 \times 35 \times 4 \mu\text{m}^3$, $\sim 217 \times 39 \times 4 \mu\text{m}^3$) ergeben sich daraus Federkonstanten von ~ 60 N/m, ~ 35 N/m und ~ 6 N/m. Die am Ende des Biegebalkens angebrachten Spitzen haben eine Höhe von ca. 10-15 μm mit einem Öffnungswinkel von 35° .

2.3 Atomare Auflösung im “non-contact”-Modus

Im “contact”-Modus sind Aufnahmen in atomarer Auflösung nicht möglich. In der Literatur finden sich jedoch zahlreiche Aufnahmen verschiedener Materialien,

in denen ein regelmäßiges Atomgitter zu sehen ist [OHMG92], [Ben97]. Solche Aufnahmen beinhalteten neben der perfekten Gittersymmetrie jedoch keine Störungen oder Defekte, die reproduzierbar aufgenommen werden konnten. Durch den geringen Abstand zwischen dem vordersten Teil der Spitze und der Oberfläche kommt es zu einer irreversiblen Oberflächendeformation, bei der der vorderste Teil der Spitze mit vielen Oberflächenatomen wechselwirkt und so keine atomare Auflösung gewonnen werden kann. Rechnungen von Livshits und Mitarbeiter zeigen außerdem, daß während des Rasterns Teilchen zwischen Spitze und Oberfläche ausgetauscht werden [LS98]. Dies bedeutet, daß die Oberfläche während des Rasterns auf atomarer Skala verändert wird und Defekte dadurch “verwischt” werden können. Eine Faltung der Spitzeform mit derjenigen der Oberfläche kann ebenfalls das Ergebnis der perfekten Gitterstruktur sein. Dabei werden Defekte durch die Faltung herausgemittelt [Ben97]. Im Lichte dieser Überlegungen wird daher bei Aufnahmen im “contact”-Modus von einer atomaren Periodizität und nicht von einer atomaren Auflösung gesprochen.

Im “non-contact”-Modus befindet sich die Spitze in einem großem mittleren Abstand von der Oberfläche und eine Deformation bzw. Beeinflussung durch die Spitze ist ausgeschlossen. Vor wenigen Jahren haben mehrere Gruppen atomare Auflösung auf der Silizium(111)7x7-Oberfläche erzielt [Gie95], [KI96], [Güt96], [LMB+96], [KI96], [UOS+97]. Die Aufnahmen zeigen neben der 7x7-Überstruktur einzelne Defekte und Gruppen von Defekten, die an den gleichen Stellen sitzen, wie in zuvor gemachten Tunnelaufnahmen. An einem dotiertem Halbleiter kann die Frequenzverstimmung gemessen werden, wobei der Abstand zwischen Spitze und Oberfläche über den Tunnelstrom geregelt wird.

Solche Aufnahmen wurden auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt. Hier dienten sie dazu, die Eignung des Kraftmikroskops für atomar aufgelöste Messungen zu testen und die notwendigen Parameter für die atomare Auflösung im “non-contact”-Modus zu bestimmen. Die atomare Auflösung ist in diesem Modus nicht einfach zu erreichen, sie hängt von vielen Parametern ab, die die Schwingung der Spitze, den Abstand zur Probenoberfläche, den Regelkreis und die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probenoberfläche betreffen.

Vor allen Experimenten zur atomaren Auflösung im “non-contact”-Modus wurde der Scanner an Luft auf seine Funktionstüchtigkeit hin überprüft. Dazu wurde die Oberfläche von hochorientiertem, pyrolytischem Graphit (HOPG), kurz Graphit, gemessen. Die Kalibrierung des Scanners erfolgte mit Hilfe der Si(111)7x7-Überstruktur, da deren Geometrie genau bekannt ist.

2.3.1 Die Si(111)7x7-Oberflächenrekonstruktion

Die 7x7-Oberflächenrekonstruktion der (111)-Fläche Siliziums bildet die größte bekannte Einheitszelle und war aufgrund des großen Interesses an Silizium als Halbleitermaterial bereits Gegenstand einer unüberschaubaren Anzahl von Untersu-

2. Experimentelle Techniken

chungen. Im Jahre 1959 entdeckten Schlier und Farnsworth durch die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) die Oberflächenrekonstruktion im \mathbf{k} -Raum [SF59]. 24 Jahre später gelang es G. Binnig und H. Rohrer, die Rekonstruktion zum ersten Mal mit dem Rastertunnelmikroskop direkt abzubilden [BRGW83].

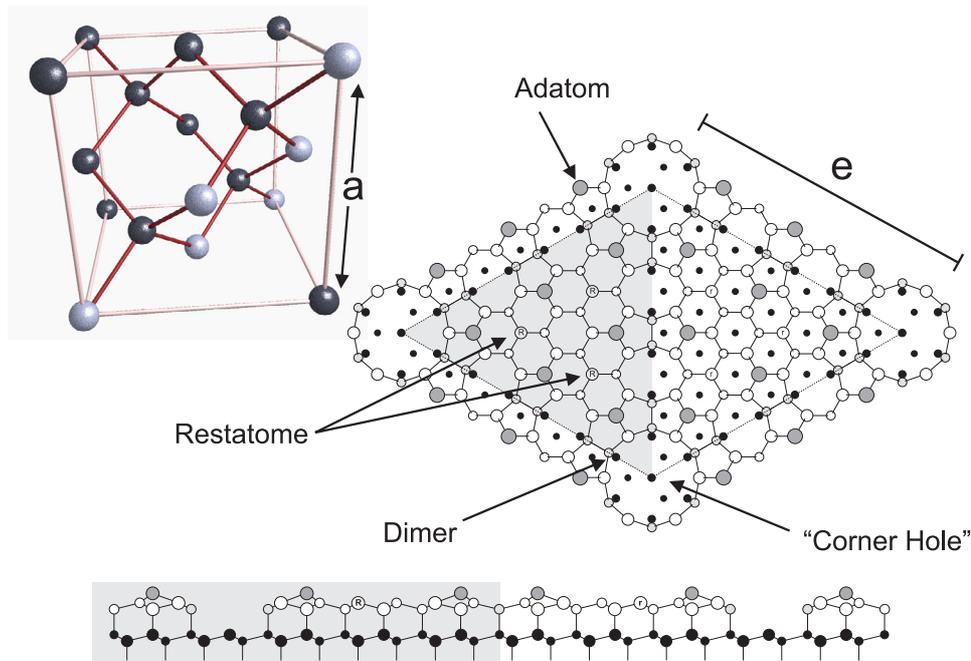


Abbildung 2.11: Die Einheitszelle und 7×7 -Überstruktur von Silizium(111). In der links oben dreidimensional dargestellten Einheitszelle ist in der Diamantstruktur die (111)-Ebene durch helle Kugeln dargestellt. Die Bindungsarme deuten auf die Tetraederbindungen. Rechts und unten ist eine Aufsicht bzw. ein Schnitt der 7×7 -Einheitszelle zu erkennen. Die abnehmende Größe der Atome entspricht zunehmender Entfernung vom Betrachter. Die schwarz gefüllten Kreise sind die Atome der obersten unrekonstruierten Doppellage. Die linke grau eingefärbte Hälfte der Einheitszelle ist fehlgestapelt, mehr Atome der untersten Doppellage sind verdeckt.

Unter Normalbedingungen kristallisiert Silizium in der Diamantstruktur, einem fcc-Gitter mit zweiatomiger Basis, welche in Abbildung 2.11 dargestellt ist. Die Gitterkonstante a beträgt 5.43 Ångstrom [Kit91]. Silizium spaltet entlang der (111)-Flächen und bildet zunächst eine metastabile 2×1 Rekonstruktion. Nach der in Kapitel 2.2.3 beschriebenen speziellen Wärmebehandlung wandelt sich diese in eine 7×7 Überstruktur um, die wiederum oberhalb von 1100 K reversibel in eine 1×1 -Struktur übergeht. Die Einheitszelle der Si(111) 7×7 -Überstruktur ist in der rechten Graphik in Abbildung 2.11 zu sehen. Sie stützt sich auf das DAS-Modell (“dimer-atom-stacking fault”), das 1985 von Takayanagi entwickelt wurde [TTTT85]. Die Einheitszelle enthält folgende Strukturelemente:

- Stapelfehler (“Stacking Fault”): Die Stapelfolge der Atome in der linken Untereinheit (in Abb.(2.11) grau schattiert) nimmt eine andere Reihenfolge ein, als im Gitter üblich. Das erkennt man daran, daß weniger schwarz markierte Atome in der Untereinheit zu sehen sind. Sie werden von den schwarz umrandeten verdeckt.
- “Corner Hole”: An den Ecken der Einheitszelle tritt je ein Loch auf. Der Abstand innerhalb der Zelle zum nächsten “Corner Hole” kann mittels der aus der Geometrie der Einheitszelle folgenden Gleichung $e = \frac{a}{\sqrt{2}} \cdot 7$ zu 26.88 Ångstrom berechnet werden.
- “Dimere”: Entlang der Grenzen zwischen den dreieckigen Untereinheiten bilden sich neun Dimere, das heißt, zwei aus der gleichen Lage stammende Atome bilden eine Bindung untereinander aus und verzerren damit das Gitter.
- Adatome: Es bleiben 6 Atome pro halber Einheitszelle, deren freie Bindung nicht durch ein Adatom abgesättigt wird.

Jede 7x7-Einheitszelle besteht also aus 12 Adatomen, 42 Atomen in der Restatomlage und 48 Atomen in der Lage, die den Stapelfehler enthält.

2.3.2 Atomare Auflösung auf Si(111)7x7

Bevor die atomar aufgelösten Aufnahmen beschrieben werden, wird diskutiert, in welchem Bereich des abstandsabhängigen Verlaufes der Frequenzverstimmung Δf eine atomare Auflösung zu erwarten ist und wie die Annäherung der Spitze an die Oberfläche verläuft. Die linke Skizze in Abbildung 2.12 zeigt schematisch den abstandsabhängigen Verlauf des Potentials V der Spitze bei der Annäherung an die Oberfläche.

Die Potentialkurve setzt sich aus einem repulsiven (V_{rep} :gepunktet) und attraktiven (V_{attr} :gestrichelt) Teil zusammen (siehe Kapitel 2.1.4). In der rechten Skizze sind die aus der Potentialkurve (gepunktet) resultierende Kraft ($F(z)$:gestrichelt) und der Kraftgradient ($\frac{\partial F(z)}{\partial z}$:durchgezogen) eingezeichnet. Die Skizze soll zur Orientierung den Zusammenhang der drei Kurvenverläufe verdeutlichen. Für die folgende Diskussion der Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche wird angenommen, daß der Kraftgradient entsprechend der Linearisierung (2.11) proportional zur Frequenzverstimmung ist.* In der Skizze ist die Abstandsabhängigkeit der Frequenzverstimmung in drei Bereiche aufgeteilt.

Im ersten (I) dominieren langreichweitige Van der Waals- und elektrostatische Kräfte, welche auf die Spitze eine attraktive Kraft ausüben, so daß die Frequenzverstimmung mit abnehmenden Abstand abnimmt. Eine atomare Auflösung kann in diesem Bereich nicht erzielt werden. Dies ist erst im einige Ångstrom breiten Bereich (II) möglich, da hier der Abstand so klein ist, daß die Wechselwirkung eines

*Siehe Anmerkung auf Seite 9.

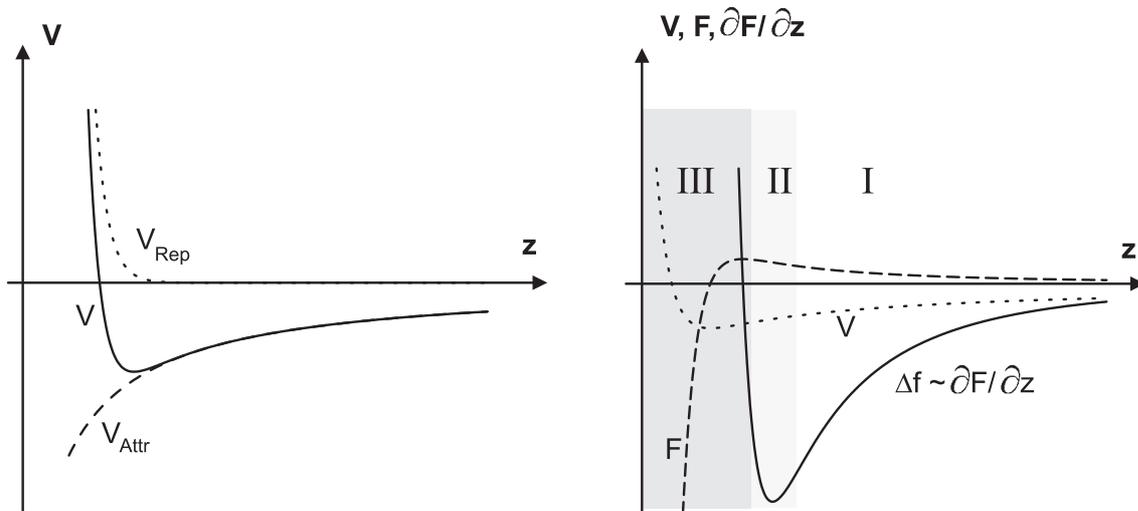


Abbildung 2.12: Die Potentialkurve $V(z)$ und die daraus resultierende Kraft($F(z)$)- und Kraftgradientenkurve ($\frac{\partial F(z)}{\partial z}$). Die linke Graphik stellt eine Potentialkurve dar, deren attraktiver (V_{attr}) und repulsiver Anteil (V_{rep}) ebenfalls eingezeichnet ist. Der Verlauf des Potentials mit denen von der Kraft und dem Kraftgradienten ist in der rechten Graphik gezeigt. Oben wird das Einsetzen des Tunnelstromes (a) im Minimum der Frequenzverstimmung (b) dargestellt.

Oberflächenatoms mit wenigen Atomen des vordersten Teiles der Spitze einen Einfluß auf die Frequenzverstimmung hat. Aufgrund des kleinen Abstandes setzt bei leitenden Materialien in diesem Bereich auch der Tunnelstrom I ein, ein Beispiel hierfür ist in [Abbildung 2.13](#) zu sehen, in der neben der Frequenzverstimmung Δf der Tunnelstrom I in Abhängigkeit des Abstandes z aufgetragen ist [[LMB+96](#)].

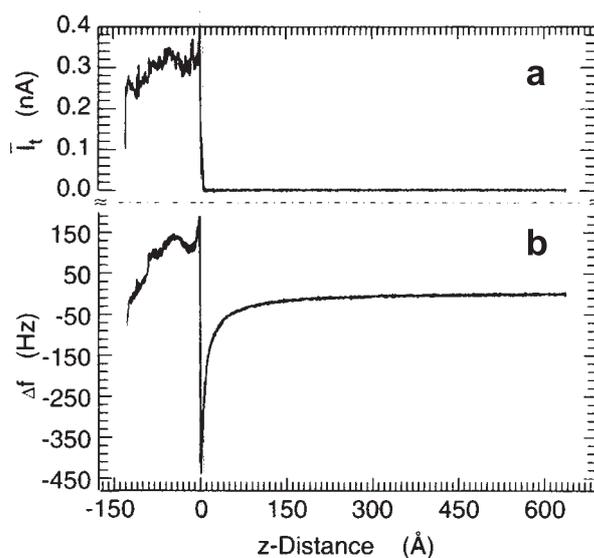


Abbildung 2.13: Das Einsetzen des Tunnelstromes (a) im Minimum des abstandsabhängigen Verlaufes der Frequenzverstimmung $\Delta f(z)$ (b). Die Messungen wurden an einer Siliziumprobe durchgeführt [[LMB+96](#)].

Der Tunnelstrom entspricht dabei einem gemittelten, der durch die Schwingung der Spitze wesentlich geringer ist, als der einer nicht schwingenden Spitze. Das Einsetzen des Tunnelstromes im unteren Umkehrpunkt gibt somit einen Hinweis auf den tatsächlichen Abstand zwischen Spitze und Oberfläche, der anders nur schwer zu bestimmen ist.

Da der Tunnelstrom gut zur Abstandsregelung zwischen Spitze und Oberfläche eingesetzt werden kann, können hier auch die Eigenschaften der Biegebalkenschwingung besser untersucht werden. Im Bereich (III) spürt die Spitze aufgrund des sehr kleinen Abstandes stark repulsive Kräfte, die sich bei kleinen Abstandsänderungen sehr stark ändern. Die Schwingungsamplitude des Biegebalkens beträgt in der Regel mehrere 10 nm, so daß in diesem Bereich relativ kleine Fehlauslenkungen der Schwingung starke Änderungen in der Frequenzverstimmung hervorrufen. Im “non-contact”-Modus reagiert der Abstandsregelkreis darauf mit großen Abstandsänderungen von bis zu mehreren 100 nm. Dies kann dazu führen, daß die Spitze die Oberfläche rammt, was ihre Schwingung aus dem Gleichgewicht bringt und ein gleichmäßiges Rastern der Oberfläche verhindert.

2.3.2.1 Aufnahmen im Tunnel-Regelmodus

Zur Vorbereitung der Abbildung mit atomarer Auflösung wird bei angeschalteter Biegebalkenschwingung der Abstand zur Silizium-Oberfläche zunächst über den Tunnelstrom geregelt.

Damit eine sichere Annäherung der Spitze an die Oberfläche stattfindet, erfolgt die Annäherung, ohne die Oberfläche zu rastern, zunächst im “non-contact”-Regelmodus. Große Frequenzverstimmungen Δf um -5 Hz bringen die Spitze anfangs in einen Abstand von einigen zehn Nanometer von der Oberfläche. Danach muß man einige Minuten warten, bis die Drift des z-Piezos vernachlässigbar ist. Dann erfolgt die Annäherung durch Verkleinern der vorgegebenen Frequenzverstimmung, bis die Abstandsänderungen nicht größer als ~ 1 nm sind. Anschließend wird in den Tunnel-Modus gewechselt, wobei die Tunnelspannung groß und der Tunnelstrom klein gewählt wird, um den Abstand noch relativ groß zu halten (Höhere Tunnelspannungen und kleinere Tunnelströme haben einen größeren Abstand zur Folge). Danach wird das Rastern aktiviert. Der Tunnelstrom und die Tunnelspannung werden dann während des Rasterns solange verändert, bis sich ein Bild mit optimaler Auflösung und optimalen Kontrast einstellt. Der Tunnelstrom darf dabei nicht größer als etwa 0.05 nA betragen, da sonst die Spitze die Oberfläche berühren würde.

Für solcherart vorbereitete Messungen an Si(111)7x7 erweist sich die Tunnelstromregelung als hinreichend stabil, selbst an Stufen reißt die Schwingung der Spitze nicht ab. In dem $15 \times 15 \text{ nm}^2$ großem Ausschnitt aus Abbildung 2.14 ist die 7x7-Überstruktur sowohl in der Höhenaufnahme (oben) als auch in der Aufnahme, welche die Frequenzverstimmung darstellt (unten), deutlich zu erkennen.

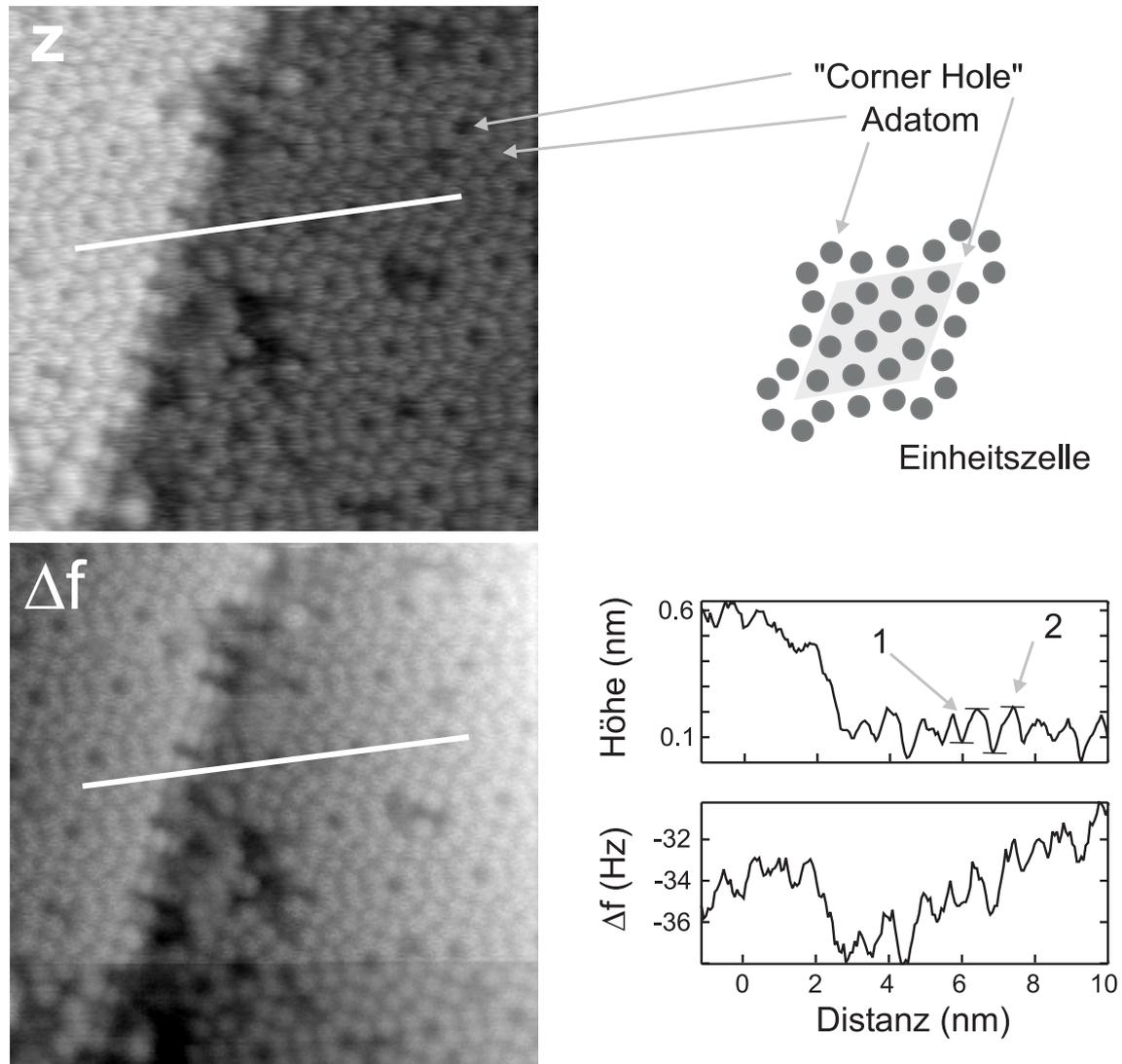


Abbildung 2.14: Die Si(111)7x7-Überstruktur, aufgenommen im Tunnel-Regelmodus mit schwingendem Biegebalken. Der Tunnelstrom maß $I = 0.03 \text{ nA}$, die Tunnelspannung und die Amplitude der Schwingung $U = 2.4 \text{ V}$ bzw. 170 nm . Oben ist die Höhenaufnahme, unten die Aufnahme der Frequenzverstimmung sichtbar. Die Höhenskalen betragen 0.96 nm bzw. -26.6 Hz bis -43.7 Hz (von weiß nach schwarz). Schnitte entlang der eingezeichneten Linien an einer gleichen Stelle sind rechts wiedergegeben.

Die Einheitszelle ist in der rechten mittleren Graphik der Abbildung 2.14 grau unterlegt. Die Adatome sitzen in beiden Aufnahmen an der gleichen Stelle und sind einzeln aufgelöst. Man erkennt in beiden Aufnahmen in übereinstimmender Weise deutlich die unterschiedlichen Vertiefungen zwischen zwei Adatomen und zwischen einem "Corner Hole" und einem Adatom, so, wie man es von normalen

Rastertunnel-Aufnahmen erwartet. Der Höhenunterschied zwischen Adatomen und “Corner Holes” stimmt mit Werten von Binnig und Mitarbeitern [BRGW83] überein, er beträgt 2 \AA , der Höhenunterschied zwischen zwei Adatomen 1 \AA . Ebenso schön sichtbar ist der Verlauf einer von links unten nach rechts oben durch “Corner Holes” verlaufende Stufe.

Auffällig sind auch die Defekte in der 7×7 -Überstruktur, die Leerstellen in der Gitterstruktur der Oberfläche repräsentieren. Alle Defekte sitzen in beiden Aufnahmen an den gleichen Stellen. Anhand der sehr guten Übereinstimmung zwischen der Topographieaufnahme und der der Frequenzverstimmung war zu erwarten, daß auch im “non-contact”-Regelmodus atomare Auflösung möglich sein sollte. Daß dies tatsächlich möglich ist wird im nächsten Unterkapitel 2.3.2.2 gezeigt.

Hier stellt sich die Frage, warum ein Kontrast in der Frequenzverstimmung Δf zu sehen ist, obwohl der Abstand aufgrund des konstanten Tunnelstromes korrigiert wird. Das Rastern der Oberfläche bei konstantem Tunnelstrom bildet Konturen der lokalen Zustandsdichte ab, die offenbar nicht mit den Konturen der Frequenzverstimmung übereinstimmen. Der Unterschied in der Frequenzverstimmung Δf zwischen einem Adatom und dem Zwischenraum zum nächsten Adatom beträgt 1 Hz (1), der zwischen einem Adatom und einem “Corner Hole” $2\text{-}3 \text{ Hz}$ (2).

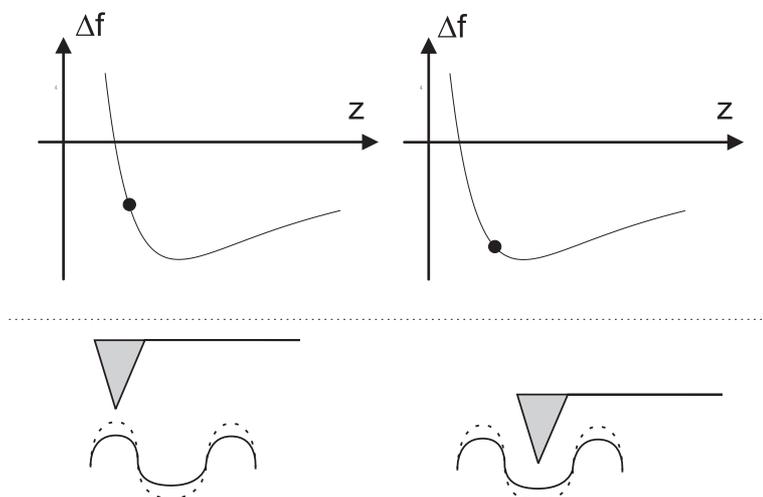


Abbildung 2.15: Verdeutlichung des Kontrastes in der Frequenzverstimmung im Tunnel-Modus. Die durchgezogene Linie entspricht einer konstanten Zustandsdichte, die gestrichelte einer konstanten Frequenzverstimmung.

Über den Adatomen ist die Frequenzverstimmung größer, über den “Corner Holes” kleiner, was anhand Abbildung 2.15 erklärt werden kann. In der linken Darstellung liegt der Arbeitspunkt der Frequenzverstimmung auf der linken Seite des Minimums ihres abstandsabhängigen Verlaufes. Der aktuelle Wert der Frequenzverstimmung befindet sich weiter links neben dem Minimum auf einem höheren Wert, wenn sich die Spitze über einem Atom befindet, dagegen auf einem kleineren, wenn die Spitze

über einer Vertiefung steht. Dieses Verhalten kehrt sich um, sobald der Abstand der Spitze zur Oberfläche größer wird, so daß der Arbeitspunkt der Frequenzverstimmung sich rechts neben dem Minimum aufhält. Der Kontrast in der unteren Aufnahme von Abbildung 2.15 sollte sich dann umkehren. Es hat sich jedoch gezeigt, daß dann aufgrund des größeren Abstandes die atomare Auflösung verloren geht und kein Tunnelstrom mehr fließt.

Eine Besonderheit ist die Abnahme der Frequenzverstimmung am Fuße der Stufe um ~ 5 Hz. Abbildung 2.16 läßt vermuten, daß dies auf einer Vergrößerung der Kapazität durch eine von der Stufenkante hervorgerufenen Flächenvergrößerung beruht. Die Frequenzverstimmung nimmt dabei aufgrund der größer gewordenen attraktiven Kraft zu. Der Effekt verliert seine Wirkung mit zunehmenden lateralen Abstand von der Stufe.



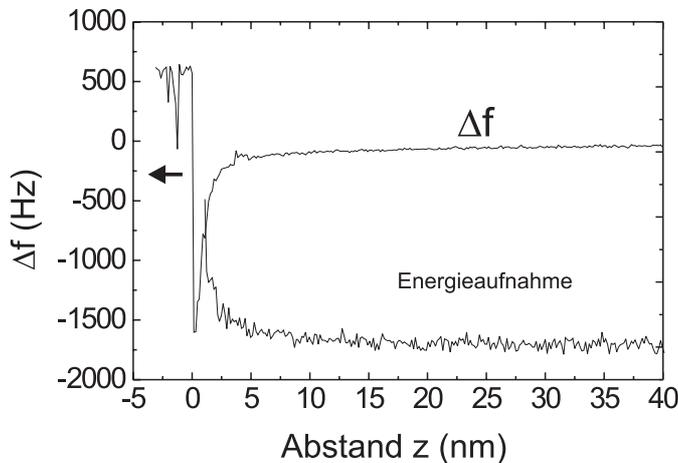
Abbildung 2.16:

Der Kapazitätseffekt an einer Stufe. Dargestellt sind die zwei verschiedenen Positionen der Spitze: auf der Stufe (links) und vor der Stufe (rechts). Vor der Stufe ist die Fläche des von der Oberfläche und der Spitze gebildeten Kondensators größer, folglich ist auch die auf die Spitze wirkende kapazitive Kraft größer. Die Folge ist eine Zunahme der Frequenzverstimmung.

2.3.2.2 Aufnahmen im “non-contact”-Regelmodus

Nachdem sich gezeigt hatte, daß die Frequenzverstimmung auf Topographieänderungen atomarer Dimensionen empfindlich ist, war es naheliegend auch Messungen im “non-contact”-Regelmodus durchzuführen. Dabei wurde mit den Parametern gemessen, die für die optimalen Aufnahmen im Tunnel-Modus ermittelt wurden. Die Annäherung der Spitze an die Probe wurde durch den einsetzenden Tunnelstrom kontrolliert. Sie konnte jedoch auch über die Messung der Energie erfolgen, die zur Aufrechterhaltung der Amplitude des schwingenden Biegebalkens benötigt wurde. Abbildung 2.17 zeigt ihren abstandsabhängigen Verlauf zusammen mit dem der Frequenzverstimmung.

Mit abnehmenden Abstand muß mehr Energie zur Aufrechterhaltung der Schwingung aufgebracht werden, die Energieaufnahme steigt bei sehr kleinen Abständen zur Oberfläche stark an. Der schwingende Biegebalken kann als harmonischer Oszillator angesehen werden, dessen Schwingung mit kleiner werdendem Abstand zunehmend gedämpft wird. Die der Schwingung verlorengewangene Energie wird wahrscheinlich in eine oszillierende Oberflächendeformation umgewandelt und über Phononen im Kristall dissipiert. Das starke Ansteigen des Dämpfungssignales kann während der Messung auf einem Oszilloskop beobachtet werden und einen Hinweis

**Abbildung 2.17:**

Die Abstandsabhängigkeit der Energiezunahme. Mitenthalten ist die Frequenzverstimmung. Der Nullpunkt wurde dort gesetzt, wo die Schwingung des Biegebalkens zusammenbrach.

auf den geringen Abstand der Spitze zur Oberfläche. Dieses Kontrollverfahren wurde bei der Erstellung aller atomar aufgelösten Aufnahmen im “non-contact”-Modus angewandt.

Abbildung (2.18) zeigt Aufnahmen eines Bereiches auf der Si(111)7x7-Oberfläche, die sowohl im Tunnel-Regelmodus als auch im “non-contact”-Regelmodus aufgenommen wurden. Die im Tunnel-Regelmodus gewonnene Höhenaufnahme befindet sich links oben, die parallel dazu gemessene Frequenzverstimmung links unten. Der konstante Tunnelstrom und die Tunnelspannung lagen bei 0.03 nA bzw. 2.7 V. Die Skalen der Aufnahmen betragen 4 Ångstrom in der Höhenaufnahme und -26.6 Hz bis -37.4 Hz (von weiß nach schwarz) in der Frequenzverstimmung. Wie oben beschrieben, ist die Frequenzverstimmung über den Atomen größer als über den Fehlstellen (links unten). Nachfolgend wurde die rechte obere Aufnahme im “non-contact”-Regelmodus bei einer Frequenzverstimmung von -28 Hz gewonnen, bei der die Annäherung der Spitze an die Oberfläche mit Hilfe der Energiezunahme geschah. Die Aufnahme zeigt ebenfalls in einer Höhendarstellung die Si(111)7x7-Oberfläche, in der jedoch die Atome dunkel und Vertiefungen hell erscheinen. Die gleichen Strukturen präsentiert auch die parallel aufgenommenen Tunnelaufnahme (unten mittig), bei der der Kontrast nachträglich reduziert wurde, um alle Einzelheiten deutlich werden zu lassen. Die Skalen messen in der Höhenaufnahme 0.8 nm und in der Tunnelaufnahme 0.237 nA. Die Schwingungsamplitude war bei allen Aufnahmen 170 nm groß.

Werden alle Aufnahmen verglichen, so zeigen sie Ausschnitte ein und desselben Gebietes auf der Oberfläche. Die im Tunnel-Regelmodus gewonnenen Aufnahmen sind jedoch gegenüber denen im “non-contact”-Regelmodus erstellten etwas verschoben. Das lag an dem Wechsel des Tunnel-Regelmodus in den “non-contact”-Regelmodus, bei dem die Drift des Scanners die Verschiebung hervorgerufen hat. Als Beweis für die gleiche Position auf der Oberfläche ist in den zwei Höhenaufnahmen

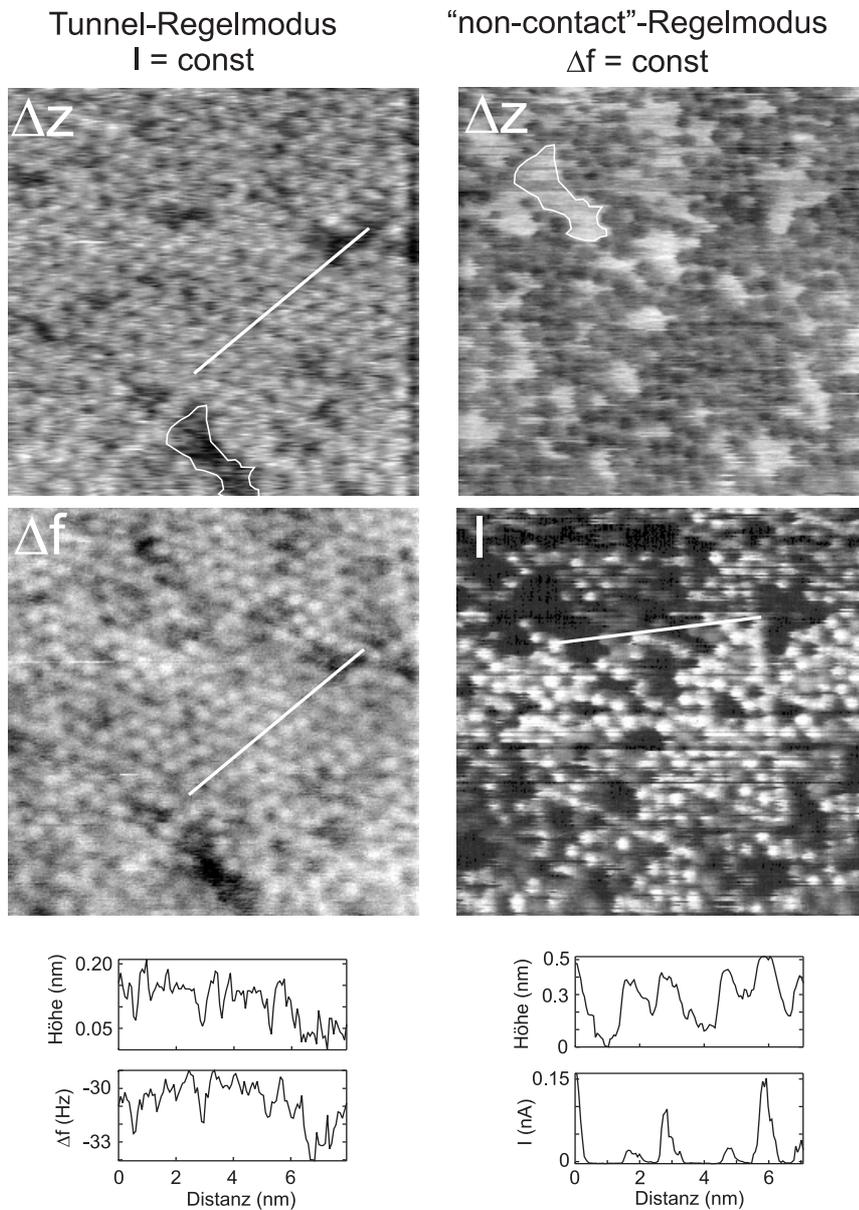


Abbildung 2.18: Aufnahmen der Si(111) 7×7 -Überstruktur im Tunnel- und “non-contact”-Regelmodus (links und rechts).

ein kleines Gebiet weiß umrandet, in dem Adatome fehlen. Die übereinstimmenden Strukturen stellen die Fähigkeit des “non-contact”-Modus, atomar aufgelöste Aufnahmen zu erzielen, somit voll unter Beweis.

Im folgenden wird erklärt, warum die Höhendarstellung im “non-contact”-Regelmodus invertiert ist (rechte obere Aufnahme) und wie es zu dem

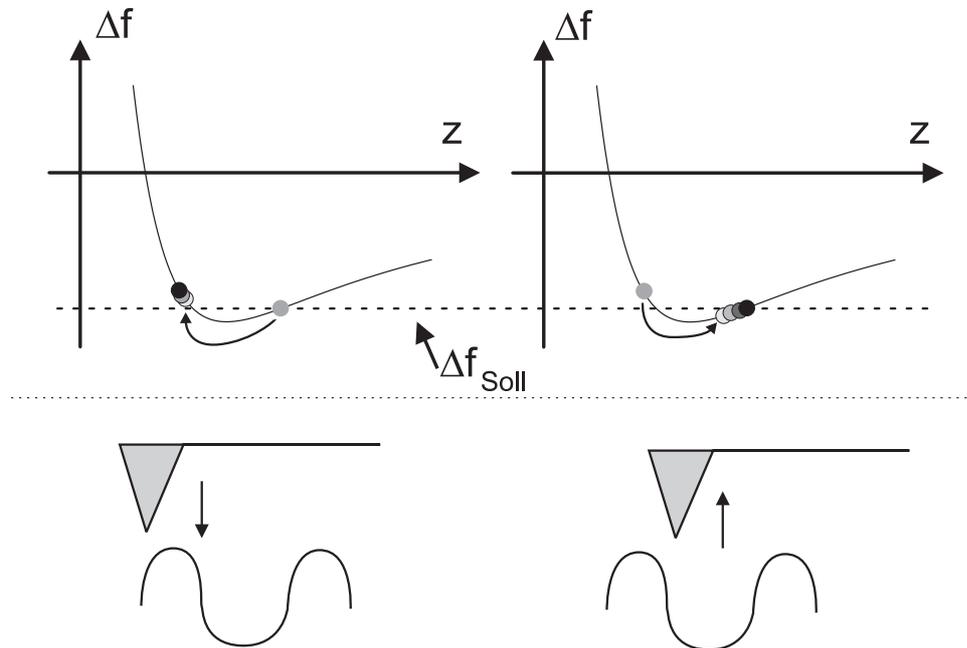


Abbildung 2.19: Erklärung zur Höheninvertierung im “non-contact”-Modus. Der graue Punkt symbolisiert, wo vorher geregelt wurde, der schwarze ist der neue Regelungspunkt. Die gestrichelte Linie soll die Vorgabe für die Frequenzverstimmung darstellen.

unterschiedlichen Kontrastverhalten kommt. Die Invertierung läßt sich anhand Abbildung 2.19 erklären. In ihr ist der abstandsabhängige Verlauf der Frequenzverstimmung Δf im Bereich des Minimums zu sehen. Der Sollwert der Frequenzverstimmung Δf möge sich kurz vor dem Minimum auf der rechten Seite befinden, wobei der Regelkreis immer versucht, Δf konstant zu halten. Dabei reduziert er den Abstand z , wenn die Frequenzverstimmung größer als der Sollwert Δf_{Soll} ist bzw. vergrößert ihn, wenn die Frequenzverstimmung Δf kleiner ist. Bewegt sich die Spitze auf ein Ion zu, so springt der augenblickliche Wert der Frequenzverstimmung aufgrund des geringen Abstandes der Spitze zum Ion auf die linke Seite auf einen größeren Wert (linke Graphik). Der Regelkreis ist träge eingestellt und kann dabei dem schnellen Sprung der Frequenzverstimmung nicht folgen, er regelt träge nach und reduziert die Entfernung zur Oberfläche, da die Frequenzverstimmung größer als der Sollwert ist (dunkle Stelle). Aufgrund der Trägheit des Regelkreises kommt es aber nicht zu einem Kontakt der Spitze mit der Oberfläche. Die folgende Vertiefung verhindert den Kontakt der Spitze mit der Oberfläche, da die Frequenzverstimmung auf die rechte Seite des Minimums verglichen mit dem Sollwert auf einen kleineren Wert springt. Der Regelkreis vergrößert den Abstand und regelt auf den Sollwert (helle Stelle). Die Spitze ist von der Oberfläche weiter weg. Folglich findet eine Invertierung in der Höhendarstellung statt. Wird der Abstand der Spitze so vergrößert, daß nur nach einer Frequenzverstimmung auf der rechten Seite des Minimums geregelt wird,

müßte das Verhalten wechseln. Es hat sich jedoch gezeigt, daß dann eine Aufnahme mit atomarer Auflösung nicht mehr möglich ist.

Die Abstandsregelung kann eigentlich aus technischen Gründen nur auf der rechten Seite des Minimums regeln, ein Regeln auf der linken Seite würde die Spitze sofort in die Probe rammen. Die Abstandsregelung ist aber so träge eingestellt, daß ein Rammen in die Oberfläche nicht stattfindet. Hinzu kommt die Tatsache, daß in dem Minimum kleine Abstandsänderungen kleine Änderungen in der Frequenzverstimmung zur Folge haben, der Regelkreis reagiert dementsprechend unempfindlich.

Das "invertierte Abstandsverhalten", daß also die Spitze einen kleineren Abstand zur Oberfläche hat, wenn sie sich über einem Atom befindet, und einen größeren bei Vertiefungen, drückt sich noch durch andere Merkmale aus: Es findet eine Streckung der Höhen statt, die zu einer Überhöhung im Kontrast der Aufnahme führt. Das erkennt man im Kontrast und im Höhenprofil der "non-contact"-Aufnahme, daß im Mittel 4 Ångstrom beträgt, das der tunnelgeregelten Aufnahme mißt dagegen ~ 1.5 Å. Diese Distanz von 4 Ångstrom entspricht in etwa der Breite des Minimums und zeigt, daß die mittlere Frequenzverstimmung sich im Minimum aufhält. Sie befindet sich nicht auf dem stark abfallenden Ast links neben dem Minimum, wie es in der Abbildung 2.19 der Übersicht halber stark übertrieben dargestellt ist.

Diese starke invertierte Abstandsregelung führt auch zu einem großen Kontrast in der Tunnelstromaufnahme. An den Positionen der Adatome nimmt der Tunnelstrom hohe Werte (0.15 nA) an, die Spitze hat einen geringen Abstand zur Oberfläche, bei Vertiefungen dagegen nur sehr kleine (~ 0.03 nA), die Spitze ist weiter weg. Man erkennt dadurch in der Aufnahme sehr deutlich die Grenzen der Einheitszellen, sie werden durch lange gerade Linien umrandet, der Grund ist unklar. Bei den Leerstellen der 7×7 -Überstruktur macht sich das Verhalten ebenfalls bemerkbar: In der tunnelgeregelten Höhenaufnahme erkennt man bei den Leerstellen, die ein zusammenhängendes Loch bilden, schwache Strukturen, die bei der "non-contact"-Aufnahme dagegen nicht zu sehen ist, da die Spitze über einer Vertiefung den Abstand vergrößert.

Aufgrund des relativ engen, nur wenige Ångstrom breiten Minimums in dem abstandsabhängigen Verlauf der Frequenzverstimmung sind hohe Anforderungen an den Abstandsregelkreis gestellt, um die Biegebalkenschwingung nicht aus dem Gleichgewicht zu bringen. Trifft die Spitze während des Rasterns zum Beispiel auf eine Erhebung, so daß der Abstand plötzlich drastisch verkleinert wird, schafft die Regelung eine darauffolgende Korrektur im Abstand nicht. Die Folge ist, daß die Frequenzverstimmung auf der rechten Seite des Minimums größere Werte annimmt, als die der vorgegebenen Frequenzverstimmung. Der Regelkreis reagiert dann mit einer Verringerung des Abstandes, was dann ein Rammen der Spitze in die Oberfläche zur Folge hat. Es ist daher äußerst schwierig, im "non-contact"-Regelmodus Stufen auf Oberflächen mit atomarer Auflösung abzubilden.

Da die Probe nie exakt senkrecht zur Spitze ausgerichtet ist, treten beim Rastern auf Bereichen größer 15×15 nm² große Höhenunterschiede auf, die eine geregelte

Abbildung meist unmöglich machen. Eine bessere Stabilisierung des Rasterns schafft meistens eine Ausrichtung der Rasterrichtung parallel zur Oberfläche und ein langsames Rastern. Sehr schwierig sind daher auch Änderungen der Rasterposition auf der Oberfläche, ein Zurückziehen der Spitze vor einer Positionsänderung ist unerlässlich.

2.3.3 Atomare Auflösung auf Graphit

Hochorientierter, pyrolytischer Graphit gehört zu den Materialien, auf denen man an Luft relativ einfach atomare Auflösung im Rastertunnelmodus erreichen kann. Er wird aus diesem Grunde im physikalischen Fortgeschrittenenpraktikum der FU-Berlin als Probe für Rastertunnelaufnahmen verwendet.

Die Graphit-Oberfläche wird an Luft durch Abziehen eines auf dem Graphit angebrückten Klebestreifens präpariert. Es bilden sich frische Oberflächen, die mehrere Tage sauber bleiben [PQ86]. Die Spitze wird durch Reißen eines Pt80/Ir20-Drahtes mit zwei Zangen erstellt. Mit der einen Zange wird der Draht gehalten, mit der anderen zieht man an ihm in einem spitzen Winkel zur Drahtlänge, bis der Draht auseinanderreißt.

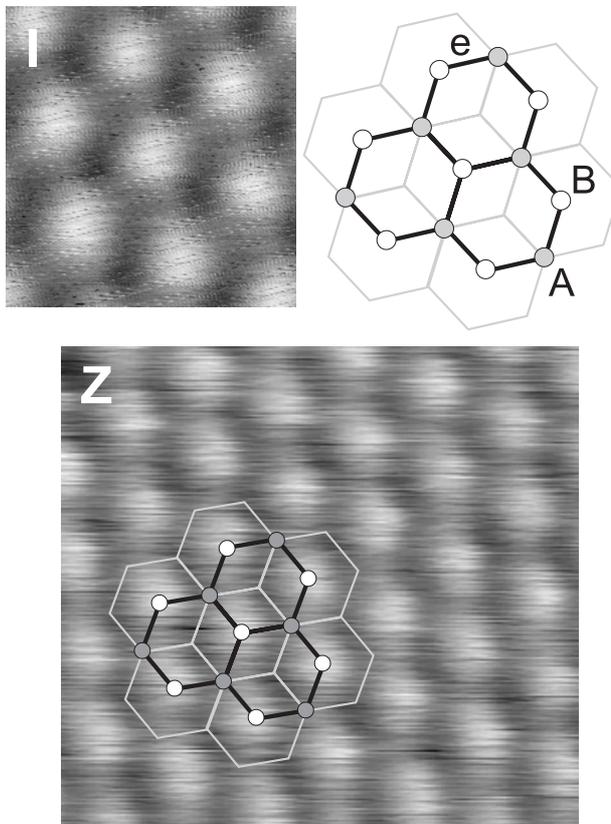


Abbildung 2.20:

Die Graphitoberfläche in atomarer Auflösung. In der oberen Aufnahme, die bei einer Tunnelspannung von $U = -0.002\text{ V}$ und einem vorgegebenen Tunnelstrom von $I = 0.2\text{ nA}$ gewonnen wurde, ist der Tunnelstrom abgebildet. Die Abstandskorrektur war sehr langsam, so daß Variationen im Tunnelstrom sichtbar wurden. Sie reichen von $0.013\text{--}0.134\text{ nA}$. Die untere Aufnahme zeigt die Graphitoberfläche in einer Höhendarstellung. Sie wurde mit den Werten $I = 0.2\text{ nA}$ und $U = 0.005\text{ V}$ gewonnen. Die zwei Skizzen, die den Maßstab der Aufnahmen besitzen, verdeutlichen die im Text besprochene Oberfläche, schwarz ausgefüllte Kreise geben dabei die Positionen der hellen Erhebungen in den Aufnahmen an. Die zwei Aufnahmen wurden nachträglich entzerrt.

Abbildung 2.20 zeigt Aufnahmen der Graphitoberfläche in atomarer Auflösung, die mit einer solcherart präparierten Spitze und Probe gewonnen wurde. In der Abbildung ist zur Orientierung eine Skizze der hexagonalen Oberfläche Graphit's dargestellt. Sie zeigt die versetzte ABA-Stapelfolge, die zu zwei elektronisch verschiedenen Atomplätzen (A und B) innerhalb der Oberflächeneinheitszelle führt. Unter den A-Atomen liegt ein Atom der darunterliegenden Schicht (gestrichelt), die B-Atome befinden sich dagegen über den Lochpositionen. Durch die Wechselwirkung der A-Atomorbitale mit denen der darunterliegenden Nachbaratomen bildet sich eine chemische Bindung, die zu einer geringeren Ladungsdichte oberhalb der A-Atome als bei den B-Atomen führt. Infolgedessen erscheinen die B-Atome in den Rastertunnel-Aufnahmen höher als die A-Atome, sie bilden eine "elektronische" trigonale Überstruktur mit dem Abstand $e = 2.46$ Ångstrom. Bei genauer Betrachtung sind in der oberen Aufnahme die A-Atome gerade noch erkennbar, wohingegen sie in der unteren Aufnahme nicht zu sehen sind. Die Position der A-Atome in der unteren Aufnahme wurde willkürlich gewählt. Der Höhenunterschied zwischen A- und B-Atomen in der unteren Aufnahme beträgt 0.4 Ångstrom, der von B-Atomen und den Lochpositionen 0.8 Ångstrom. Er variiert in Abhängigkeit des Abstandes zwischen Spitze und Probenoberfläche, was von zusätzlichen, abstoßenden Kräften herrührt, die mit abnehmendem Abstand größer werden [Fuc89].

2.3.4 Kalibrierung des Scanners

Der Scanner wurde anhand von Graphit-Messungen vor den Versuchen zur atomaren Auflösung auf seine Funktionsweise an Luft überprüft. Mit Hilfe der Aufnahmen der Si(111)7x7-Überstruktur für die Messungen an CaF₂ (Kapitel 5) erfolgte die Kalibrierung des Scanners. Dabei wurden alle Aufnahmen mit Hilfe der Kraftmikroskop-Software entzerrt, so daß gleiche Abstände auf der Oberfläche auch in den Aufnahmen auftraten. Anschließend konnten die Abstände der Atome untereinander mit denen aus Kapitel 2.3.1 verglichen werden. Die Kalibrierung ergab, daß die Voreinstellungen des Scanners in x- und y-Richtung um einen Faktor 1.1(1) zu klein sind.

3. “Kelvin Probe”-Kraftmikroskopie

Die “Kelvin Probe”-Kraftmikroskopie, kurz KP-Mikroskopie, wurde in dieser Arbeitsgruppe erstmals an elektronenbestrahlten CaF_2 -Oberflächen verwendet, um mit ihrer Hilfe eine Aussage über den chemischen Unterschied zwischen Kalziumkolloiden und der reinen CaF_2 -Oberfläche treffen zu können [Ben97].

Ausgangspunkt der hier vorgestellten “Kelvin Probe”-Messungen war unter anderem die Messung, die in Abbildung 3.1 zu sehen ist: Die obere Aufnahme

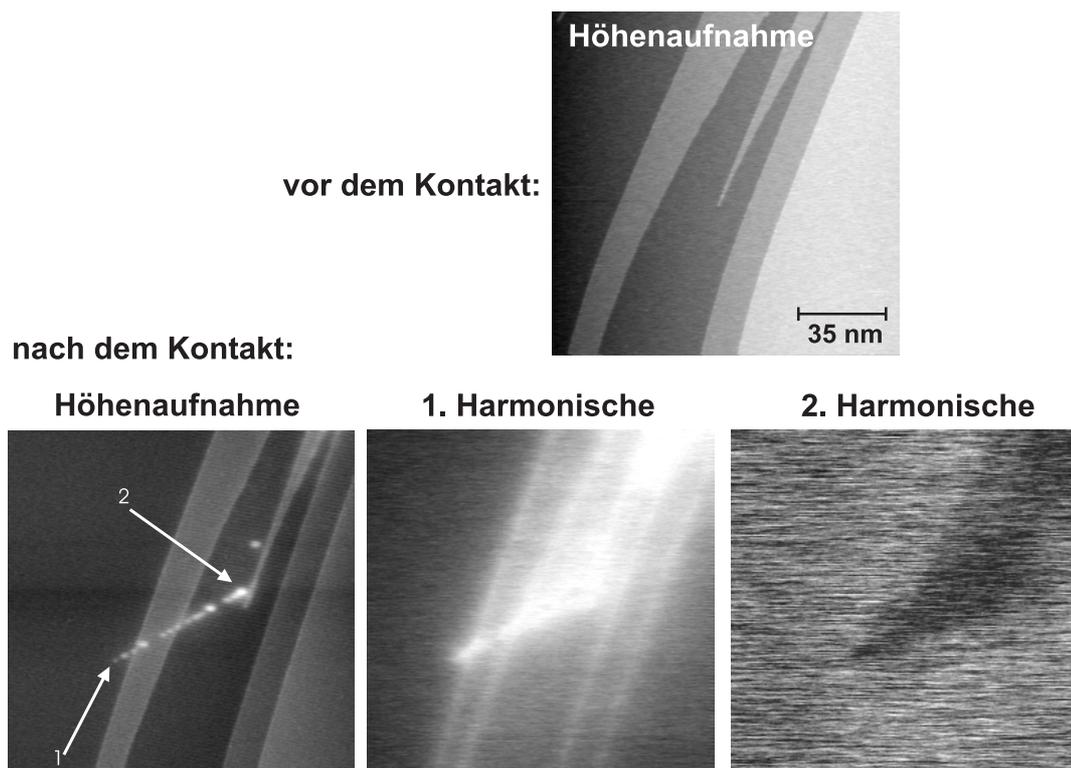


Abbildung 3.1: KP-Aufnahmen einer BaF_2 -Oberfläche. Die Höhenskala beträgt für die obere linke 2.3 nm, für die untere rechte 2.8 nm. Die maximalen Amplituden der ersten und zweiten Harmonischen entsprechen in der Grauwertdarstellung Frequenzen von 5.8 Hz und 0.75 Hz. Die angelegte Wechselspannung hatte eine Frequenz von $f_{\text{An}} = 133$ Hz und eine Amplitude U_{AC} von 1 V. Es wurde ein $800 \times 800 \text{ nm}^2$ großer Ausschnitt der Oberfläche abgebildet.

zeigt typische Stufen auf einer BaF₂-Oberfläche, bei der die auf die Spitze wirkende elektrostatische Kraft mittels der Gegenspannung U_{DC} von -9.7V minimiert worden war. In der nachfolgenden, hier nicht gezeigten zweiten Aufnahme wurde das Rastern an der ersten markierten Rasterposition (1) eingestellt und die Spitze an der zweiten markierten Stelle (2) mit der Oberfläche in Kontakt gebracht. Danach wurde das Rastern ab der ersten Position (1) fortgesetzt. Die Positionen sind in der linken unteren Höhenaufnahme zu sehen, die danach gewonnen wurde. Während dieser Höhenaufnahme wurde die Spannung $U_{DC} + U_{AC} \sin(\omega_{An} t)$ (siehe Kapitel 2.1.5.1) angelegt und die erste, sowie zweite Harmonische $\Delta f_{1.H}^{\sim}$ und $\Delta f_{2.H}^{\sim}$ aufgenommen. Die Messungen sind unten mittig und unten rechts zu sehen. In der Höhenaufnahme erkennt man die gleichen Strukturen, wie in der Aufnahme von $\Delta f_{1.H}^{\sim}$, die Strukturen von $\Delta f_{2.H}^{\sim}$ stimmen dagegen nur teilweise überein. Auffallend ist auch der Kontrast in $\Delta f_{1.H}^{\sim}$ an den Kanten von Stufen und an der durch (1) und (2) gehenden Reihe von hellen Punkten. In der zweiten Harmonischen $\Delta f_{2.H}^{\sim}$ ist hingegen nur ein schwacher Kontrast zu beobachten.

In diesem Kapitel kann anhand eines Modelles erklärt werden, daß die Spitze nach dem Kontakt auf dem Weg von Position (2) nach Position (1) Ladungen verloren hat, die zu dem Kontrast in der ersten Harmonischen führten. Diese Ladungen üben eine elektrostatische Kraft auf die Spitze aus und beeinflussen die Abbildung stark.

Um zu erfahren, welche physikalischen Informationen aus der ersten und zweiten Harmonischen, $\Delta f_{1.H}^{\sim}$ und $\Delta f_{2.H}^{\sim}$, und ihren Phasen, $\phi_{1.H}^{\Delta f}$ und $\phi_{2.H}^{\Delta f}$, entnommen werden können und wie ihre Aufnahmen von der Gleichspannung U_{DC} und von dem Abstand Spitze-Oberfläche z beeinflusst werden, werden in diesem Kapitel zuerst systematische Messungen zur “Kelvin Probe”-Methodik vorgestellt. Alle Messungen zeigen dabei, daß es einen Unterschied macht, ob mit abgestelltem oder angestelltem Δf -Regelkreis, also bei konstanter Frequenzverstimmung Δf , gemessen wird. Entsprechend der zwei Regelungsmodi werden die Ergebnisse in zwei aufeinanderfolgenden Kapiteln diskutiert (Kapitel 3.1.1 und 3.1.2). Danach werden Ergebnisse von Δf -geregelten Rasteraufnahmen vorgestellt, die auf den Kristallen SrF₂ und BaF₂ gewonnen wurden (Kapitel 3.2). Dort wird der Einfluß der elektrostatischen Kraft auf die Qualität der Höhenaufnahmen diskutiert.

3.1 Messungen zur KP-Methodik

3.1.1 Abgeschalteter Δf -Regelkreis

Die Messungen, die den abstandsabhängigen Verlauf der Frequenzverstimmung Δf , der ersten und der zweiten Harmonischen ($\Delta f_{1.H}^{\sim}$ bzw. $\Delta f_{2.H}^{\sim}$) bei abgestellter Δf -Regelung darstellen, werden auf folgende Art und Weise gewonnen: Zunächst wird bei angestellter Δf -Regelung die Spitze der Oberfläche angenähert, wobei

die Frequenzverstimmung Werte um ~ 3 Hz annimmt. Eine von $-U_0$ verschiedene Spannung U_{DC} wird an die Probe und Spitze gelegt, um ein Signal in $\Delta f_{1,H}^{\sim}$ zu erhalten. Nachdem die Δf -Regelung abgeschaltet ist, wird der Abstand der Spitze zur Oberfläche so lange durch den z-Piezo gleichmäßig verkleinert, bis die Schwingung der Spitze aufgrund des Kontaktes zur Oberfläche abbricht.

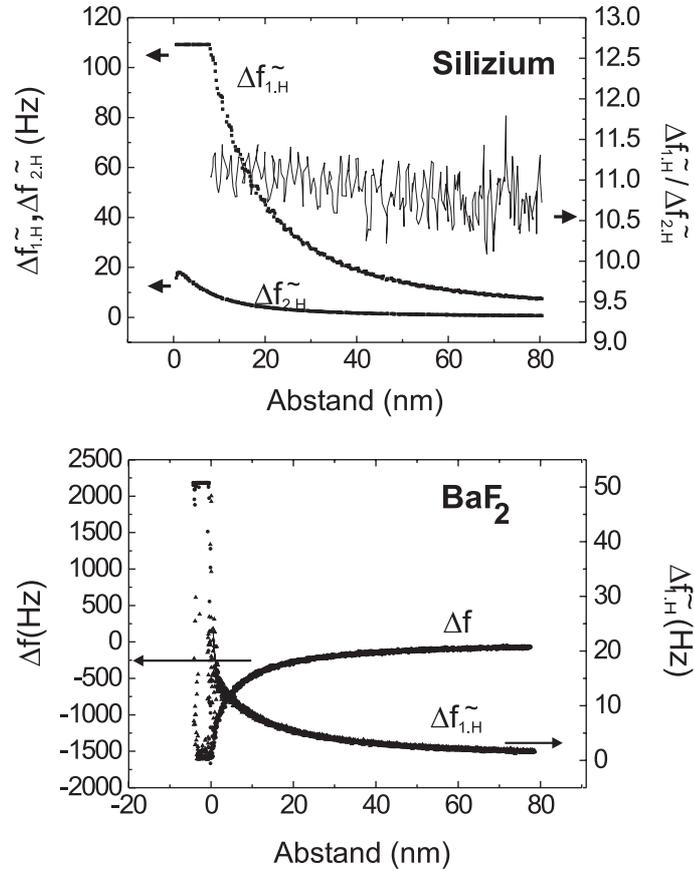


Abbildung 3.2: Abstandsabhängiger Verlauf der ersten und zweiten Harmonischen, $\Delta f_{1,H}^{\sim}$ und $\Delta f_{2,H}^{\sim}$, und der Frequenzverstimmung Δf auf BaF₂ und Silizium. Das Sättigen der ersten Harmonischen $\Delta f_{1,H}^{\sim}$ bei Silizium wurde durch den Lock In bedingt. Die Frequenz f_{An} betrug 133 Hz, die Amplitude U_{AC} bei Silizium 0.1 V, bei BaF₂ 0.25 V.

Abbildung 3.2 zeigt Messungen, die an Silizium und BaF₂ gewonnen wurden und den abstandsabhängigen Verlauf von Δf , $\Delta f_{1,H}^{\sim}$ und $\Delta f_{2,H}^{\sim}$ darstellen. In der oberen Graphik erkennt man, daß $\Delta f_{1,H}^{\sim}$ und $\Delta f_{2,H}^{\sim}$ mit abnehmenden Abstand zunehmen, was auch bei $\Delta f_{1,H}^{\sim}$ bei BaF₂ der Fall ist. Wird $\Delta f_{1,H}^{\sim}$ durch $\Delta f_{2,H}^{\sim}$ dividiert, so

erkennt man in der oberen Graphik einen nahezu konstanten Verlauf dieses Verhältnisses. Die sehr schwache Zunahme mit abnehmendem Abstand hängt vielleicht mit Ladungen zusammen, die bei Annäherung der Spitze an die Oberfläche zusätzlich beeinflusst werden. Das Verhältnis $\frac{\Delta f_{1,H}^{\sim}}{\Delta f_{2,H}^{\sim}}$ stimmt mit der Erwartung aus den Gleichungen (2.24) und (2.25) überein, die für das Verhältnis der Amplituden einen abstandsabhängigen Wert von $\frac{4(U_{DC}+U_0)}{U_{AC}}$ vorhersagen. Der abstandsabhängige Verlauf von $\Delta f_{1,H}^{\sim}$ und $\Delta f_{2,H}^{\sim}$ wird daher nur durch den geometrischen Faktor $\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$ bestimmt.

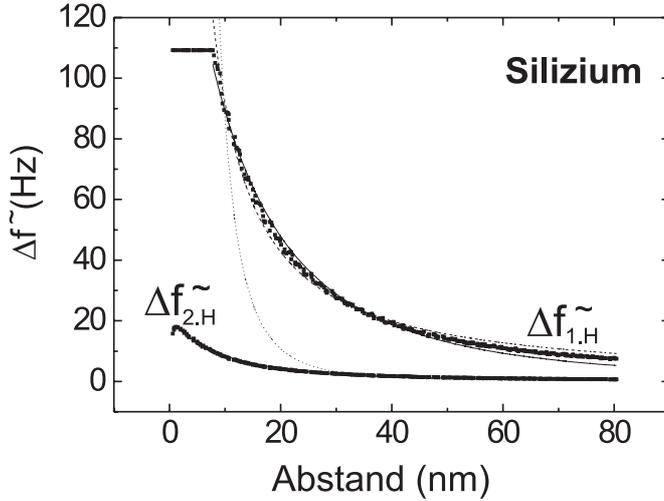
Um Aussagen über den geometrischen Faktor $\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$ und damit der Geometrie des von der Spitze und der Oberfläche gebildeten Kondensators zu erhalten, wurden die experimentellen Daten theoretischen Modellen angepaßt. Dabei wurde die in Kapitel 2.1.5.1 vorgestellte Gleichung (2.29) verwendet, welche die Spitze als eine Kugel oberhalb einer Ebene modelliert. Zum Vergleich wurde ein Potenzgesetz und das Modell des Plattenkondensators hinzugenommen. Die Gleichungen aller drei Modelle für den geometrischen Faktor werden der Übersicht halber nochmal aufgelistet:

$$\text{Plattenkondensator: } \frac{\partial^2 C_{Pl}}{\partial z^2} = \frac{c}{z^3} \quad (3.1)$$

$$\begin{aligned} \text{Kugel-Ebene} \quad : \quad \frac{\partial^2 C_{KE}}{\partial z^2} = & cR \left(\frac{8R}{(2R+2z)^3} \right. \\ & + \frac{2R^2(8R+8z)^2}{(4(R+z)^2 - R^2)^3} \\ & \left. - \frac{8R^2}{(4(R+z)^2 - R^2)^2} \right) \end{aligned} \quad (3.2)$$

$$\text{Potenzgesetz} \quad : \quad \frac{\partial^2 C_{Pot}}{\partial z^2} = a z^{-p} \quad (3.3)$$

Die Anpassungen sind in Abbildung 3.3 zu sehen. Für $\Delta f_{1,H}^{\sim}$ wurden alle drei Modelle verwendet, für $\Delta f_{2,H}^{\sim}$ der Übersicht halber nur das Modell Kugel-Ebene. Die aus den Anpassungen resultierenden Parameter sind in der folgenden Tabelle aufgelistet, in der die Standardabweichung χ^2 die Genauigkeit der Anpassung angibt. Die in den Klammern stehenden Zahlen geben den Anpassungsfehler des jeweiligen Parameters an.

**Abbildung 3.3:**

Anpassung der drei theoretischen Modelle an die Amplituden der ersten Harmonischen $\Delta f_{1,H}^{\sim}$ und zweiten $\Delta f_{2,H}^{\sim}$ für die Annäherung der Spitze an die Oberfläche. Die gepunktete Kurve stellt den Verlauf des Plattenkondensator-Modells dar, die gestrichelte den des Potenzgesetzes und die durchgezogene den des Modells Kugel-Ebene.

$\Delta f_{1,H}^{\sim}$			
Plattenkondensator	$c = 86500(4000)$		$\chi^2 = 454$
Potenzgesetz	$a = 1160(20)$	$p = 1.10(1)$	$\chi^2 = 5$
Kugel-Ebene	$R = 58(1)$	$c = 2390(10)$	$\chi^2 = 3$
$\Delta f_{2,H}^{\sim}$			
Kugel-Ebene	$R = 52(1)$	$c = 219(1)$	$\chi^2 = 0.05$

Die Abweichung des Plattenkondensatormodells ist deutlich zu erkennen, da die Kurve nicht mit den Meßdaten übereinstimmt. Der Grund in der Abweichung liegt in der Geometrie des Kondensators, die Spitze bildet mit der Oberfläche einfach keinen Plattenkondensator. Dagegen stimmen die Verläufe der anderen beiden Modelle gut mit den Meßdaten überein. Die Anpassung des Potenzgesetzes an die Meßdaten ergibt eine Potenz von etwa 1. Das Modell Kugel-Ebene zeigt in ihrer Näherung (2.28) die beste Anpassung. Aus der Anpassung kann der Radius der Kugel, welcher der Krümmung der Spitze entspricht, zu ~ 55 nm bestimmt werden, wobei beide Anpassungen an $\Delta f_{1,H}^{\sim}$ und $\Delta f_{2,H}^{\sim}$ ein übereinstimmendes Ergebnis liefern. Nach Angaben des Spitzenherstellers NanoProbesTM hat der vorderste Teil einer Spitze einen durchschnittlichen Durchmesser von 5-10 nm, da aber die für die Messung in Abbildung 3.3 benutzte Spitze vorher bei anderen Messungen Kontakt mit der Oberfläche hatte, ist ihr Krümmungsradius größer geworden, so daß der Wert von ~ 55 nm plausibel ist.

Für bessere Anpassungen und weitere Aussagen über die Geometrie der Spitze müssen kompliziertere Modelle für den Kondensator Spitze-Oberfläche aufgestellt

3. “Kelvin Probe”-Kraftmikroskopie

werden, bei denen sogar der Biegebalken in die Rechnungen eingeht [HHLD96a]. Der Leser sei auf die Literatur verwiesen, in der solche Rechnungen durchgeführt werden [HSJR⁺95, SA90, BGL97, Zyp97].

Parallel zu den Amplituden der ersten und zweiten Harmonischen, $\Delta f_{1.H}^{\sim}$ und $\Delta f_{2.H}^{\sim}$, wurden ihre Phasen $\phi_{1.H}^{\Delta f}$ und $\phi_{2.H}^{\Delta f}$ gemessen. Abbildung 3.4 zeigt die Messungen, die den abstandsabhängigen Verlauf von $\phi_{1.H}^{\Delta f}$ und $\phi_{2.H}^{\Delta f}$ darstellen. Alle drei Verläufe belegen, daß sich die Phase bei abgeschaltetem Δf -Regelkreis nicht ändert, so daß die in Kapitel 2.1.5.1 eingeführte Phase ϕ (Gl. (2.18) und (2.19)), die allein aus dem von der Spitze und der Oberfläche gebildeten RC-Kreis resultiert, in bezug auf ihre Abstandsabhängigkeit vernachlässigt werden kann. Diese Abstandsabhängigkeit darf jedoch nicht vernachlässigt werden, wenn der Δf -Regelkreis eingeschaltet ist. Messungen dazu werden im nächsten Kapitel vorgestellt.

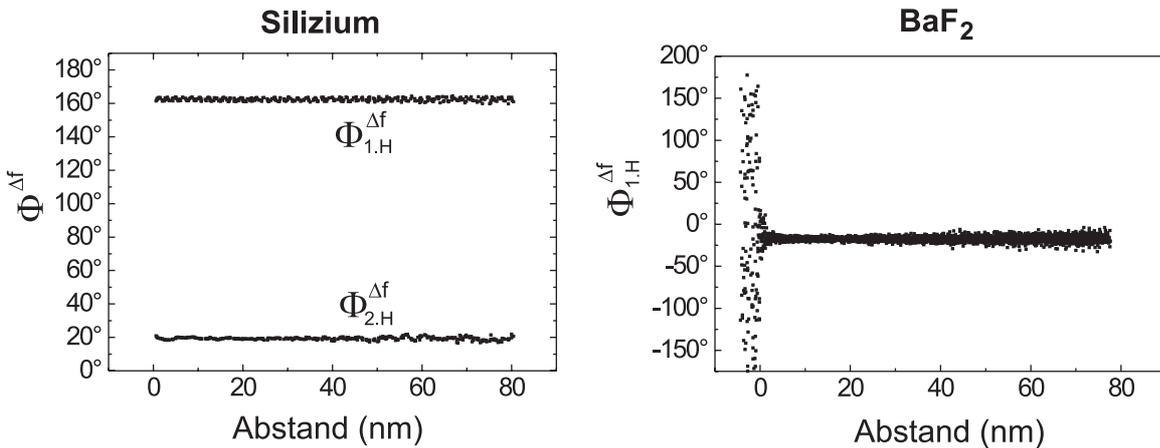


Abbildung 3.4: Abstandsabhängiger Phasenverlauf der ersten und zweiten Harmonischen, $\phi_{1.H}^{\Delta f}$ und $\phi_{2.H}^{\Delta f}$. Das Streuen der Werte ab dem Abstand $z = 0$ ist auf das Abbrechen der Biegebalkenschwingung beim Kontakt der Spitze mit der BaF₂-Oberfläche zurückzuführen.

Nachdem die Abstandsabhängigkeiten von $\Delta f_{1.H}^{\sim}$, $\Delta f_{2.H}^{\sim}$, $\phi_{1.H}^{\Delta f}$ und $\phi_{2.H}^{\Delta f}$ geklärt wurden, wird im folgenden beschrieben, wie man entlang einer Rastertlinie die charakteristische Spannung U_0 bestimmen kann.

Die Abhängigkeit der Frequenzverstimmung Δf und der ersten Harmonischen $\Delta f_{1.H}^{\sim}$ von U_{DC} wurde an zwei verschiedenen Stellen auf einer SrF₂-Oberfläche näher untersucht: An der einen Stelle hatte die Spitze vor der Messung Kontakt mit der Oberfläche, so daß sich das Signal $\Delta f_{1.H}^{\sim}$ an dieser Stelle von dem der Umgebung unterschied. Abbildung 3.5 zeigt die Höhenaufnahme der SrF₂-Oberfläche, in der die zwei Pfeile auf die zwei Meßstellen zeigen.

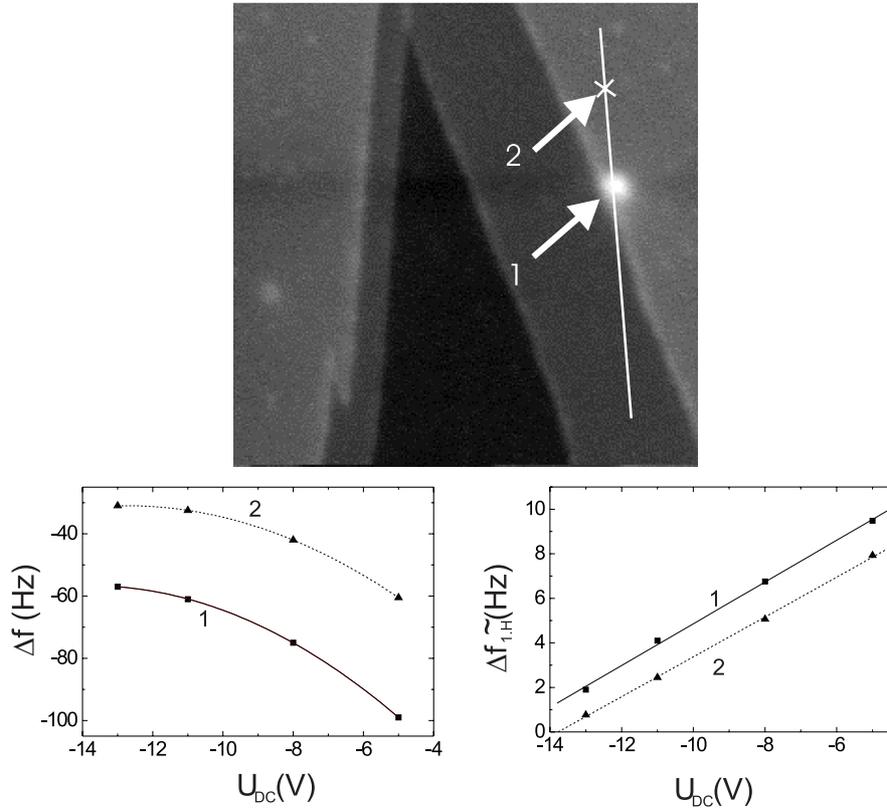


Abbildung 3.5: U_0 -Bestimmung entlang einer Rasterlinie. Die Größe der abgebildeten Fläche beträgt $400 \times 400 \text{ nm}^2$.

Der helle, etwa 25 nm breite Punkt (1) markiert die Kontaktstelle. Die Messungen wurden folgendermaßen gewonnen: Nachdem die in Abbildung 3.5 dargestellte Aufnahme im “non-contact”-Modus beendet war, wurde die Rasterrichtung bei angeschlossenem Δf -Regelkreis solange gedreht, bis sie parallel zur Oberfläche verlief. Sie verlief dann parallel zu den zwei Markierungen (1) und (2). Bei nachfolgend abgeschaltetem Δf -Regelkreis konnte so während des Rasterns eine Kollision der Spitze mit der Oberfläche verhindert werden. Es wurde immer auf der in Abbildung 3.5 eingezeichneten Linie durch (1) und (2) gerastert. Änderungen der Gleichspannung U_{DC} hatten Änderungen in $\Delta f_{1,H}$ und Δf zur Folge. Die zweite Harmonische $\Delta f_{2,H}$ blieb konstant. Die Verläufe von $\Delta f_{1,H}$ und Δf in Abhängigkeit von U_{DC} sind in den zwei Graphiken in Abbildung 3.5 zu sehen. Die Zahlen an den Graphen sind den zwei Meßstellen auf der Oberfläche zugeordnet.

Δf nimmt mit kleiner werdender Spannung U_{DC} zu und erreicht ein Maximum. Paßt man die Meßpunkte einem quadratischen Verlauf in U_{DC} an, so stimmt der Verlauf gemäß Gleichung (2.22: $\Delta f \sim U_{DC}^2$) mit den Meßpunkten gut überein. Das Maximum wird dann erreicht, wenn U_{DC} gleich $-U_0$ ist. Für die zwei Meßstellen erhält man die Werte $U_0^{(1)} = 14 \text{ V}$ und $U_0^{(2)} = 13 \text{ V}$, wobei die Differenz der beiden

Werte $U_0^{(1)} - U_0^{(2)} = 1 \text{ V}$ beträgt.

Der Verlauf von $\Delta f_{1.H}^{\sim}$ in Abhängigkeit von U_{DC} verläuft in Übereinstimmung mit 2.24 linear in U_{DC} (rechte untere Graphik). Aus den Schnittpunkten der beiden an die Meßdaten angepaßten Geraden mit der U_{DC} -Achse liefern ebenfalls die Werte für U_0 . Sie betragen $U_0^{(1)} = 15 \text{ V}$ und $U_0^{(2)} = 14 \text{ V}$. Die Differenz dieser Spannungswerte von 1 V stimmt also mit der vorher bestimmten sehr gut überein. Die absoluten Werte für $U_0^{(1)}$ und $U_0^{(2)}$ weichen bei den zwei Methoden jedoch um 1 V ab. Die Ursache hierfür ist noch nicht schlüssig geklärt.

Aus der Abhängigkeit der Meßgrößen Δf und $\Delta f_{1.H}^{\sim}$ von U_{DC} läßt sich anhand mehrerer Spannungen U_{DC} entlang einer Rasterlinie U_0 bestimmen, so daß bei entsprechender Kalibrierung eine quantitative Aussage zu der Oberflächenladung entlang dieser Rasterlinie gemacht werden könnte.

3.1.2 Angeschalteter Δf -Regelkreis

Bei angeschaltetem Δf -Regelkreis ergeben sich Unterschiede in den Messungen der abstandsabhängigen Verläufe der ersten und zweiten Harmonischen $\Delta f_{1.H}^{\sim}$ und $\Delta f_{2.H}^{\sim}$ und deren Phasen $\phi_{1.H}^{\Delta f}$ und $\phi_{2.H}^{\Delta f}$ zu denen bei abgeschaltetem Δf -Regelkreis.

Um die Verläufe genau erklären zu können wurde eine weitere Meßgröße untersucht: Ist die Δf -Regelung während der an Spitze und Probenrückseite angelegten Spannung U_{An} angeschaltet, so versucht die Regelung, Δf möglichst konstant zu halten. Die von außen angelegte Spannung U_{An} oszilliert und ruft einen ebenso oszillierenden Kraftgradienten im Bereich der Spitze hervor. Die Folge ist eine ebenfalls oszillierende Auslenkung des z-Piezos bzw. ein um einen Mittelwert oszillierender Abstand der Spitze zur Oberfläche, da Δf konstant gehalten wird. Um diese Rückwirkung zu untersuchen wurde das Auslenkungssignal des z-Piezos mit der gleichen in Kapitel beschriebenen 2.1.5.1 Lock In-Technik untersucht und davon der erste harmonische Anteil mitgemessen. Amplitude und Phase werden durch $z_{1.H}^{\sim}$ und $\phi_{2.H}^z$ gekennzeichnet, z ist der Abstand der Spitze zur Oberfläche.

Die Messungen wurden bei abgeschaltetem Rastern durch eine langsam geringer werdende, von außen vorgegebenen Frequenzverstimmung Δf an einer Siliziumprobe gewonnen. Dabei reduzierte sich auch der Abstand z der Spitze zur Oberfläche. Der Verlauf des Abstandes z und der des Tunnelstromes in Abhängigkeit von Δf sind in Abbildung 3.6 dargestellt.

Der Abstand z nimmt mit kleinerem Δf drastisch ab und scheint zuerst zu sättigen, um dann wieder ein wenig zu steigen. Das Sättigen und darauffolgende

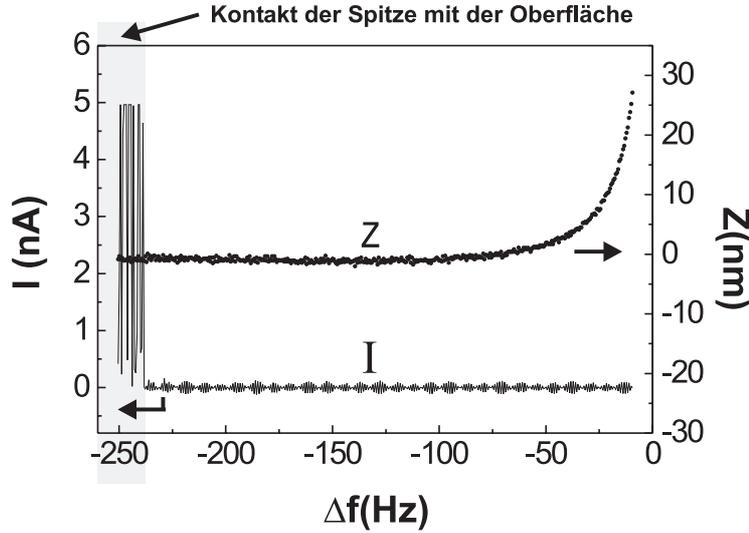


Abbildung 3.6: Verlauf des Abstandes z und des Tunnelstromes I in Abhängigkeit von der Frequenzverstimmung Δf . Die hohen, abgeschnittenen Werte des Tunnelstromes unter -235 Hz rühren von dem Kontakt der Spitze mit der Oberfläche her, wobei die Empfindlichkeitsgrenze beim Messen des Tunnelstromes erreicht wurde.

leichte Steigen ist eine Folge der z -Piezo-Drift, die aus der sich anfangs stark ändernden Auslenkung des z -Piezos in Richtung Spitze resultiert: Nach großen Änderungen des z -Piezos dehnt sich der Piezo weiter aus, so daß Δf zunimmt. Der Δf -Regelkreis vergrößert dann den Abstand z , um Δf konstant zu halten. Der in Abbildung 3.6 dargestellte Verlauf des Abstandes entspricht also bei nahen Abständen der Spitze zur Oberfläche nicht dem tatsächlichen. Einen Hinweis auf einen folgenden Kontakt der Spitze mit der Oberfläche bei kleiner werdendem Δf gibt aber der Tunnelstrom I an, der bei Abständen von einigen Ångstrom einsetzt.

Die Verläufe von $\Delta f_{1,H}^{\sim}$, $z_{1,H}^{\sim}$, $\phi_{2,H}^z$ und $\phi_{1,H}^{\Delta f}$ sind in Abbildung 3.7 dargestellt. $\Delta f_{1,H}^{\sim}$ und $z_{1,H}^{\sim}$ haben den gleichen Verlauf: Bei kleiner werdender Frequenzverstimmen Δf nehmen sie zuerst zu und erreichen ein Maximum, danach nehmen sie wieder leicht ab. Beim Kontakt der Spitze mit der Oberfläche streuen die Meßwerte stark. Ihre Phasen $\phi_{2,H}^z$ und $\phi_{1,H}^{\Delta f}$ nehmen dagegen bis kurz vor dem Kontakt monoton zu.

Aufgrund des nichtlinearen Zusammenhangs zwischen der Frequenzverstimmen und dem Abstand sind die Δf abhängigen Verläufe von $\Delta f_{1,H}^{\sim}$, $z_{1,H}^{\sim}$ und $\phi_{1,H}^{\Delta f}$, $\phi_{2,H}^z$ in bezug auf den Abstand z verzerrt (Abbildung 3.7). Die abstandsabhängigen Verläufe sind in Abbildung 3.8 zu sehen. Dabei wurde der Verlauf des Abstandes z in Abbildung 3.6 korrigiert und für die Abbildung 3.8 verwendet, wobei der Offset des Abstandes sich dabei geändert hat. Der Nullpunkt des Abstandes ist daher willkürlich und liegt über der Oberfläche. Dieses zeigt sich unter anderem in dem um Null schwankenden Tunnelstrom (obere Graphik), der darauf hindeutet, daß die Spitze die Oberfläche noch nicht berührt. Die Verläufe der Amplituden der

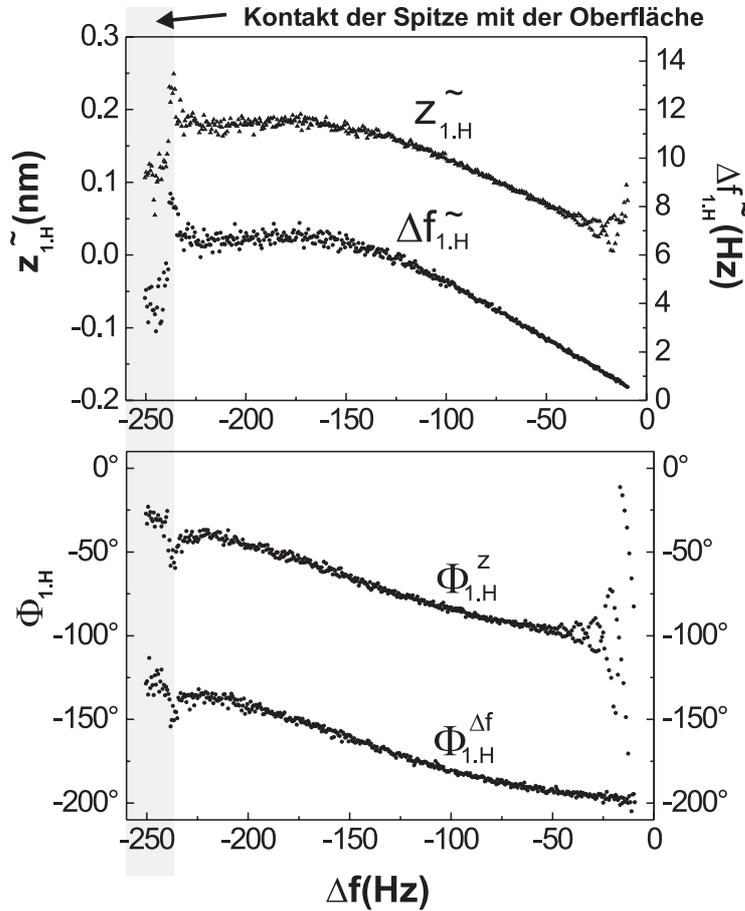


Abbildung 3.7: Verlauf der ersten Harmonischen, $\Delta f_{1,H}^{~}$ und $z_{1,H}^{~}$, und ihrer Phasen, $\phi_{1,H}^{\Delta f}$ und $\phi_{1,H}^z$, in Abhängigkeit von der Frequenzverstimung Δf bei Silizium.

ersten Harmonischen $\Delta f_{1,H}^{~}$ und $z_{1,H}^{~}$ ähneln denen, die während des abgeschalteten Δf -Regelkreis gewonnen wurden. Der Verlauf der Phasen $\phi_{1,H}^{\Delta f}$ und $\phi_{1,H}^z$ ist bei Abständen ab ~ 5 nm nahezu konstant, wobei eine Schwebung im Verlauf zu erkennen ist, die aus den geringen Signalen der Amplituden und damit aus dem großen Einfluß des elektronischen Rauschens vom Lock In resultiert. Bei Abständen z unter ~ 5 nm steigen die Phasen im Gegensatz zu Messungen bei abgeschaltetem Δf -Regelkreis an.

Das Ansteigen der Phasen kann folgendermaßen erklärt werden: Bei der mit ω_{An} oszillierenden Frequenzverstimung $\Delta f_{1,H}^{~}$ oszilliert der z-Piezo ebenfalls mit ω_{An} und der Amplitude von $z_{1,H}^{~}$, da der Regelkreis versucht, auf Δf konstant zu regeln. Die Regelung benötigt zur Korrektur ein wenig Zeit, so daß $z_{1,H}^{~}$ zu $\Delta f_{1,H}^{~}$ phasenverschoben ist. Mit abnehmendem Abstand z der Spitze zur Oberfläche nimmt $\Delta f_{1,H}^{~}$ zu (siehe Abbildung 3.8). Um die Frequenzverstimung konstant zu

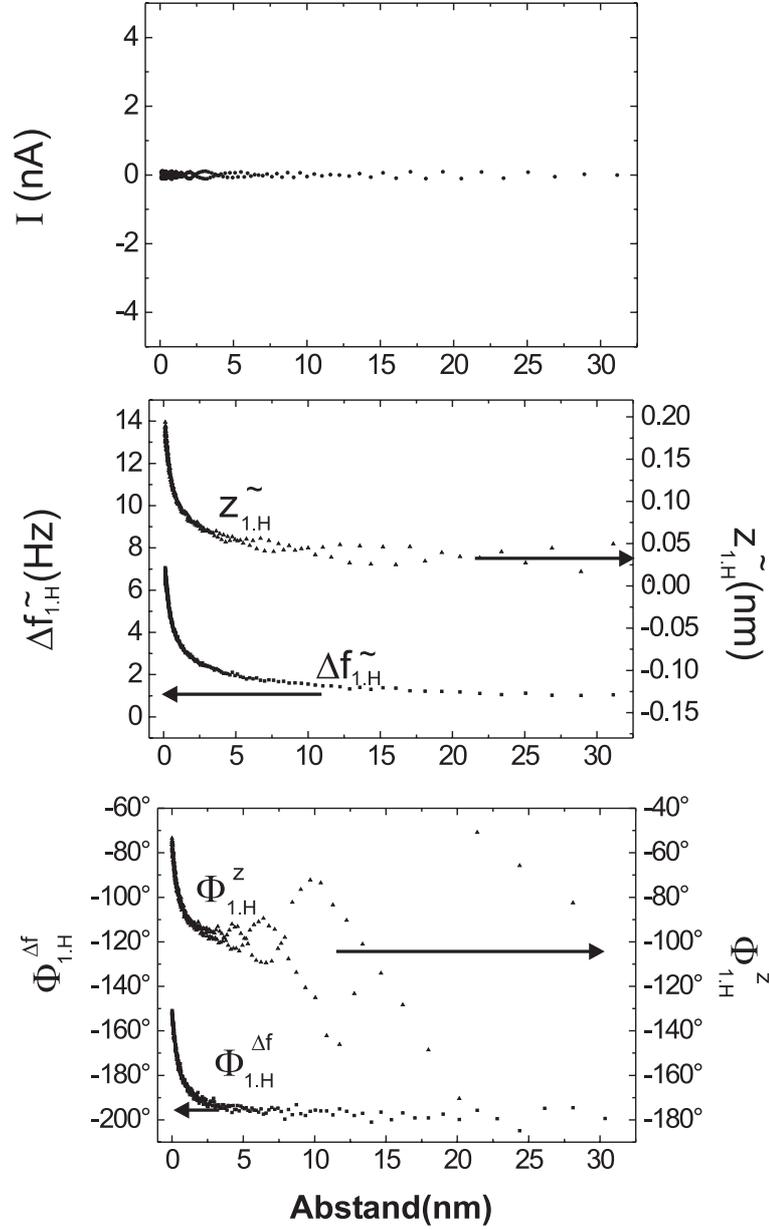


Abbildung 3.8: Abstandsabhängiger Verlauf der ersten Harmonischen, $\Delta f_{1,H}^{\sim}$ und $z_{1,H}^{\sim}$, und ihrer Phasen, $\phi_{1,H}^{\Delta f}$ und $\phi_{1,H}^z$.

halten, osziliert daraufhin der z -Piezo mit einer größeren Amplitude $z_{1,H}^{\sim}$, so daß er den Biegebalken in der Frequenz ω_{An} mit seiner Phase mehr und mehr anregt. Die Folge ist eine Änderung der Phase $\phi_{1,H}^{\Delta f}$, was ebenfalls eine Änderung der Phase $\phi_{1,H}^z$ zur Folge hat.

3.2 Δf -geregelter KP-Kraftmikroskopie

Hier werden weitere Messungen vorgestellt, welche die in Abbildung 3.1 beispielhaft dargestellten Phänomene klären helfen sollen. Dazu wurde die in Abbildung 3.5 vorgestellte Kontaktstelle der Spitze mit der SrF_2 -Oberfläche ebenfalls bei angeschaltetem Δf -Regelkreis des “Kelvin Probe”-Kraftmikroskops vermessen. Die Amplituden beider Harmonischer wurde aufgenommen, um Aussagen über den Einfluß des geometrischen Faktors $\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$ treffen zu können. Die Messungen sind in Abbildung 3.9 dargestellt.

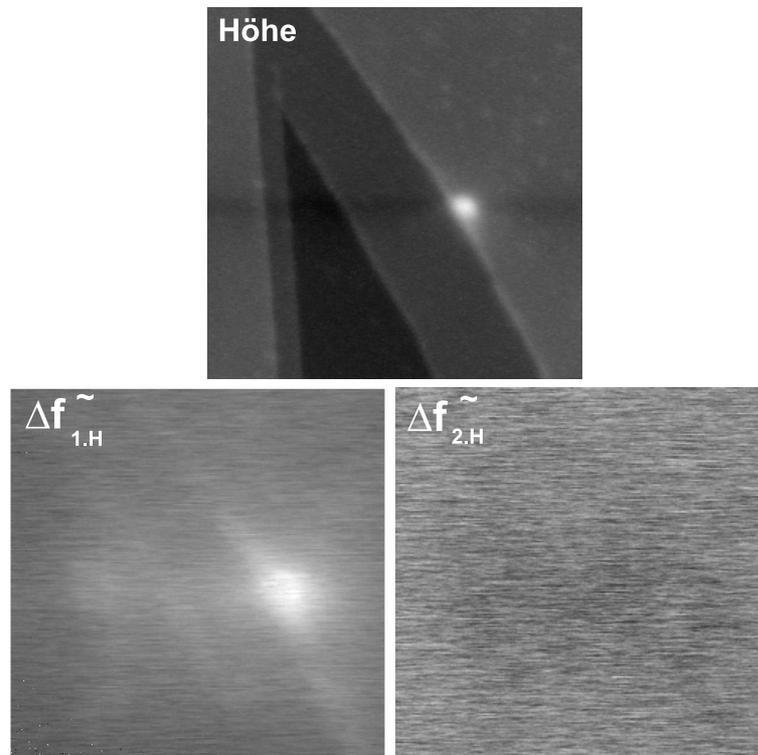


Abbildung 3.9: “Kelvin Probe”-Messungen auf einer SrF_2 -Oberfläche. Dargestellt sind die Höhenaufnahme und die der ersten und zweiten Harmonischen, $\Delta f_{1.H}$ und $\Delta f_{2.H}$. Die Höhenskala beträgt 3.8 nm, die Skalen der ersten und zweiten Harmonischen betragen 5.2 Hz und 0.8 Hz. Es wurde eine $400 \times 400 \text{ nm}^2$ große Fläche abgebildet.

Oben ist die Höhenaufnahme zu sehen, unten links und unten rechts $\Delta f_{1.H}$ bzw. $\Delta f_{2.H}$. Die Amplitude U_{AC} und Frequenz f_{An} der angelegten Wechselspannung lagen bei 1 V und 133 Hz, die Gleichspannung U_{DC} betrug $-10V$, wobei eine Spannung U_{DC} von $\sim -15.2 V$ angelegt werden mußte, um $\Delta f_{1.H}$ Null werden zu lassen, das heißt, um die elektrostatische Kraft zwischen Spitze und Oberfläche zu minimieren.

In $\Delta f_{1.H}$ ist deutlich ein Kontrast zu sehen, die Strukturen stimmen mit denen aus der Höhenaufnahme überein: Nicht nur die Kontaktstelle ist in der ersten

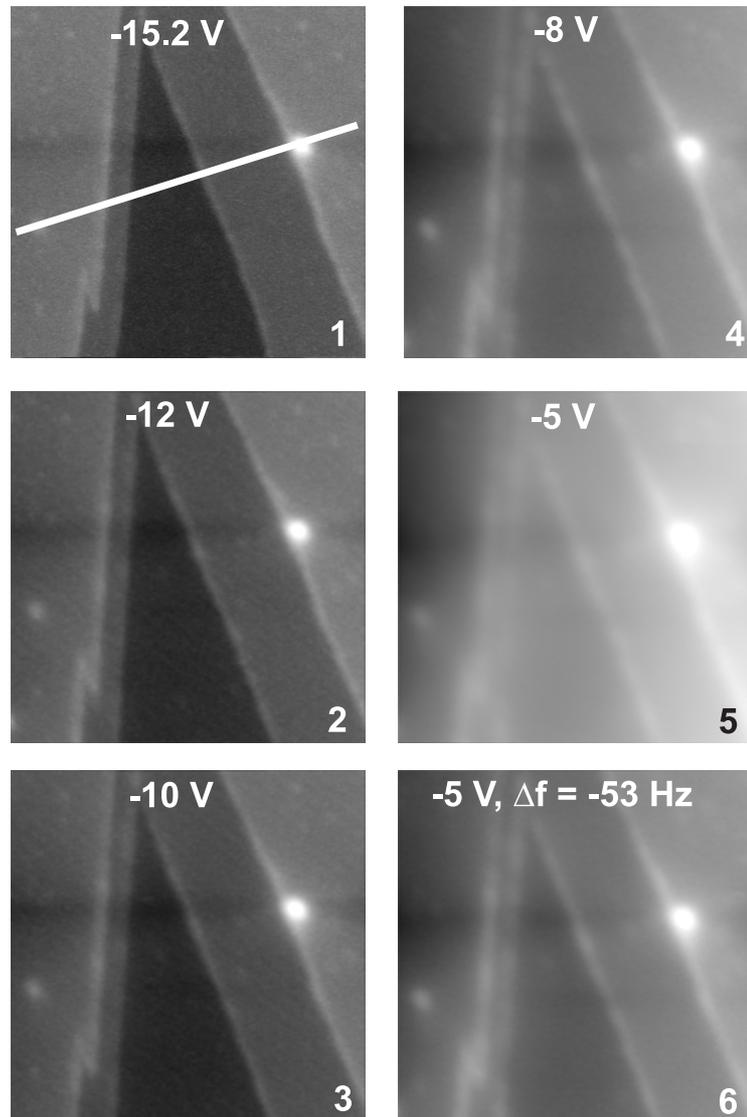


Abbildung 3.10: Höhenaufnahmen in Abhängigkeit der Gleichspannung U_{DC} . Die Höhenskalen betragen 2.8 nm (1), 3.2 nm (2), 3.5 nm (3), 6.0 nm (4), 10.2 nm (5) und 5.1 nm (6).

Harmonischen erkennbar, sondern auch die Kanten von den in der Höhenaufnahme erkennbaren Stufen. Der geometrische Faktor $\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$ hat auf die erste Harmonische kaum einen Einfluß, da in $\Delta f_{2,H}$ kaum Strukturen erkennbar sind.

In einer Serie weiterer Aufnahmen wurde U_{DC} von Aufnahme zu Aufnahme systematisch verändert. In den Abbildungen 3.10 und 3.11 sind sechs solcher Messungen (1-6) zu fünf verschiedenen Spannungen U_{DC} zu sehen, wobei von der vorletzten (5) zur letzten Aufnahme (6) U_{DC} nicht verändert wurde aber Δf von -33 Hz auf -53 Hz reduziert wurde. Neben den Höhenaufnahmen zeigen die beiden Abbildun-

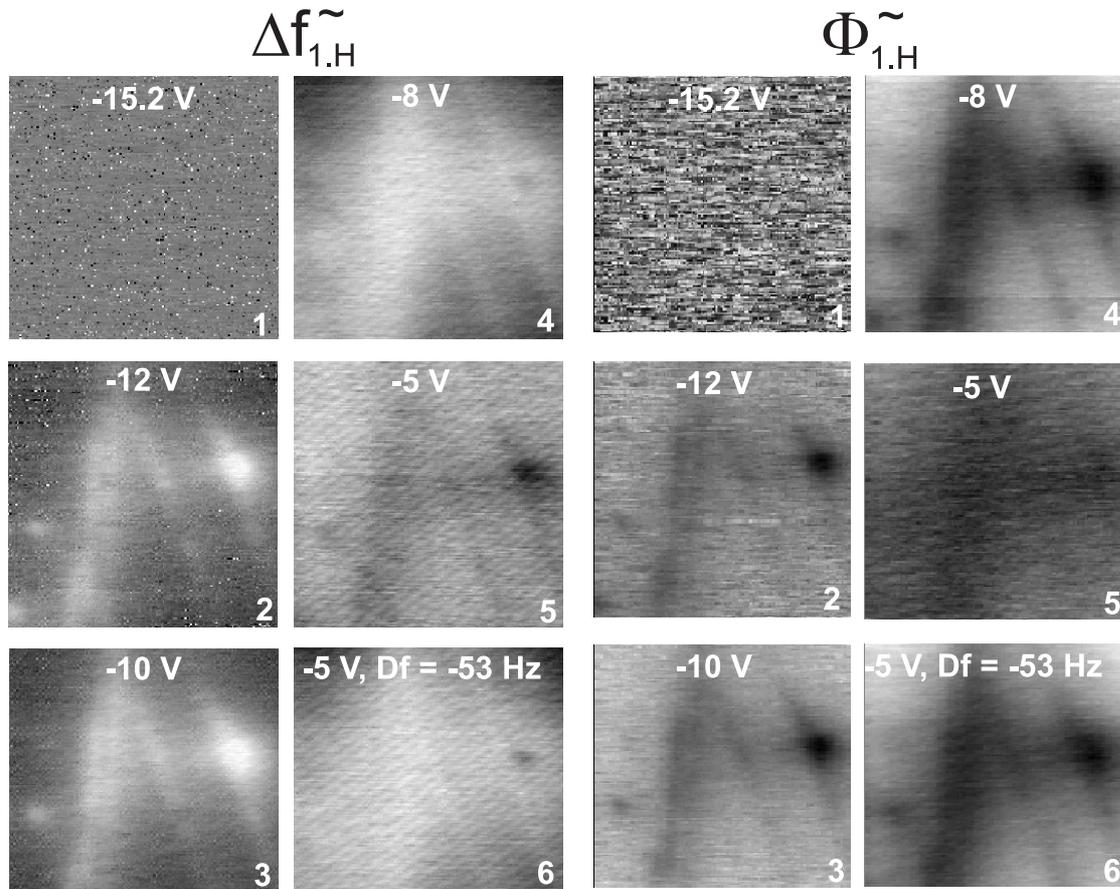


Abbildung 3.11: Messungen der ersten Harmonischen $\Delta f_{1,H}^{\sim}$ und ihrer Phase $\phi_{1,H}^{\Delta f}$ in Abhängigkeit der Gleichspannung U_{DC} . Die Skalen der ersten Harmonischen $\Delta f_{1,H}^{\sim}$ und ihrer Phase $\phi_{1,H}^{\Delta f}$ betragen 0-15 Hz (2), 3-19 Hz (3), 19-31.5 Hz (4), 29-37 Hz (5) und 33-44 Hz (6) bzw. $37.7 \cdot 10^4$ (2), $34 \cdot 91^0$ (3), $23 \cdot 58^0$ (4), $5.4 \cdot 58^0 \text{ nm}$ (5) und $19.4 \cdot 49^0 \text{ nm}$ (6).

gen die parallel gewonnenen Aufnahmen von $\Delta f_{1,H}^{\sim}$ und $\phi_{1,H}^{\Delta f}$.

In den Höhenaufnahmen erkennt man deutlich den Einfluß von U_{DC} auf die Abbildungsqualität: Bei einer Spannung von -15.2 V ist der Kontrast in der Höhenaufnahme (1) am stärksten ausgeprägt. Wird U_{DC} vergrößert, so verschlechtert sich der Kontrast. In $\Delta f_{1,H}^{\sim}$ ist bei -15.2 V Gleichspannung, das heißt $U_{DC} = -U_0$, kein Kontrast zu erkennen. Bei kleiner werdendem U_{DC} nimmt das Signal zu und es zeigen sich Strukturen, die ähnlich zu denen aus der Höhenaufnahmen sind. Das gleiche gilt auch für die Strukturen in $\phi_{1,H}^{\Delta f}$.

Die eben beschriebenen Eigenschaften lassen sich auf die von der Gleichspannung U_{DC} beeinflusste elektrostatische Kraft zwischen der Spitze und der Oberfläche zurückführen, deren Gradient $\frac{\partial F_{el}}{\partial z}$ dem Ausdruck entspricht:

$$\frac{\partial F_{el}}{\partial z} = D \frac{1}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} (U_0 + U_{DC} + U_{AC} \sin(\omega_{An} t + \phi))^2 \quad (3.4)$$

$$= \frac{1}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \left((U_{DC} + U_0)^2 + \frac{1}{2} U_{AC}^2 \right) \quad (3.5)$$

$$+ \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} (U_{DC} + U_0) U_{AC} \sin(\omega_{An} t + \phi_{1.H}^{\Delta f}) \quad (\sim \Delta f_{1.H}^{\sim}) \quad (3.6)$$

$$- \frac{1}{4} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} U_{AC}^2 \cos(2\omega_{An} t + \phi_{2.H}^{\Delta f}) \quad (\sim \Delta f_{2.H}^{\sim}) \quad (3.7)$$

Die Spannung $U_{DC} + U_0$ ist dabei maßgeblich für die elektrostatische Kraft. Wird U_{DC} so gewählt, daß $U_{DC} = -U_0 = -15 \text{ V}$ ist, so ist $\Delta f_{1.H}^{\sim}$ Null und die elektrostatische Kraft nach Gleichung (3.4) minimiert. In der Aufnahme (1) von $\Delta f_{1.H}^{\sim}$ erkennt man keine Strukturen. Die für die Topographie verantwortlichen van der Waals-Kräfte haben nach

$$\Delta f \sim \frac{\partial F_{el}}{\partial z} + \frac{\partial F_{vdW}}{\partial z} \quad (3.8)$$

einen großen Einfluß und sorgen für einen guten Kontrast in der Höhenaufnahme. Eine Zunahme von U_{DC} führt nach Gleichung (3.4) zu einer Zunahme einer attraktiven elektrostatischen Kraft, die die Δf -Regelung veranlaßt, den Abstand zwischen Spitze und Oberfläche zu vergrößern, um Δf konstant zu halten. Die van der Waals-Kraft verliert an Einfluß, so daß sich der Kontrast in der Höhenaufnahme verschlechtert. Der Kontrast kann aber wieder durch eine Verringerung von Δf und damit einer Abnahme des Abstandes zwischen Spitze und Oberfläche zurückgewonnen werden, wie es die Höhenaufnahmen (5) und (6) zeigen.

Die zunehmende elektrostatische Kraft führt ebenfalls zu einer Zunahme der ersten Harmonischen $\Delta f_{1.H}^{\sim}$. Aufgrund der Vergrößerung des Abstandes zwischen Spitze und Oberfläche nimmt nach Kapitel 3.2 die Phase $\phi_{1.H}^{\Delta f}$ ab.

Im folgenden werden die in den Abbildungen 3.1, 3.5, 3.10 und 3.11 vorliegenden Erscheinungen anhand eines Modelles von lokalisierten Oberflächenladungen erklärt. Abbildung 3.12 soll dabei der Erklärung dienen. Ohne angelegte Gleichspannung U_{DC} induzieren positive Oberflächenladungen entgegengesetzt geladene Bildladungen in der leitfähigen Spitze, so daß eine elektrostatische Kraft auf die Spitze wirkt (1), und eine positive Spannung U_0 induziert wird. Das Anlegen der Gleichspannung U_{DC} führt durch die Verschiebung von Ladungsträgern im Feld zwischen Spitze und Probenrückseite zu einer makroskopischen Polarisierung, welche ebenfalls Bildladungen entgegengesetzten Vorzeichens in der Spitze induziert. Wird U_{DC} negativ gewählt, so nimmt die elektrostatische Kraft ab (2), wobei sie im Falle von $U_{DC} = -U_0$ minimiert wird (3). Bei allen ‘‘Kelvin Probe’’-Messungen,

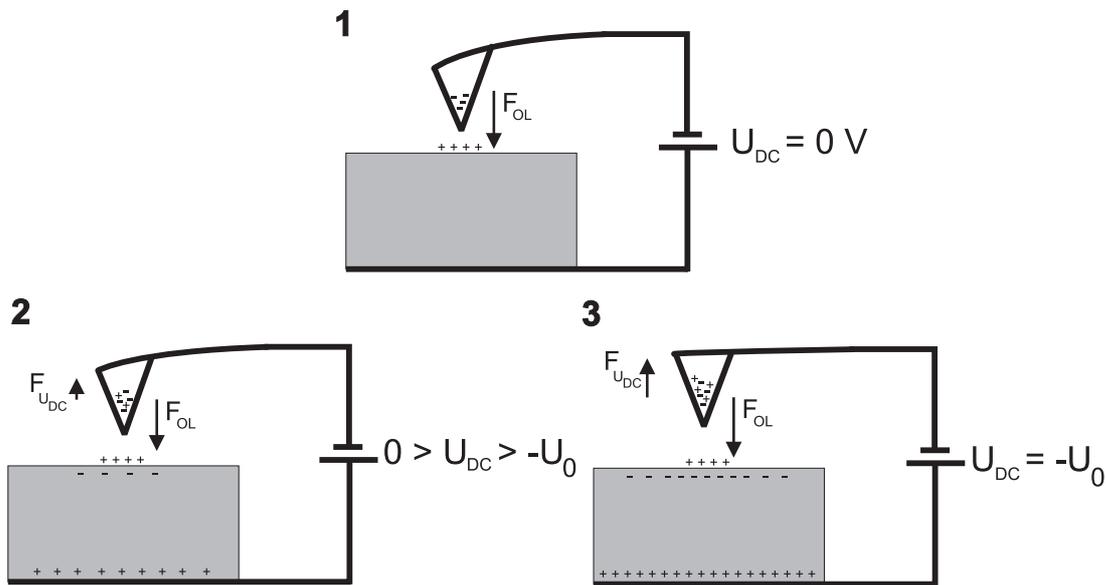


Abbildung 3.12: Erklärende Skizzen zu den Oberflächenladungen. Die Skizzen nehmen auf den Fall $U_0 > 0$ Bezug.

die in den Abbildungen 3.1, 3.5 und 3.11 zu sehen sind, wurde immer eine positive Spannung U_0 gemessen, so daß die Aufladungen ein positives Vorzeichen hatten.

Betrachtet man die Höhenaufnahmen in Abbildung 3.10 genauer, so fällt auf, das die an der Kontaktstelle abgesetzte Ladung ihre "Höhe" in Abhängigkeit von U_{DC} scheinbar verändert. Eine Ladung kann keine "Höhe" besitzen, der Einfachheit halber wird aber der Ausdruck Höhe weiterhin benutzt. Es wurde von allen sechs Höhenaufnahmen (1 bis 6) entlang der in Aufnahme (1) eingezeichneten Linie je ein Schnitt der Oberfläche angefertigt, die in der rechten Graphik von Abbildung 3.13 zu sehen sind. Deutlich ist die Höhenzunahme der Kontaktstelle mit zunehmenden U_{DC} und damit mit zunehmender elektrostatischer Kraft zu erkennen. In der linken Graphik ist die Höhenzunahme in Abhängigkeit von U_{DC} aufgetragen. Die Höhe nimmt linear zu aber auch die "Breite" der Kontaktstelle. An einer anderen Stelle auf der Oberfläche sind ebenfalls Veränderungen in der Höhe zu sehen: Die Kanten von Stufen scheinen sich zu erheben. Die genannten Veränderungen können durch eine Verringerung der Frequenzverstimmung Δf und damit durch ein Verkleinern des Abstandes zwischen Spitze und Oberfläche rückgängig gemacht werden, wie es die Schnitte (5) und (6) verdeutlichen.

Der Grund in der letzteren Erscheinung liegt wieder in dem Einfluß der elektrostatischen Kraft, die mit der van der Waals-Kraft konkurriert. Die Abnahme der Höhen in (5) und (6) kann durch den Gewinn der van der Waals-Kraft, die

mit der elektrostatischen Kraft zu der Frequenzverstimmung Δf in der Beziehung $\Delta f \sim \frac{\partial F_{el}}{\partial z} + \frac{\partial F_{vdW}}{\partial z}$ steht, aufgrund der Abstandsverringerung erklärt werden. Die Höhenzunahme als solche ist keine echte. Sie wird durch die elektrostatische Kraft hervorgerufen. Diese könnte aus der Ansammlung von Ladungen an Krümmungen, wie Stufenkanten, zur Aufrechterhaltung eines konstanten Oberflächenpotentials herrühren, so daß sie die zwischen Spitze und Oberfläche herrschende Spannung U_0 entscheidend vergrößern.

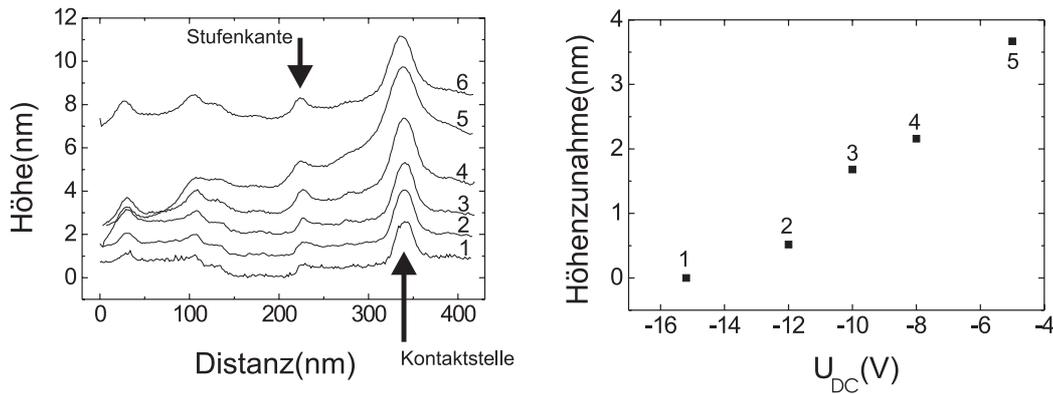


Abbildung 3.13: Höhenänderungen in Abhängigkeit von der Gleichspannung U_{DC} bzw. von der elektrostatischen Kraft.

3.3 Zusammenfassende Diskussion

Die Ergebnisse aus Kapitel 3 lassen sich wie folgt zusammenfassen: Die systematischen Messungen zur ‘Kelvin Probe’-Methodik haben gezeigt, daß die Ansätze in den Gleichungen (3.5), (3.6) und (3.7) mit den Messungen bei abgeschaltetem Δf -Regelkreis gut übereinstimmen. Dabei bestimmt der geometrische Faktor $\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$ das abstandsabhängige Verhalten der ersten und zweiten Harmonischen, $\Delta f_{1.H}^{\sim}$ und $\Delta f_{2.H}^{\sim}$. Aus ihm kann durch Anpassen von Modellen auf die Geometrie des von der Spitze und der Oberfläche gebildeten Kondensators geschlossen werden. Das Modell einer Kugel über einer Ebene gibt den Verlauf gut wieder, aus der Anpassung resultiert beispielsweise ein Spitzenradius einer beschädigten Spitze von ~ 55 nm. Bei angeschaltetem Δf -Regelkreis ändert sich die Phase $\phi_{1.H}^{\sim}$ der ersten Harmonischen $\Delta f_{1.H}^{\sim}$. Diese resultiert aus dem mit ω_{An} oszillierenden z-Piezo, dessen Amplitude $z_{1.H}^{\sim}$ bei kleiner werdendem Abstand der Spitze zur Oberfläche zunimmt und den Biegebalken mit seiner Phase anregt.

Weiterhin wurde in diesem Kapitel demonstriert, daß durch Kontaktieren der Spitze positive Ladungen auf die Oberfläche abgesetzt werden können. Die Ladungen rufen eine elektrostatische Kraft auf die Spitze aus, welche die Abbildung des Kraft-

mikroskops beeinflußt. Über die Herkunft kann bis jetzt nur spekuliert werden, eine mögliche Erklärung könnten Fluorleerstellen sein [Ben97]. Das in den Abbildungen 3.1 und 3.10 bzw. 3.11 erkennbare, von der Kontaktstelle symmetrisch entlang der Stufenkanten verlaufende $\Delta f_{1.H}^{\sim}$ -Signal könnte von einer bevorzugten Ladungsbewegung entlang der Stufenkanten herrühren. Die Amplitude von $\Delta f_{1.H}^{\sim}$ nimmt mit zunehmender Entfernung von der Kontaktstelle ab, was darauf hindeutet, daß die Mobilität der Ladungen lateral begrenzt ist.

4. Oberflächentopographie von Fluoridkristallen

Ausgangspunkt für die in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen war die Entdeckung, daß sich die Oberflächentopographie gespaltener Kristalle von den äußeren Bedingungen während des Spaltens abhängen. Zum einen wurden die Kristalle an Luft gespalten und daraufhin in das Ultrahochvakuum transferiert (Kapitel 4.2.2), zum anderen fand die Spaltung im Ultrahochvakuum statt (Kapitel 4.2.1). Bei luftgespaltenen Kristallen zeigte sich auf den sonst atomar flachen Terrassen eine körnige Struktur, die aus Objekten mit einem Durchmesser von 3-5 nm und einer Höhe von 2-3 Ångstrom bestand. Es wurde daher der Frage nachgegangen, was sich nach dem Spalten an Luft auf der Oberfläche ablagert. Zur systematischen Untersuchung dieses Phänomens wurden erste hohe Dosierungen von 10^5 L ($1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr s}$) an im Ultrahochvakuum gespaltenen Kristallen mit Wasser und Sauerstoff durchgeführt. Kapitel 4.3 zeigt Aufnahmen, in denen nach den Dosierungen diskrete Strukturen auftauchen, die bei hohen Dosierungen zu einer Oberflächentopographie zusammenwachsen, die der von an Luft gespaltenen Kristallen ähnelt. Bei diesen hohen Dosierungen kann wegen der großen Oberflächenrauigkeit in kraftmikroskopischen Abbildungen gegenwärtig nur eine laterale Auflösung von wenigen Nanometern erzielt werden. Große Erhebungen auf der Oberfläche bringen das Schwingen des Biegebalkens aus dem Gleichgewicht (Kapitel 2.3). Um die Anfangsstadien der Oberflächenveränderungen besser zu verstehen, wurden bei kleinen Dosierungen Messungen mit atomarer Auflösung vorgenommen. Erste Ergebnisse zeigen einzelne Defekte während des Dosierens mit O_2 bei $\sim 10^3$ L auf einer sonst atomar perfekten CaF_2 -Oberfläche (Kapitel 5).

Dieses Kapitel findet seinen Abschluß in einer Diskussion der Ergebnisse (Kapitel 4.4). Sie werden mit den Ergebnissen von SHG-, XPS-, Heliumatomstrahlbeugungs- und UPS-Messungen verglichen und diskutiert.

4.1 Kristallstruktur der gemessenen Kristalle

Die Fluoride CaF_2 , SrF_2 und BaF_2 sind ionische Isolatorkristalle, die in der Fluoritstruktur kristallisieren. In einem einfach kubischen, mit Fluorionen besetzten Raum-

4. Oberflächentopographie von Fluoridkristallen

gitter befindet sich in der Mitte ein Metallion, welches bei den oben genannten drei Kristallen den Erdalkali-Metallen Kalzium(Ca), Strontium(Sr) und Barium(Ba) entspricht. Das Fluoritgitter erhält man nun, indem an diesen Würfel in jeder Richtung abwechselnd ein einfach kubischer Fluorwürfel ohne und mit einem Metallion angehängt wird. Die Einheitszelle der Fluoritstruktur ist in Abbildung 4.1 zu sehen.

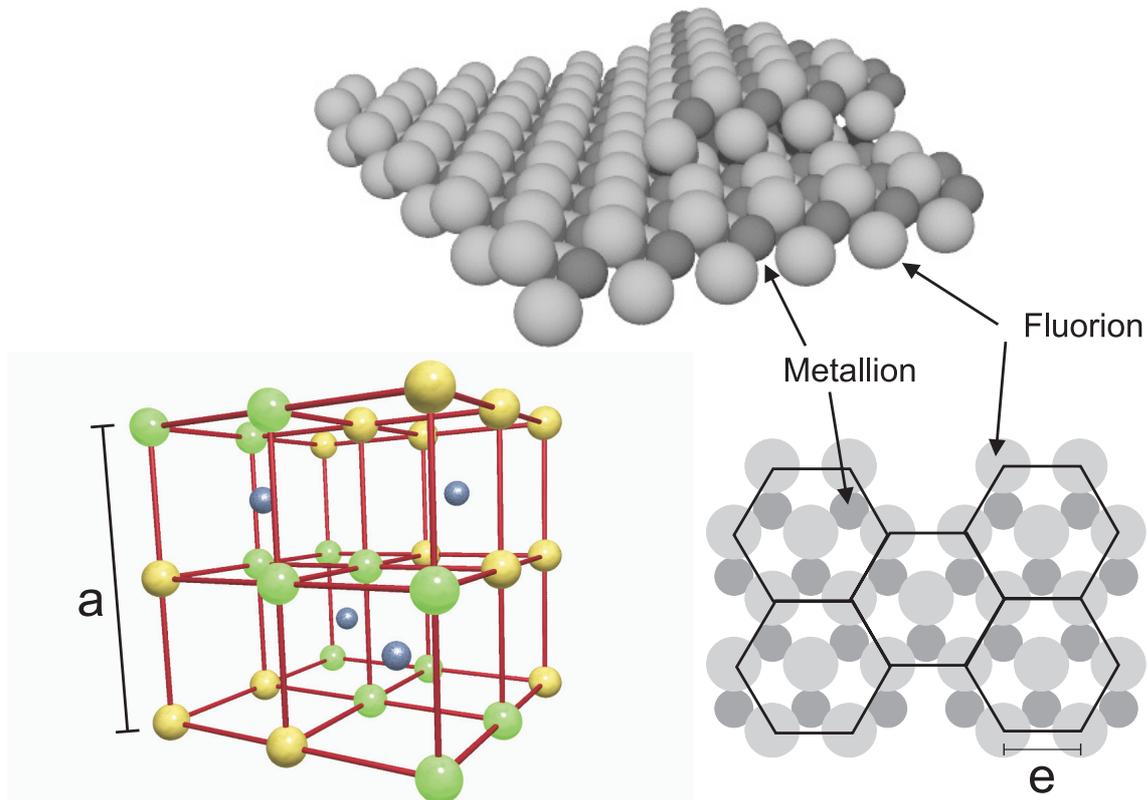


Abbildung 4.1: Der Fluoridkristall. Die linke Graphik zeigt die Einheitszelle der Fluoritstruktur mit zwei (111)-Ebenen, die von grünen Fluorionen gebildet wird. Sie stellen die Ausrichtung der Trippellage dar.

In der oberen dreidimensionalen Graphik sind helle Kugeln Fluorionen, dunkle Metallionen. Die Graphik verdeutlicht den Aufbau der (111)-Oberfläche mit einer exemplarischen 60° -Stufe. Rechts ist die oberste Fluorlage in ihrer hexagonalen Anordnung zu erkennen, die Blickrichtung steht senkrecht auf der Oberfläche. Die eingezeichneten Abstände a und e sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

Der Kristall besteht entlang der (111)-Richtung aus Lagen gleichartiger Ionen, die in der Stapelreihenfolge $\dots - F - M - F - F - M - F - \dots$ angeordnet sind und parallel zur Oberfläche verlaufen. Die Stapelfolge F-M-F wird als Trippellage bezeichnet. Zwischen zwei Fluorlagen F—F wird die Madelungenergie minimal, so daß beim Spalten die Bindungen in der (111)-Ebene aufgebrochen werden. Die Höhen von Stufen auf der (111)-Oberfläche entsprechen somit einem Vielfachen der Trippellagenhöhe

F-M-F; die Oberfläche ist von einer Fluorlage mit hexagonal angeordneten Fluorionen abgeschlossen. Zur Orientierung ist in der Einheitszelle von Abbildung 4.1 eine Tripellage dargestellt, die durch grüne Fluorionen eingegrenzt wird. Blaue Kugeln stellen die Metallionen dar, die übrigen gelben Fluorionen. Die Größe der Kugeln entspricht dem wahren Verhältnis der Ionenradien von CaF_2 ($r_{\text{F}^-} : r_{\text{Ca}^{2+}} = 1.33 \text{ \AA} : 0.94 \text{ \AA}$), bei SrF_2 und BaF_2 sind die Radien der Metallionen größer ($r_{\text{Sr}^{2+}} = 1.10 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ba}^{2+}} = 1.29 \text{ \AA}$) [Hay74]. Der Übersicht halber ist die Gitterkonstante bezüglich der Ionenradien größer dargestellt. Die obere Graphik zeigt die (111)-Oberfläche in dreidimensionaler Form mit einer exemplarischen Stufe. Die rechte Graphik zeigt die hexagonale Anordnung der Fluorionen auf der Oberfläche, welche die Abstände der Ionen zu ihren Radien maßstabsgetreu berücksichtigt, die erste Metallage ist ebenfalls maßstabsgetreu eingezeichnet. Deren Radien entsprechen denen von Kalzium. Die Gitterkonstante a , aus dem sich der Abstand $e = \frac{1}{\sqrt{2}} a$ und die Tripellagenhöhe $h_T = \frac{1}{3} \sqrt{3} a$ berechnen läßt, sind in Tabelle 4.1 für die Kristalle CaF_2 , SrF_2 und BaF_2 aufgelistet [Hay74].

Kristall	a (Ångstrom)	e (Ångstrom)	h_T (Ångstrom)
CaF_2	5.46	3.86	3.15
SrF_2	5.78	4.10	3.34
BaF_2	6.20	4.38	3.58

(4.1)

NaCl ist ebenfalls ein ionischer Isolatorokristall. Seine Kristallstruktur kann so aufgebaut werden, indem abwechselnd Na^+ - und Cl^- -Ionen auf die Gitterpunkte eines kubischen Gitters gesetzt werden. Im Kristall ist jedes Ion umgeben von sechs nächsten Nachbarn mit entgegengesetzter Ladung. Das Raumgitter ist kubisch flächenzentriert, die Gitterkonstante beträgt $a = 5.63$ Ångstrom. Spalten entlang der (100)-Richtung ergibt Oberflächen, die aus abwechselnd Na^+ - und Cl^- -Ionen in quadratischer Anordnung bestehen.

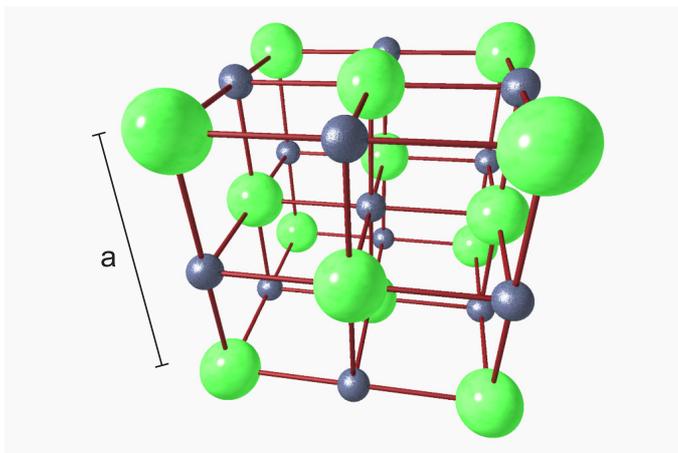


Abbildung 4.2:

Die NaCl -Kristallstruktur. Blaue Kugeln stellen die Na^+ -Ionen, grüne die Cl^- -Ionen dar. Das Größenverhältnis der Kugeln entspricht dem wahren Verhältnis der Ionenradien: $r_{\text{Cl}^-} : r_{\text{Na}^+} = 1.81 \text{ \AA} : 0.95 \text{ \AA}$ [Chr68]. Wegen der besseren Übersicht, wurde in der Graphik die Gitterkonstante in bezug auf die Ionenradien größer gewählt.

4.2 Im UHV und an Luft gespaltene Kristalle

4.2.1 Topographie nach dem Spalten im UHV

Alle Kristalle wurden bei einem Druck von $\sim 5 \cdot 10^{-10}$ mbar gespalten und danach 3-5 Stunden bis zu einer Temperatur von 130°C erhitzt, um die durch das Spalten hervorgerufene Oberflächenladung zu reduzieren. Lediglich NaCl wurde nicht geheizt. Die Oberflächenladung erzeugt nach dem Spalten eine sehr starke elektrostatische Kraft auf die Spitze, welche die Aufnahmequalität stark herabsetzen kann. Zur Kompensation verbleibender Ladungen wird eine Gegenspannung angelegt, so daß die elektrostatische Kraft minimiert wird (siehe Kapitel(2.1.5.1)). Werden die Kristalle nicht erhitzt, reduziert sich die Oberflächenladung erst nach vielen Tagen auf ein Niveau, welches eine ungestörte Abbildung erlaubt.

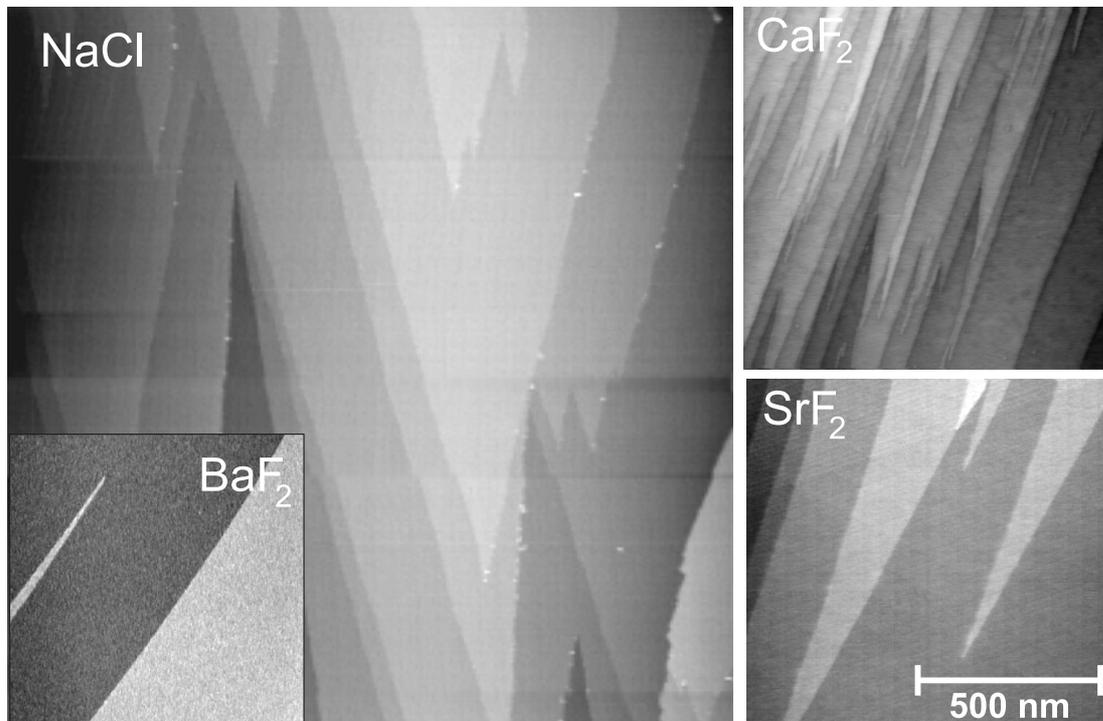


Abbildung 4.3: Topographieaufnahmen von NaCl, BaF₂, CaF₂ und SrF₂. Die Höhenskalen betragen 5.6 nm, 2.5 nm, 3.2 nm und 0.9 nm. Auf NaCl ist die Regelung der Spitze kurz aus dem Gleichgewicht gekommen, so daß an den Kanten die hellen Punkte erscheinen.

Die Aufnahmen in Abbildung 4.3 zeigen bis zu $2000 \times 2000 \text{ nm}^2$ große Übersichtsaufnahmen von CaF₂, SrF₂, BaF₂ und NaCl. Bei allen vier Kristallen sind Terrassen erkennbar, die von Stufen getrennt sind. Die Auswahl der Aufnahmen

soll die möglichen Spaltstrukturen illustrieren, die unter verschiedenen Winkeln spitz zu- oder gradlinig verlaufen. Alle abgebildeten Spitzenformen wurden auf allen Kristallen gefunden.

Die Höhe einer Stufe von CaF_2 , SrF_2 und BaF_2 entspricht in der Regel nicht mehr als einer der in Kapitel(4.1) beschriebenen Tripellagen. Bei NaCl treten Höhen des Vielfachem einer halben Gitterkonstante auf, wie dies in Abbildung 4.4 gut zu erkennen ist.

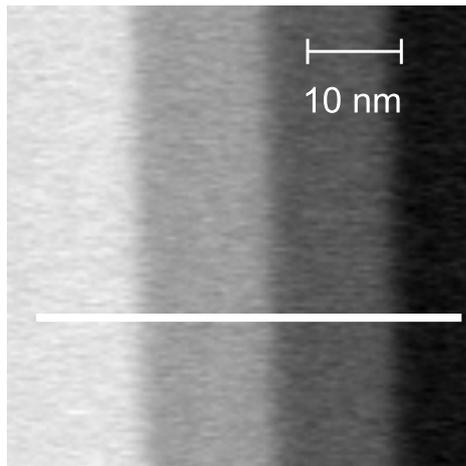
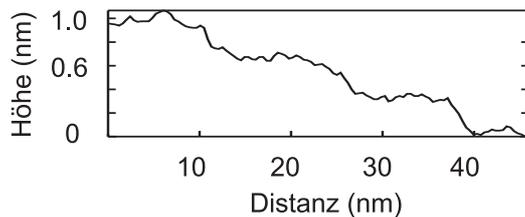


Abbildung 4.4:

Die Oberflächen von NaCl in einem $50 \times 50 \text{ nm}^2$ großem Ausschnitt. Die Höhenskala beträgt 1.2 nm , das Rauschen $\sim 1.5 \text{ \AA}$.



Dort ist neben der Aufnahme ein Schnitt durch die Oberfläche abgebildet, in der die Stufenhöhen direkt ablesbar sind. Höhere Stufen sind bei allen Kristallen äußerst selten; wenn sie auftreten, können sie aber einige hundert Nanometer oder gar Mikrometer hoch sein. So hohe Stufen sind zum Teil schon im Lichtmikroskop oder mit dem bloßen Auge sichtbar. Bei den drei Kristallen CaF_2 , SrF_2 und BaF_2 erfolgt also Spaltung entlang der (111)-Richtung in der F—F Ebene. Die perfekte oberste Lage wird dementsprechend von Fluorionen gebildet. Bei NaCl sollten abwechselnd Na- und Cl-Ionen die Oberfläche aufbauen.

Messungen an verschiedenen Stellen mehrerer gespaltener Kristalloberflächen deuten intuitiv darauf hin, daß BaF_2 und SrF_2 eine geringere Anzahl von Stufen als zu CaF_2 aufweisen. Wie auch in [OHMG92] beschrieben, findet man auf den BaF_2 - und SrF_2 -Oberfläche in einem Ausschnitt von $3^2 \mu\text{m}^2$ oft keine einzige Stufe, wohingegen bei CaF_2 fast immer Stufen vorzufinden sind. Dieses könnte mit der kritischen Spaltenergie, die zum Spalten eines Kristalles benötigt wird, verglichen werden. Es ist bekannt, daß bei Erdalkali-Halogeniden mit abnehmenden Kationenradius bzw. zunehmender Bindungsenergie zwischen den Kristallionen die Spaltenergie ebenfalls

zunimmt. Bei CaF_2 ist sie am größten, bei BaF_2 am kleinsten [BF78]. Dagegen sind an der Stelle, an der die scharfe Metallklinge zum Spalten angesetzt wurde, bei allen drei Kristallen viele hohe Stufen anzutreffen. Das liegt an der beim Spalten verursachten großen Spannung, der gerade am Ansatzpunkt des Messers ausgeübt wird.

Die Terrassen auf den UHV-gespaltenen Oberflächen sind atomar flach. Dies belegen Aufnahmen verschiedenen Maßstabes, die im Rahmen des Rauschens auf den Terrassen keine Erhebungen zeigen, Abbildung 4.4 soll als Beispiel dienen. Ein Beispiel in atomarer Auflösung ist im nächsten Kapitel in Abbildung 5.1 auf CaF_2 zu sehen, die einen $8 \times 8 \text{ nm}^2$ großen Ausschnitt auf einer Terrasse darstellt.

4.2.2 Topographie an Luft gespaltenen Kristalle

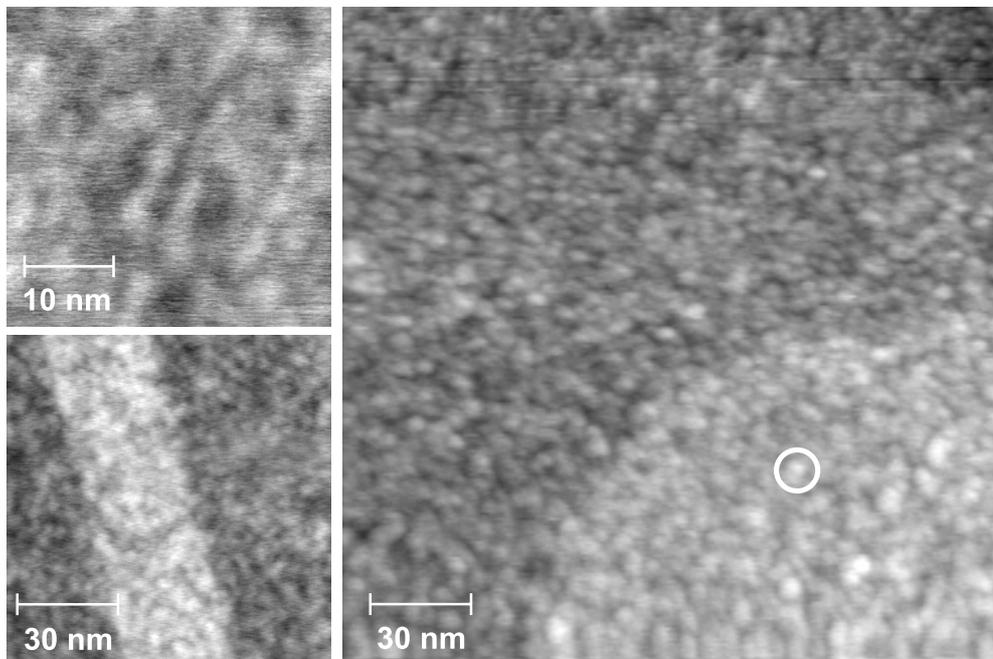


Abbildung 4.5: Die körnige, unregelmäßige Struktur nach dem Spalten an Luft auf NaCl (rechts), BaF_2 (links oben) und CaF_2 (links unten). Die Höhenskalen betragen 1.9 nm, 0.5 nm und 1.0 nm.

Werden die Kristalle an Luft gespalten und danach im Ultrahochvakuum untersucht, macht sich auf den Terrassen ein deutlicher Unterschied zu im Ultrahochvakuum gespaltenen Kristallen bemerkbar: Abbildung 4.5 zeigt Ausschnitte von Oberflächen auf CaF_2 , BaF_2 und NaCl . Man erkennt eine unregelmäßig körnige Struktur, die bei allen Kristallen ähnlich aussieht. Ein kleines Objekt hat in der Regel einen Durchmesser von 3-5 nm und eine durchschnittliche Höhe von 2-3 Å. Bei NaCl ist sie ein wenig größer, sie beträgt 4 Å. Durch Heizen der Kristalle bis auf 435 K konnte

keine Oberfläche hergestellt werden, die der im UHV gespaltenen glich. Höhere Temperaturen konnten nicht eingestellt werden, da dann der Kleber, der zur Montage der Proben auf der Probenvorrichtung verwendet wurde, ausgegast wäre.

Die Stufenformen von CaF_2 , SrF_2 und BaF_2 gleichen denen von im Ultrahochvakuum gespaltenen Kristallen und wurden nach der Spaltung an Luft wahrscheinlich bezüglich ihrer Form nicht verändert, sie weisen die oben beschriebenen Stufenformen auf. Anders dagegen bei NaCl , in der eine runde Stufe in der Abbildung 4.5 sichtbar ist. Aufnahmen im größerem Maßstab zeigen auf NaCl Schraubenversetzungen, die durch die Löslichkeit der Stufen zur Minimierung der Oberflächenenergie entstanden sind [Ben97].

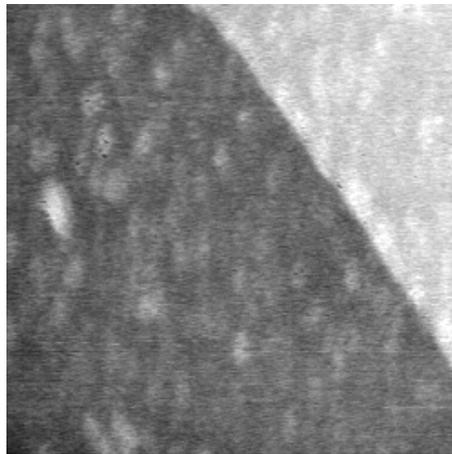


Abbildung 4.6: CaF_2 -Oberfläche nach 30 Tagen im Ultrahochvakuum. Der Ausschnitt beträgt $100 \times 100 \text{ nm}^2$, die Höhenskala 0.95 nm.

Eine Oberflächenmodifikation war auch bei Kristallen erkennbar, die mehrere Wochen lang im Ultrahochvakuum blieben. Abbildung 4.6 zeigt die CaF_2 -Oberfläche nach etwa 30 Tagen im Ultrahochvakuum. Es sind einzelne Objekte mit einem mittleren Durchmesser von 3-5 nm erkennbar, die eine Höhe von ~ 3 nm haben.

4.3 Sauerstoff- und Wasserdosierungen auf Fluoridkristallen

Um die Herkunft der auf den luftgespaltenen Kristallen vorliegenden Erscheinungen zu klären, wurden systematische Messungen mit Sauerstoff- und Wasserdosierungen an UHV-gespaltenen Kristallen vorgenommen. Den Anlaß zur Auswahl der beiden Gase gaben die in der Diskussion beschriebene Messungen (Kapitel 4.4). Die Kristalle wurden, wie in Kapitel (4.2.2) beschrieben, gespalten, für 3-5 Stunden lang erhitzt und abgekühlt. Vor jeder Dosierung bei Raumtemperatur wurden die Kristalloberflächen mit im UHV gespaltenen Kristallen verglichen.

4. Oberflächentopographie von Fluoridkristallen

Zuerst wurden zwei Sauerstoff-Dosierungen vorgenommen, die bei CaF_2 , SrF_2 und BaF_2 zu einer Modifikation der Oberflächen führten. Die Dosierungen lagen zum einen bei $1.4(1) \cdot 10^6 \text{ L}$ und zum anderen bei $5.4(1) \cdot 10^6 \text{ L}$. Die zweite setzte sich aus zwei Dosierungen zusammen, aus der ersten genannten und aus einer dreistündigen Dosierung bei $5 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$.

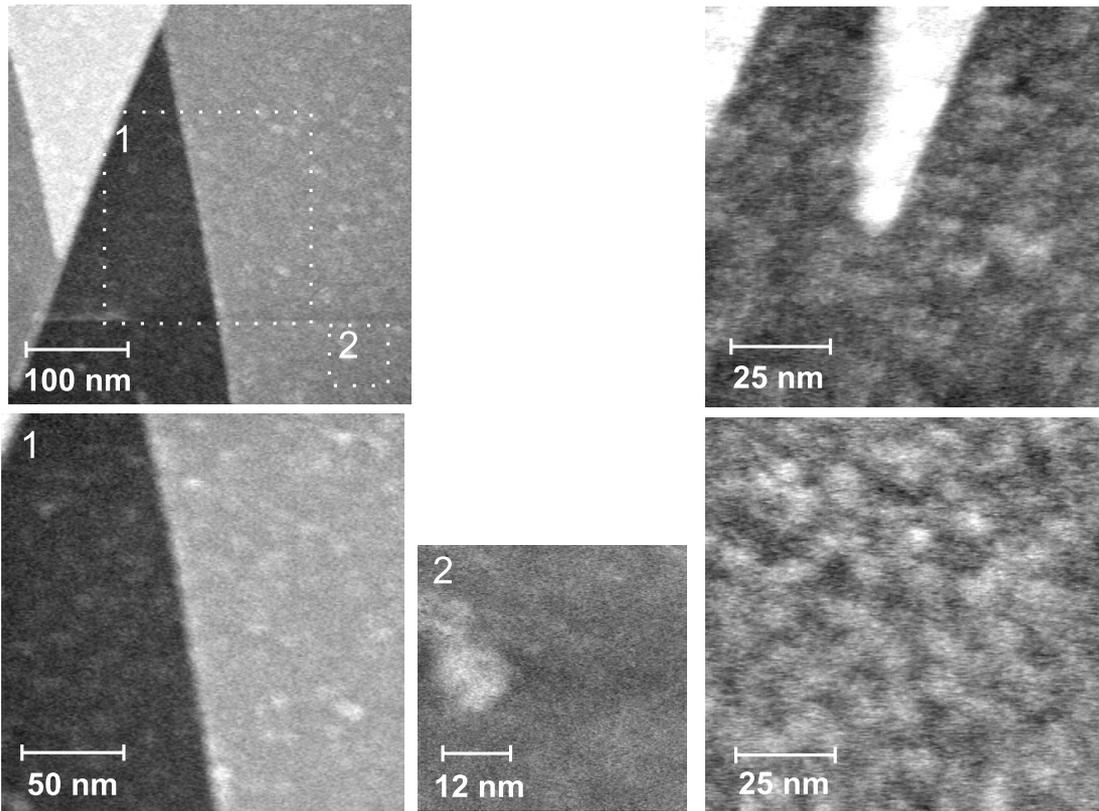


Abbildung 4.7: Die Oberfläche von SrF_2 nach zwei Sauerstoffdosierungen. Die linken drei Aufnahmen wurden nach einer Dosierung von $1.4(1) \cdot 10^6 \text{ L}$ an einer Stelle auf dem Kristall gewonnen, die rechten zwei nach $5.4(1) \cdot 10^6 \text{ L}$. Die Höhenskalen betragen 1.3 nm, 1.1 nm, 0.6 nm, 0.8 nm und 0.5 nm (von links oben nach rechts unten gelesen).

Die linken drei Aufnahmen in Abbildung 4.7 zeigen die Oberfläche von SrF_2 in verschiedenen Maßstäben nach der ersten Dosierung. Links oben ist ein $400 \times 400 \text{ nm}^2$ großer Ausschnitt der Oberfläche mit typischen Stufenformen zu sehen. In der Aufnahme markiert das gestrichelte, $200 \times 200 \text{ nm}^2$ große Quadrat den Ausschnitt der unteren Aufnahme. In dieser erkennt man flockenartige Gebilde, die nicht ganz die Oberfläche bedecken. Sie haben einen Durchmesser zwischen 3 nm und 10 nm und eine Höhe von 2 Ångström. Die dritte $50 \times 50 \text{ nm}^2$ große Aufnahme zeigt eine Vergrößerung einer "Flocke". An den Kanten von Stufen sind kleine Erhebungen erkennbar,

die auch reproduzierbar aufgenommen wurden. Nach der zweiten Dosierung bilden sich dichtere Strukturen, zwei Aufnahmen von SrF_2 sind auf der rechten Seite von Abbildung 4.7 vorhanden. Die obere enthält eine spitz zulaufende Stufe, die einen Vergleichsmaßstab in lateraler Auflösung und der Höhenskala liefert. Die unteren Aufnahme erinnert an ähnlich aussehende Oberflächen von an Luft gespaltenen Kristallen. Die mittlere Höhe beträgt 2 Ångstrom.

Gleiche Ergebnisse wurden auch bei CaF_2 und BaF_2 erzielt. Abbildung 4.8 zeigt Aufnahmen von BaF_2 , die bei der zweiten Dosierung vorgenommen wurden.

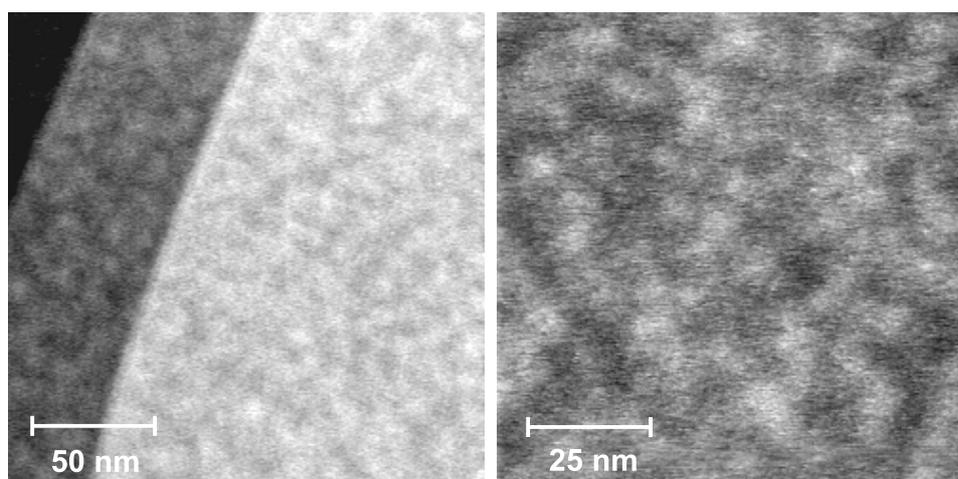


Abbildung 4.8: BaF_2 nach der zweiten Sauerstoffdosierung. Die rechte $100 \times 100\text{nm}^2$ große Aufnahme zeigt einen Ausschnitt von der $200 \times 200\text{nm}^2$ großen linken auf einer Terrasse. Die $100 \times 100\text{nm}^2$ großen Ausschnitte lagen etwa 700nm weit voneinander entfernt. Die Höhenskalen betragen 1.4nm und 0.4nm .

Bei Dosierungen mit Wasser zeigten sich ähnliche Strukturen. Abbildung 4.9 zeigt Aufnahmen, die an einer BaF_2 -Oberfläche nach Dosierungen von $3.2 \cdot 10^2\text{L}$, $3.7 \cdot 10^4\text{L}$ und $3.1 \cdot 10^5\text{L}$ vorgenommen wurden. Bei $3.2 \cdot 10^2\text{L}$ gibt es noch keine großen Veränderungen auf der Oberfläche, erst ab der zweiten Dosierung machen sich erste deutliche Anzeichen einer Modifikation bemerkbar. Es treten wieder flockenähnliche Gebilde mit einem Durchmesser von $3\text{-}10\text{nm}$ und einer Höhe von $1\text{-}2\text{Å}$ auf. Mit zunehmender Dosis nimmt ihre Anzahl nicht aber die Höhe zu.

4.4 Vergleich mit Ergebnissen anderer Arbeiten

Mehrere Arbeitsgruppen haben sich schon mit der Adsorption von Sauerstoff und Wasser auf Erdalkali-Halogenid-Kristallen, speziell auf CaF_2 und BaF_2 , beschäftigt und festgestellt, daß die Reaktionen auf den Oberflächen mit Gasen relativ träge und langsam ablaufen. Alle Arbeiten zusammenbetrachtet zeigen, daß Oberflächen-defekte maßgeblich an dem Adsorbatprozeß beteiligt sind und diesen beschleunigen.

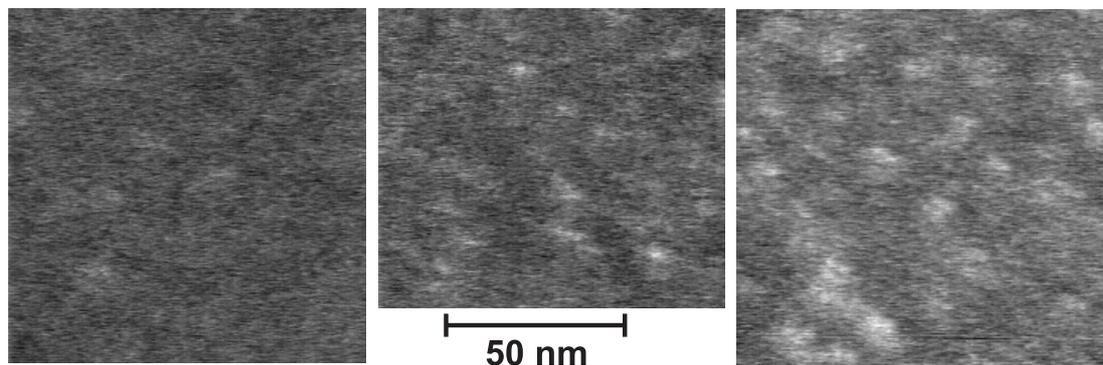


Abbildung 4.9: BaF₂ nach drei Wasserdosierungen. Die Höhenskala beträgt bei allen Kristallen 0.5 nm.

Um einen Überblick und Diskussionsmaterial zu geben, werden zuerst die Ergebnisse der Arbeitsgruppen, die SHG-, XPS-, UPS-, und Heliumatomstrahlbeugungsmessungen an gespaltenen und polierten Kristallen vorgenommen haben, vorgestellt und danach mit den Kraftmikroskop-Aufnahmen verglichen.

4.4.1 SHG- und XPS-Messungen an CaF₂(111) und BaF₂(111)

In der Arbeitsgruppe Matthias wurde das Verhalten von Wasserdosierungen auf polierten CaF₂- und BaF₂-Kristalleoberflächen mittels der Erzeugung von frequenzverdoppeltem Licht (SHG) untersucht und daraus eine Geometrie für die Wasseradsorption abgeleitet [ZRM92]. Bei diesen Messungen wurden optisch polierte Kristalle verwendet, die vor den Messungen mindestens 5 Stunden lang auf 700 K erhitzt wurden.

Bei beiden Kristallen wurde bei Raumtemperatur mit zunehmender Dosierung ab 10⁴ L eine Abnahme des totalen SHG-Signals beobachtet, das bei 10⁶ L sättigte. Die Autoren interpretierten dieses Verhalten als Dämpfungseffekt, der durch das adsorbierte Wasser verursacht wurde. Wasser soll bei der Adsorption nicht dissoziieren, da Infrarot-Absorptionsspektren an den Kristallen die Scher-Schwingungen von H₂O gezeigt hatten. Die Photonenenergie des frequenzverdoppelten Lichtes von 5.11 eV gaben auch keinen Anlaß für eine Dissoziation der Wassermoleküle, für die eine Energie von 5.11 eV benötigt wird (H-HO-Bindung).

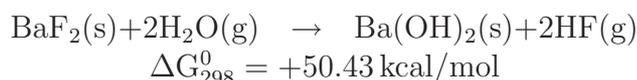
Die azimutale Anisotropie des SHG-Signals, das die Symmetrie der Oberfläche widerspiegelt, fiel jedoch in Abhängigkeit der Wasserdosis bei beiden Kristallen unterschiedlich aus: Bei CaF₂ erreichte sie ein Maximum bei 10⁴ L, fiel aber bei weiterer Dosierung wieder ab. Die Anisotropie bei BaF₂ blieb jedoch erhalten. Diese Unterschiede wurden so gedeutet, daß auf BaF₂ wegen Übereinstimmung der Gitterstruktur Wasser in einer Eisstruktur kristallisieren kann. Die Substratsymmetrie

wird dabei bei allen Bedeckungen beibehalten. Die Kristallstruktur von CaF_2 stimmt dagegen nicht mit der von Eis überein, so daß sich die Bedeckung irregulär ausbildet und damit die Anisotropie zerstört.

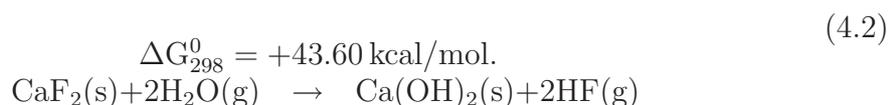
Molekulardynamische Berechnungen von Wassermann und Mitarbeitern zeigten übereinstimmende Ergebnisse [WRM94]. Danach wächst Wasser auf CaF_2 -Oberflächen zunächst in Form von ausgerichteten Clustern auf, die bei einer Bedeckung von 0.5 Monolagen ringförmige Hexamere bilden. Höhere Bedeckungen führen zu einer irregulären Struktur, wobei ab einer Monolage sich ein Gleichgewicht von Adsorption und Desorption einstellt. Auf BaF_2 kristallisiert Wasser in einer Eisstruktur.

Gegensätzliche Ergebnisse lieferten Arbeiten von Y. Wu et. al, die Messungen an polierten CaF_2 - und BaF_2 -Kristallen mittels Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS) durchführten [WMGM94]. Sie verwendeten polierte Kristalle, die sie zuerst mit Ar^+ -Ionen bestrahlt und danach auf mehr als 700 K erhitzt hatten. Die Photonenenergie der Mg $K\alpha$ -Quelle lag bei 1253.6 eV.

Wasserdosierungen bei Raumtemperatur zeigten Adsorptionen von sauerstoffhaltigen Molekülen, die durch Dissoziation von Wasser herrührten. Nach einer Dosierung von 10 L ergaben Abschätzungen eine Bedeckung von 0.5 Monolagen, die auf einer logarithmischen Dosierungsskala linear wachsend verläuft und selbst bei 10^7 L nicht sättigte. Die Autoren schlossen daraus, daß der Adsorptionsprozeß sehr langsam abläuft und sich selbst bei 10^7 L nur 1.2 – 1.5 Monolagen bilden. Sie nahmen Bezug auf die Reaktionsgleichungen



und



und nahmen an, daß durch die Dissoziation OH entsteht und Fluor in Form von HF die Oberfläche verläßt. Diese Reaktionen sind thermodynamisch nicht begünstigt, doch gibt es nach Meinung der Autoren Gründe, welche die Reaktionen ermöglichen könnten: Zum einen ist der Wasserdruck vor der Oberfläche größer als der von HF, was ein thermodynamisches Ungleichgewicht zur Folge hat, zum anderen beschleunigen Oberflächendefekte, die für die Dissoziation verantwortlich sind, die Reaktionen. Die aus der Dissoziation resultierenden, sauerstoffhaltigen Moleküle bauen dann die oberste Fluorschicht ab. Nach 10^7 L haben sie die oberste Fluorschicht ersetzt. Es findet also nicht wie von Zink vermutet, eine Adsorption statt, sondern eine chemische Reaktion auf der Oberfläche.

Die Ergebnisse der eben vorgestellten beiden Arbeiten sind nicht mit denen von Messungen an gespaltenen Kristalloberflächen vergleichbar, da die oben genannten Prozesse auf polierten Oberflächen, die eine höhere Defektdichte aufweisen, unter anderen Bedingungen abläuft. Im folgenden werden daher jetzt Messungen an gespaltenen Kristalloberflächen vorgestellt.

4.4.2 Heliumatomstrahlbeugungs-Messungen an $\text{CaF}_2(111)$

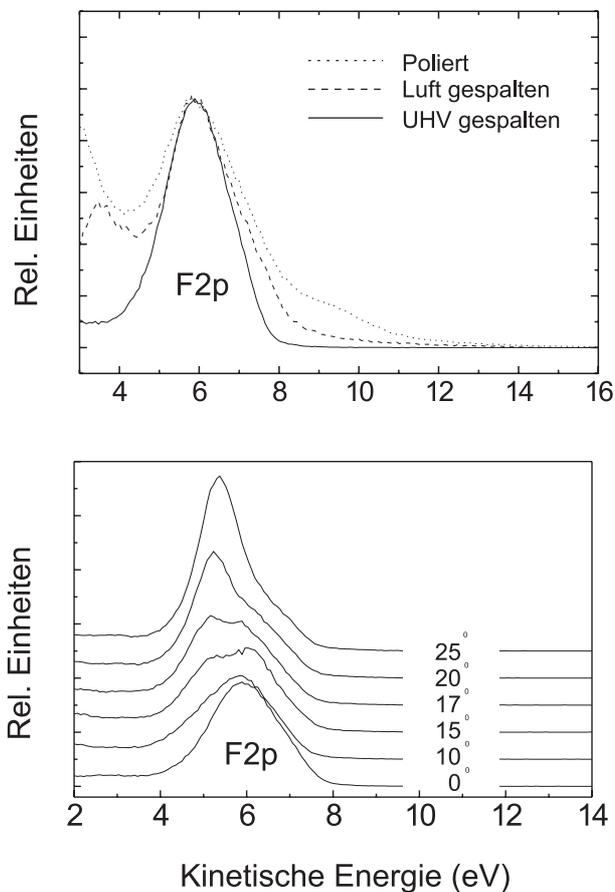
Die Heliumatomstrahlbeugung, kurz Heliumbeugung, zählt zu den Meßverfahren, die regelmäßige Oberflächenstrukturen untersuchen kann, ohne die Oberfläche während der Messung zu beeinflussen. A. Lehmann und Mitarbeiter nutzten sie, um Wasseradsorption auf UHV gespaltenen CaF_2 -Oberflächen bei tiefen Temperaturen und Raumtemperatur zu untersuchen [LKR95]. Die Heliumatome hatten dabei eine Energie von 25 meV.

Im Gegensatz zu den SHG- und XPS-Messungen (Kapitel 4.4.1) zeigten Wasserdosierungen bei Raumtemperatur nach mehreren Stunden bei einem Druck von 10^{-6} mbar keine nennenswerten Änderungen in den Helium-Beugungsintensitäten. Erst bei tiefen Temperaturen um 130 K konnten die Autoren eine Wasseradsorption feststellen: Bei einem Druck von $4 \cdot 10^{-8}$ mbar nahm das Signal des spekularen Reflexes anfangs ab um dann nach 20 s wieder anzusteigen. In diesem Moment entwickelte sich nach Meinung der Autoren eine $p(4 \times 4)$ Struktur auf der CaF_2 -Oberfläche. Sie sollte aus hexagonal angeordneten Wasserverbindungen bestehen, die aufgrund ihrer schwachen Bindung zur Oberfläche eine quasiflüssige Wasserphase einnahm. Die $p(4 \times 4)$ -Struktur verschwand wieder mit steigender Bedeckung, was eine Abnahme des Signals zur Folge hatte. Offenbar bildeten sich danach unregelmäßige Strukturen auf der CaF_2 -Oberfläche.

4.4.3 UPS-Messungen an $\text{CaF}_2(111)$

Dieses Unterkapitel beschäftigt sich mit der Photoelektronenspektroskopie an CaF_2 -Kristallen bei einer Photonenenergie von 21.2 eV, die an Luft und im Ultrahochvakuum gespalten wurden bzw. poliert waren. Desweiteren werden Ergebnisse von sauerstoff- und wasserdosierten CaF_2 -Kristallen präsentiert. Adsorbate machen sich dabei in dem Spektrum durch Veränderungen der Linien, insbesondere durch Intensitätsänderungen, und durch neu hinzukommende Linien bemerkbar. Um die Oberflächenladung zu reduzieren, mußten die Kristalle auf 500 K erhitzt werden. Alle Messungen wurden von Marten Huisinga aus unserer Arbeitsgruppe im Rahmen seiner Dissertation gewonnen.

Die obere Graphik in Abbildung 4.10 zeigt drei Spektren von CaF_2 mit drei verschiedenen Kristallpräparationen. Die in der Abbildung durchgezeichnete Kurve stellt das Spektrum von einer im Ultrahochvakuum gespaltenen CaF_2 -Oberfläche dar, in dem die F2p-Spektrallinie erkennbar ist. Ihre rechte Flanke definiert die

**Abbildung 4.10:**

Die obere Messung zeigt Spektren von einem polierten, an Luft und im UHV gespaltenen CaF_2 -Kristall. Die untere Graphik zeigt Spektren eines im UHV gespaltenen Kristalls zu verschiedenen Emissionswinkeln.

Valenzbandoberkante. Änderungen des Emissionswinkels führen zu einer Änderung der Linienform, die Valenzbandkante verschiebt sich dabei nicht. Spektren zu verschiedenen Emissionswinkeln sind in der unteren Graphik dargestellt. In der oberen Graphik ist zum Vergleich ein Spektrum von einer an Luft gespaltenen CaF_2 -Oberfläche enthalten, in der die F2p-Linie breiter ist und zusätzliche besetzte Zustände in der Bandlücke erscheinen. Das Spektrum verändert sich nicht, wenn der Emissionswinkel verändert wird. Das gleiche Verhalten weist ein polierter Kristall auf, dessen F2p-Spektrallinie noch breiter ist, als die des an Luft gespaltenen Kristalls.

Aus diesen Messungen und aus Berechnungen, die in [HR98] angestellt wurden ist anzunehmen, daß an Luft gesplante CaF_2 -Kristalle eine mit Sauerstoffverbindungen angereicherte Oberfläche besitzen, auf der Fluor durch OH^- ersetzt und in Form von HF und F_2 entwichen ist.

Der Austausch des Fluors tritt wahrscheinlich auch bei einem gespaltenen Kristall auf, der mit Sauerstoff dosiert wird: Mit zunehmender Dosierung nimmt die F2p-Linienintensität ab, eine zweite neue Linie, die als O2p-Linie identifiziert

werden kann, nimmt in ihrer Intensität dagegen zu. In Abbildung 4.11 ist eine Messung nach einer Sauerstoffdosierung zu sehen, in der sich die O2p-Linie rechts neben der F2p-Linie befindet. Andere, erste Messungen nach Wasserdosierungen mit 15 L bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-8}$ mbar zeigen eine kleine Erhebung an der Valenzbandoberkante, deren Ursache jedoch nicht klar ist. Sie kann entweder von Wasser oder dissoziierten Wasser oder auch von dem in der UHV-Kammer enthaltenem Restgas stammen. Messungen mit Dosierungen von Stickstoff und Kohlendioxid zeigen keine Änderungen auf der Oberfläche.

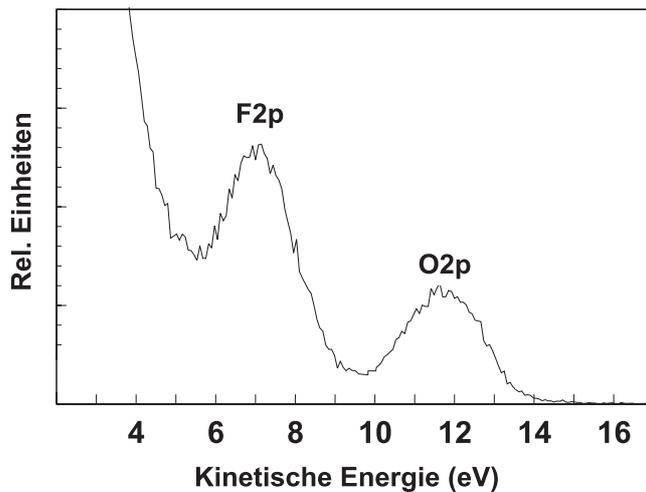


Abbildung 4.11:
Spektrum nach einer Sauerstoffdosierung. Zuvor wurde der CaF_2 -Kristall im UHV gespalten.

4.5 Zusammenfassende Diskussion

Die Aussagen aller Arbeiten lassen vermuten, daß Oberflächendefekte bei den Sauerstoff- und Wasserdosierungen eine maßgebliche Rolle spielen. Wasser und Sauerstoff dissoziieren an den Oberflächendefekten, deren sauerstoffhaltige Bestandteile die obersten Fluorionen ersetzen, wohingegen das Fluor in Form von HF oder F_2 entweicht.

Die UPS-Messungen belegen, daß das Polieren zusätzliche Oberflächendefekte erzeugt (siehe Abbildung 4.10). Aus diesem Grund sind Messungen an polierten Kristallen wahrscheinlich nicht mit denen an gespaltenen Kristallen vergleichbar, da aufgrund der ungleich höheren Defektdichte der Adsorptionsprozeß unter anderen Bedingungen abläuft.

Von diesen Überlegungen ausgehend, erscheint es jedoch verwunderlich, daß Heliumbeugungs-Messungen nach Wasserdosierungen bei einem Druck von 10^{-6} mbar auf keine Veränderungen der CaF_2 -Oberfläche hindeuten. Sie besagen damit, daß auf einer gespaltenen Oberfläche nahezu keine Defekte vorhanden sind. Dagegen liefern die hier vorgestellten Kraftmikroskop-Aufnahmen schon nach $\sim 5 \cdot 10^4$ L

Wasserdosierung auf BaF₂ erste Anzeichen auf Veränderungen (Abb. 4.9). Der Grund in diesem Unterschied sollte nicht an den zwei verschiedenen Kristallen liegen, da CaF₂ und BaF₂ die gleiche Gitterstruktur haben und eine Oberfläche besitzen, die von Fluorionen gebildet wird. Das Madelungspotential für Fluor beträgt bei CaF₂ 10.74 eV, bei BaF₂ 9.45 eV [Hay74]. Dieses deutet darauf hin, daß bei beiden Kristallen eine ähnlich große Energie benötigt wird, Fluor bei dem oben angegebenen Prozeß durch sauerstoffhaltige Verbindungen zu ersetzen. Ebenso kann die Unempfindlichkeit der Heliumbeugung als auch Artefakte, die von der Spitze des Kraftmikroskops produziert wurden, ausgeschlossen werden. Die Heliumbeugung hätte bei den Strukturen in Abbildung (4.9) eine Verringerung der Beugungsintensitäten zur Folge gehabt, da die von den Fluorionen gebildete, geordnete Oberflächenstruktur gestört ist. Der Unterschied der beiden Meßergebnisse bleibt unklar.

Kraftmikroskop-Aufnahmen und UPS-Messungen von an Luft gespaltenen Kristallen (Kapitel(4.2.2), Kapitel(4.4.3)) zeigen beide Veränderungen auf der Oberfläche. Die Winkelunabhängigkeit der F2p-Linie weist auf eine unregelmäßige Oberfläche hin, die auch in den Kraftmikroskop-Aufnahmen sichtbar ist. Den Interpretationen der UPS-Messungen zur Folge läßt sich vermuten, daß es sich bei den Strukturen in Abb. 4.5 um Sauerstoffverbindungen handelt. Temperaturen von 820 K stellen nicht die UHV gesplattete Oberfläche wieder her, die Adsorbate gehen mit der Oberfläche eine chemische Bindung ein.

Sauerstoffdosierungen auf einer gespaltenen CaF₂-Oberfläche zeigen in den UPS-Messungen schon nach einigen 10 L eine Abnahme der F2p-Linienintensität. Veränderungen auf den Oberflächen der drei Fluoridkristalle sind in den Kraftmikroskop-Aufnahmen erst nach 10⁶ L erkennbar. Eine mögliche Ursache für diesen Unterschied könnte der Einfluß der Photonenbestrahlung auf die UPS-Messungen sein, da die Photonenenergie von 21.2 eV zum Erzeugen von Defekten ausreicht. Dies bestätigen auch jüngste UPS-Messungen an CaF₂ ohne Dosierung: Es wurden an einer frisch gespaltenen CaF₂-Oberfläche eine Messung vorgenommen, bei der die Oberfläche bis zu einer Stunde ständig der Photonenbestrahlung ausgesetzt war. Im Laufe der Zeit nahm die F2p-Intensität ab, ein Hinweis, daß Fluor auf der Oberfläche abgebaut und Oberflächendefekte produziert wurden. Die O2p-Intensität nahm im Laufe der Zeit ein wenig zu, die Oberfläche reagierte mit dem Restgas. Eine Kontrollmessung über den gleichen Zeitraum, bei der nach dem Spalten des Kristalls nach gewissen Zeitabständen kurze UPS-Messungen durchgeführt wurden, ergaben keine Abnahme der F2p-Intensität mit der Zeit, wie bei der Messung zuvor. Daraus schlußfolgernd werden also aufgrund der durch die Photonenbestrahlung zusätzlich erzeugten Defekte mehr Adsorptionsplätze zur Verfügung gestellt, was die Reaktion der Oberfläche mit Sauerstoff unterstützt.

Bisher ist der genaue Ablauf des Adsorbatprozesses noch nicht verstanden, als sehr wahrscheinlich gilt jedoch die Tatsache, daß Gas an Oberflächendefekten dissoziiert. Die Frage taucht auf, ob und wie sie an dem Austausch des Fluors bzw. an der Adsorption beteiligt sind, und ob sie eventuell als Keimzentren dienen.

In den Kraftmikroskop-Aufnahmen ist grob die räumliche Bedeckung zu verschiedenen Sauerstoff- und Wasserdosierungen zu sehen. Anfangs bilden sich etwa 3-10 nm breite und 1-2 Ångstrom hohe Inseln, die zwar gleich verteilt sind, aber keine regelmäßige Anordnung besitzen (Abb. 4.7 und 4.9). Diese Inseln geben vielleicht einen Hinweis auf die eben genannten Keimzentren und deren Konzentration. Ein Oberflächendefekt könnte ein F-Zentrum, ein an einer Fluorstelle lokalisiertes Elektron, sein, das das Gas dissoziiert, deren Bestandteile mit dem F-Zentrum eine Bindung eingehen oder es austauschen. Wasser würde zum Beispiel am F-Zentrum in Hydroxyl und Wasserstoff dissoziieren. Das F-Zentrum wird dem Wasserstoffatom übergeben und desorbiert mit ihm. Das Sauerstoffatom des Hydroxyls sitzt dann an der Stelle des F-Zentrums, wobei das Wasserstoffatom des Hydroxyls aus der Oberfläche herausragt.

Wird ein Gasteilchen an einem Oberflächendefekt adsorbiert, könnten nachfolgende Gasteilchen an dieser Stelle weitere Bindungen eingehen. So könnten Ankerpunkte für weitere diffundierende Defekte entstehen, was zu einem lateralen Wachstum der Inseln führt.

Um den Prozeß in seinem Anfangsstadium näher zu untersuchen, müssen Messungen bei niedrigeren Dosierungen und bei höherer Auflösung gemacht werden. Das 5. Kapitel zeigt in dieser Richtung erste Versuche auf einer CaF_2 -Oberfläche, die mit Sauerstoff dosiert wurde.

5. CaF₂(111): Atomare Auflösung

Die im Kapitel 4.3 vorgestellten Kraftmikroskopaufnahmen nach Sauerstoff- und Wasserdosierungen zeigen Chemisorptionen, die Inseln mit einem Durchmesser von 3-5 nm und einer Höhe von etwa 2 Ångstrom bilden. Um die Anfangsstadien dieser Inselbildung näher zu untersuchen, müssen bei einer höheren Auflösung kleinere Dosierungen vorgenommen werden.

Die Auflösung wurde demzufolge durch Messungen an der Si(111)7x7-Überstruktur verbessert (Kapitel 2.3.2), so daß im Anschluß daran Messungen an der CaF₂-Oberfläche erfolgten. Die Ergebnisse werden in dem folgenden Kapitel 5.1 präsentiert. Im letzten Kapitel (Kapitel 5.2) werden dann atomar aufgelöste Aufnahmen der CaF₂-Oberfläche, die während einer geringen Sauerstoffdosierung gewonnen wurden, vorgestellt.

5.1 Messungen an einer gespaltenen Oberfläche

Die CaF₂-Kristalle wurden im Ultrahochvakuum bei einem Druck von $6 \cdot 10^{-10}$ mbar gespalten und über Nacht bei einer Temperatur von 397 K ausgeheizt. Nach dem Abkühlen der Kristalle auf Raumtemperatur erfolgte die Annäherung der mit 83 kHz schwingenden Spitze an die Oberfläche mittels des Signales der Energieaufnahme (siehe Kapitel 2.3.2.2).

Die Aufnahme in Abbildung 5.1 zeigt die CaF₂-Oberfläche mit einem $8 \times 8 \text{ nm}^2$ großem Ausschnitt in atomarer Auflösung. Die Δf -Regelung war auf eine konstante Frequenzverstimmung von -160 Hz eingestellt. Die Schwingungsamplitude wurde mit Hilfe einer Kraftabstandskurve (siehe Kapitel 2.2.2) zu 88 nm bestimmt. Die Aufnahme erwies sich als invariant gegenüber Änderungen der Rasterrichtung und der Rastergeschwindigkeit. Deutlich ist eine hexagonale Anordnung von hellen "Erhebungen" zu erkennen, die einen Abstand von 4.0 Ångstrom besitzen, der Fehler beträgt 0.5 Ångstrom. Dieser Abstand stimmt also innerhalb der Ungenauigkeit sehr gut mit dem theoretischen Wert (siehe Tab. 4.1) von 3.86 Ångstrom überein, der den Abstand zwischen zwei Fluor- bzw. Kalziumionen darstellt. Aus der hexagonalen Anordnung kann nicht geschlossen werden, daß es sich um eine von Fluor- oder Kalziumionen gebildete Oberfläche handelt, da sowohl eine Fluor als auch eine Kalzium abgeschlossene Oberfläche diese Anordnung aufzeigen würde.

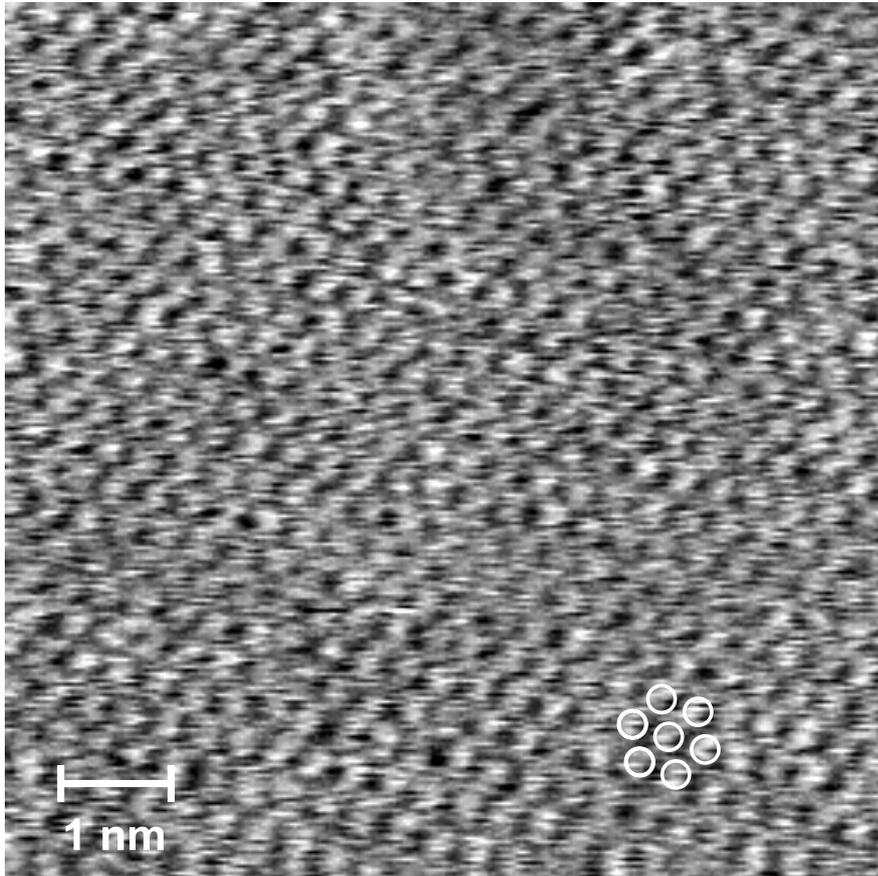


Abbildung 5.1: Die CaF_2 -Oberfläche in atomarer Auflösung. Die Höhenskala beträgt bei allen drei Aufnahmen 2.2 \AA .

Dagegen geben die auf CaF_2 gemessenen Stufenhöhen (Kapitel 4.2.1) einen Hinweis darauf, daß die Oberfläche von Fluorionen terminiert wird. Die Einheitszelle der Fluorionen ist zur Orientierung in Abbildung 5.1 weiß eingezeichnet, und wurde an den hellen “Erhebungen” willkürlich orientiert.

Die an der $\text{Si}(111)7\times 7$ -Überstruktur erstellten “non-contact”-Aufnahmen in Kapitel 2.3.2.2 zeigten eine invertierte Höhendarstellung. Dunkle Stellen in der Aufnahme entsprechen Adatomen, helle Vertiefungen. Es stellt sich die Frage, ob die hellen “Erhebungen” in der Aufnahme 5.1 Ionen oder die Stellen zwischen den Ionen darstellen. Um dieser Frage nachzugehen, sind in Abbildung 5.2 oben Aufnahmen mit einem $1.9 \times 2.0 \text{ nm}^2$ großen Ausschnitt der Oberfläche zu sehen, die parallel gewonnen wurden und die Biegebalkenbewegung beim Rastern in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung darstellen. Aufgrund der sehr guten Auflösung ist die hexagonale Anordnung besser erkennbar, die Einheitszelle der Fluorionen ist in der rechten oberen Aufnahme weiß eingezeichnet und wurde an den hellen

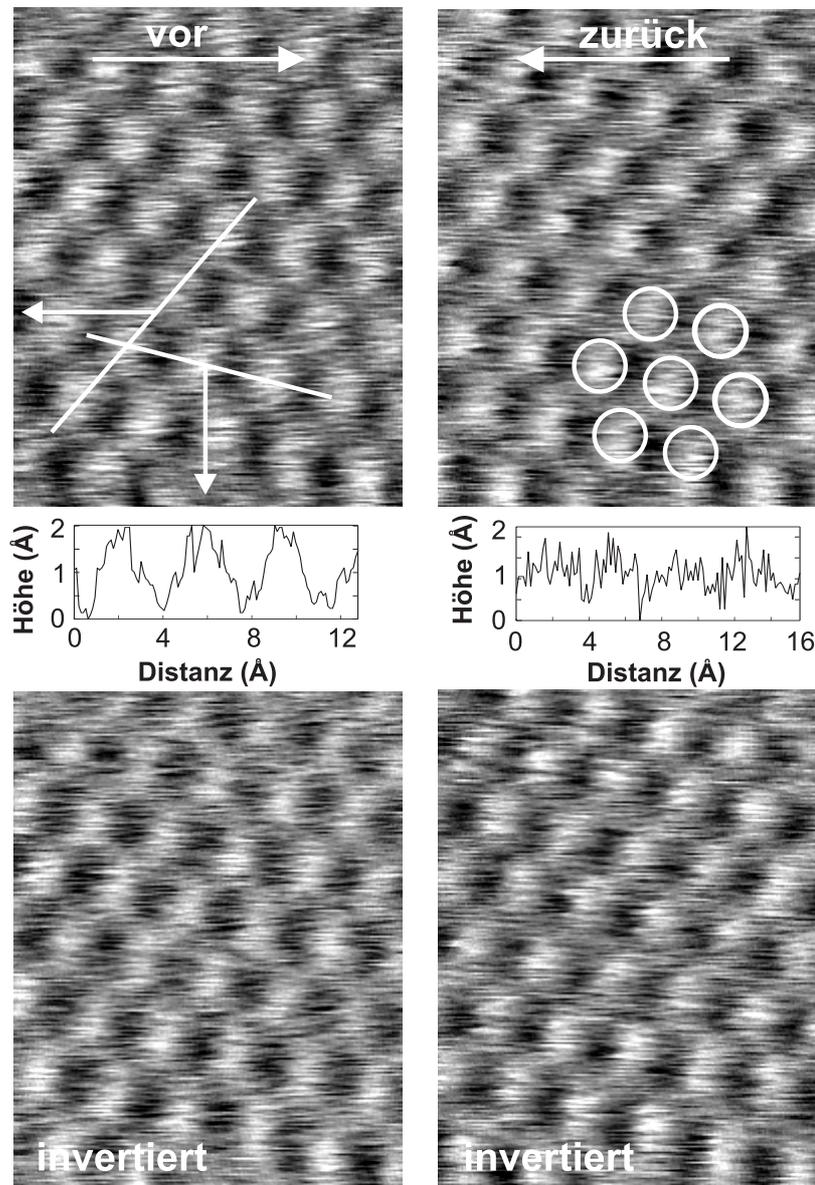


Abbildung 5.2: Ein kleiner Ausschnitt der CaF_2 -Oberfläche in atomarer Auflösung. Die Höhenskala beträgt 2.2 \AA . Die Bilder wurden nachträglich entzerrt.

“Erhebungen” willkürlich ausgerichtet. Die Aufnahmeparameter sind die gleichen wie von der in [Abbildung 5.1](#). Zum Vergleich sind unten die zu ihnen invertierten Aufnahmen dargestellt. Der Vergleich zeigt, daß bei allen vier Aufnahmen “Erhebungen” Ionen darstellen können. Auffallend ist dabei, daß die linke obere der rechten unteren sehr ähnlich ist, das gleiche gilt auch für die beiden anderen Aufnahmen. Es findet eine Invertierung nach einem Wechsel der Rasterrichtung statt. Ein anderes Merkmal scheint unabhängig von der Rasterrichtung zu sein:

Neben jeder hellen “Erhebung” befindet sich ein dunkler schwarzer Schatten. Dies führt zu Reihen, mit zwei verschiedenen Korngattungen von ~ 0.5 Ångstrom und ~ 1.5 Ångstrom, die in den Schnitten der Abbildung (5.2) ablesbar sind. Von Bammerlin und Mitarbeitern [BLM⁺97] wurden “non-contact”-Aufnahmen in atomarer Auflösung auf NaCl gewonnen, die eine Korngattung von 0.2-0.3 Ångstrom besitzen. Werte dieser Größenordnung erwartet man auch nach Rechnungen von Livshits und Mitarbeitern [LS98].

Die relativ große Korngattung und die Invertierung nach einem Wechsel der Rasterichtung können mehrere Ursachen haben. Die wahrscheinlichste Interpretation wird im folgendem erläutert: Die Frequenzverstimmung befindet sich nahe dem Minimum ihres abstandsabhängigen Verlaufes. In Abbildung 5.3 ist der abstandsabhängige Verlauf der Frequenzverstimmung Δf schematisch dargestellt.

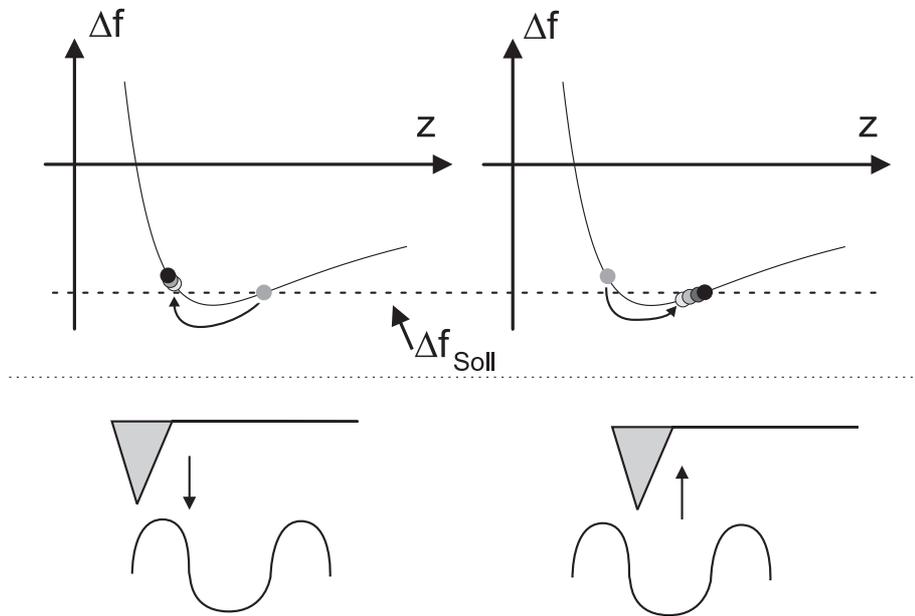


Abbildung 5.3: Erklärung der Invertierung im “non-contact”-Modus. Der Pfeil stellt den Sprung der Frequenzverstimmung Δf dar, wenn die Spitze sich einem Ion nähert (links) bzw. einer Vertiefung (rechts). Die hintereinander angeordneten ausgefüllten Kreise symbolisieren, daß der Regelkreis nachregelt. Über einem Ion wird der Abstand reduziert, über einer Vertiefung vergrößert, wobei dort auf den Sollwert Δf_{Soll} nachgeregelt wird. Die Breite des Minimums ist der Übersicht halber stark verbreitert.

Der Sollwert der Frequenzverstimmung Δf möge sich kurz vor dem Minimum auf der rechten Seite befinden, wobei der Regelkreis immer versucht, Δf konstant zu halten. Dabei reduziert er den Abstand z , wenn die Frequenzverstimmung größer als der Sollwert Δf_{Soll} ist bzw. vergrößert ihn, wenn die Frequenzverstimmung Δf kleiner ist. Bewegt sich die Spitze auf ein Ion zu, so springt der augenblickliche Wert der Frequenzverstimmung aufgrund des geringen Abstandes der Spitze zum

Ion auf die linke Seite auf einen größeren Wert (linke Graphik). Der Regelkreis ist träge eingestellt und kann dabei dem schnellen Sprung der Frequenzverstimmung nicht folgen, er regelt träge nach und reduziert die Entfernung zur Oberfläche, da die Frequenzverstimmung größer als der Sollwert ist. Aufgrund der Trägheit des Regelkreises kommt es aber nicht zu einem Kontakt der Spitze mit der Oberfläche. Die folgende Vertiefung verhindert den Kontakt der Spitze mit der Oberfläche, da die Frequenzverstimmung auf die rechte Seite des Minimums verglichen mit dem Sollwert auf einen kleineren Wert springt. Der Regelkreis vergrößert den Abstand und regelt auf den Sollwert (rechte Graphik). Die Spitze ist von der Oberfläche weiter weg. Folglich findet eine Invertierung in der Höhendarstellung statt: Ionen sind dunkel und deren Zwischenräume hell dargestellt. Zugleich findet eine Streckung der Höhen statt, welche die große Korrugation von 0.5-1.5 Å erklärt.

Eine andere Ursache der zueinander invertierten Aufnahmen in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung könnte auch eine Torsion des Biegebalkens sein: Die Spitze kommt am unteren Umkehrpunkt der Schwingung den Ionen so nahe, daß laterale Kräfte auf sie wirken und eine Torsion des Biegebalkens zur Folge haben. Der vom Biegebalken reflektierte Lichtstrahl kann durch die Torsion derart beeinflusst werden, daß sein Strahlengang geändert wird und auf der Quadrantendiode ein geändertes Signal vorliegt, so daß es zur Invertierung kommt.

Um die Ursache für die eben genannten Effekte zu erklären, sind weitere Messungen nötig, bei denen parallel die Torsion mitgemessen und die Regelung näher untersucht werden muß.

Anhand der Erfahrungen, die im Laufe der Zeit bei Messungen auf der CaF₂-Oberfläche in atomarer Auflösung gewonnen wurden, wird jetzt das Verhalten des Rasterns und die Aufnahmequalität beschrieben, wenn die Regelungsparameter geändert werden.

Die Qualität der Auflösung ist von dem Ändern des Rasterausschnittes, der Rasterrichtung, der Rastergeschwindigkeit, des Abstandes bzw. der voreingestellten Frequenzverstimmung und der Schwingungsparameter während des Rasterns abhängig. Diese Parameter wurden bei allen Aufnahmen solange verändert, bis sich ein optimaler Kontrast und eine gute Auflösung einstellten. Es kann vermutet werden, daß die Atome am vorderen Teil der Spitze ihre Positionen ändern und so die Auflösung beeinflussen. Ein Teilchenaufnahme aus dem Restgas in der UHV-Kammer ist ebenso wahrscheinlich, einen Hinweis geben die Messungen im nächsten Unterkapitel. Die Ursache für die Abhängigkeit von den oben angegebenen Parametern ist allgemein noch nicht klar.

Wie bei den im Kapitel 2.3.2.2 vorgestellten, atomar aufgelösten Aufnahmen der Si(111)7x7-Überstruktur im "non-contact"-Modus, sind höchste Anforderungen an den Regelkreis gestellt, damit die Spitze nicht in den Kontakt mit der Oberfläche gerät. Es hat sich gezeigt, daß Aufnahmen mit einem größeren Maßstab als $10 \times 10 \text{ nm}^2$ zu Instabilitäten der Biegebalkenschwingung führen, die ein Abbrechen des Rasterns zur Folge haben. Der Grund liegt in dem abstandsabhängigen Verlauf

der Frequenzverstimmung, bei dem sich die Frequenzverstimmung nahe dem engen Minimum befindet. Verläuft die Rasterrichtung nicht parallel zur Oberfläche, so kann der Δf -Regelkreis auf den durch die Schräglage der Oberfläche verursachten Höhenunterschied während des Rasterns nicht sofort reagieren, die Schwingung kommt aus dem Gleichgewicht. Ein Ausrichten der Rasterrichtung parallel zur Oberfläche kann dieses Verhalten abschwächen. Ebenso bringen Änderungen der Rasterposition die Schwingung der Spitze aus dem Gleichgewicht, da während der Positionsänderung auch große Höhenunterschiede auf der Oberfläche überwunden werden müssen.

Gemeinsames Merkmal vieler Aufnahmen ist, daß an verschiedenen Stellen der CaF_2 -Oberflächen keine reproduzierbaren Defekte zu erkennen sind. Der Grund könnte zum einen darin liegen, daß immer ein kleiner Bereich gescannt wurde, in dem zufällig keine Defekte anzufinden waren. Zum anderen könnten Defekte, die durch Austausch des Gitterions durch ein anderes Fremdteilchen, zum Beispiel ein F-Zentrum, keinen Unterschied in der Aufnahme liefern. Deren Einfluß auf die Spitze ist noch nicht in einwandfreier Form geklärt. Ebenfalls kann die Mobilität der Defekte so groß sein, das sie mit dem Kraftmikroskop nicht aufnehmbar sind.

Um Oberflächendefekte zu untersuchen, wurden Oberflächendefekte durch Sauerstoffdosierungen erzeugt, die Ergebnisse werden im folgenden Kapitel vorgestellt.

5.2 Messungen während einer O_2 -Dosierung

Die Präparation des CaF_2 -Kristalls erfolgte auf dem gleichen Weg, wie es im Kapitel 5.1 beschrieben wurde. Die Δf -Regelung war auf eine Frequenzverstimmung Δf von -195 Hz eingestellt, die Schwingungsamplitude betrug 88 nm. Die Aufnahmeparameter wurden solange verändert, bis sich ein optimaler Kontrast und eine gute Auflösung einstellte. Danach wurden sie nicht mehr verändert.

Abbildung 5.4 zeigt Aufnahmen kurz vor, während und nach dem Öffnen des Leckventils für den Einlaß von Sauerstoff. Sie sind entsprechend der zeitlichen Reihenfolge numeriert, jede benötigte 5 Minuten. Aufnahme (1) ist die letzte vor dem Öffnen des Leckventils. In ihr ist ein "Verwischen" der hexagonalen Struktur ab der Hälfte der Aufnahme erkennbar, die in Streifen übergeht. Die Aufnahme ist ein Beispiel dafür, daß sich die Qualität der Auflösung während des Rasterns ändern kann, ohne das die Rasterparameter verändert werden. In Aufnahme (2) zeigten sich aufgrund der Vibrationen beim Öffnen des Leckventils Störungen in der Bildqualität, die jedoch das Rastern nicht aus dem Gleichgewicht brachten. Die darauffolgenden Aufnahmen, (3) bis (6), zeigen eine Verbesserung der Bildqualität. Diese blieb bis zum Schließen des Leckventils beeindruckend stabil. Der Grund in der verbesserten Bildqualität könnte darin liegen, daß aus dem Restgas stammende Teilchen sich an das vordere Ende der Spitze abgesetzten und den Krümmungsradius der Spitze verkleinerten. Eine andere Erklärung nach Gesprächen mit Shluger [Shl98] wäre die

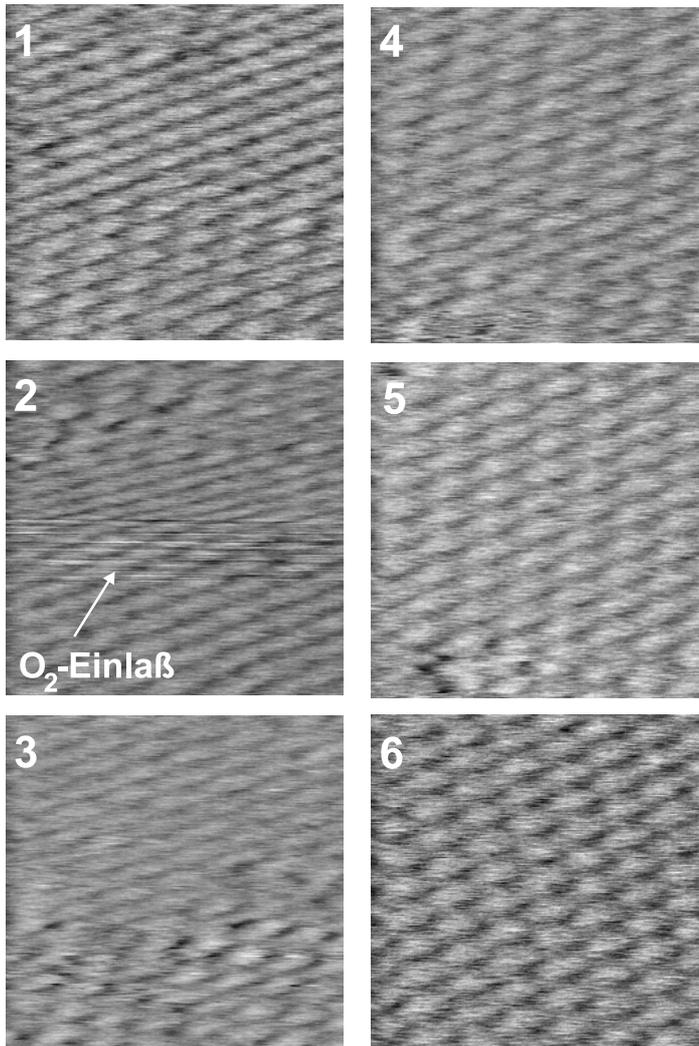


Abbildung 5.4:

Die CaF₂-Oberfläche vor, während und nach dem O₂-Einlaß. Zwischen Aufnahme (5) und (6) liegen zwei andere, die den Aufnahmen (5) und (6) ähneln. Die Höhenskala liegt bei 2,5-5 Ångstrom.

günstigere Wechselwirkung der oxidierten Spitze mit den einzelnen Oberflächenelementen. Zur Klärung müssen Rechnungen zum Abbildungsmechanismus oxidierter Spitzen durchgeführt werden.

Erst nach 58 Minuten waren Veränderungen in der Gitterstruktur zu beobachten: In Abbildung 5.5 sind Aufnahmen eines $5 \times 5 \text{ nm}^2$ großen Ausschnittes dargestellt, deren Inhalte durch Skizzen rechts daneben beschrieben werden. Die erste Aufnahme wurde 58 Minuten nach dem Sauerstoffeinlaß gewonnen, die anderen folgten ihr ohne Pause, ihre Reihenfolge ist durch die Numerierung festgelegt. Am Ende einer jeden Aufnahme betragen die Dosierungen 280 L, 310 L, 360 L, 400 L, 440 L und 500 L ab. Es ist das Wandern einer Defektgruppe erkennbar, deren Richtung und Geschwindigkeit durch die drei Pfeile dargestellt wird, die einen Defekt der Gruppe verfolgen. Das Wandern der Gruppe ist gleichmäßig und gradlinig, es deutet auf eine Drift der xy-Piezos hin, die auch in anderen Aufnahmen vorhanden ist. Die

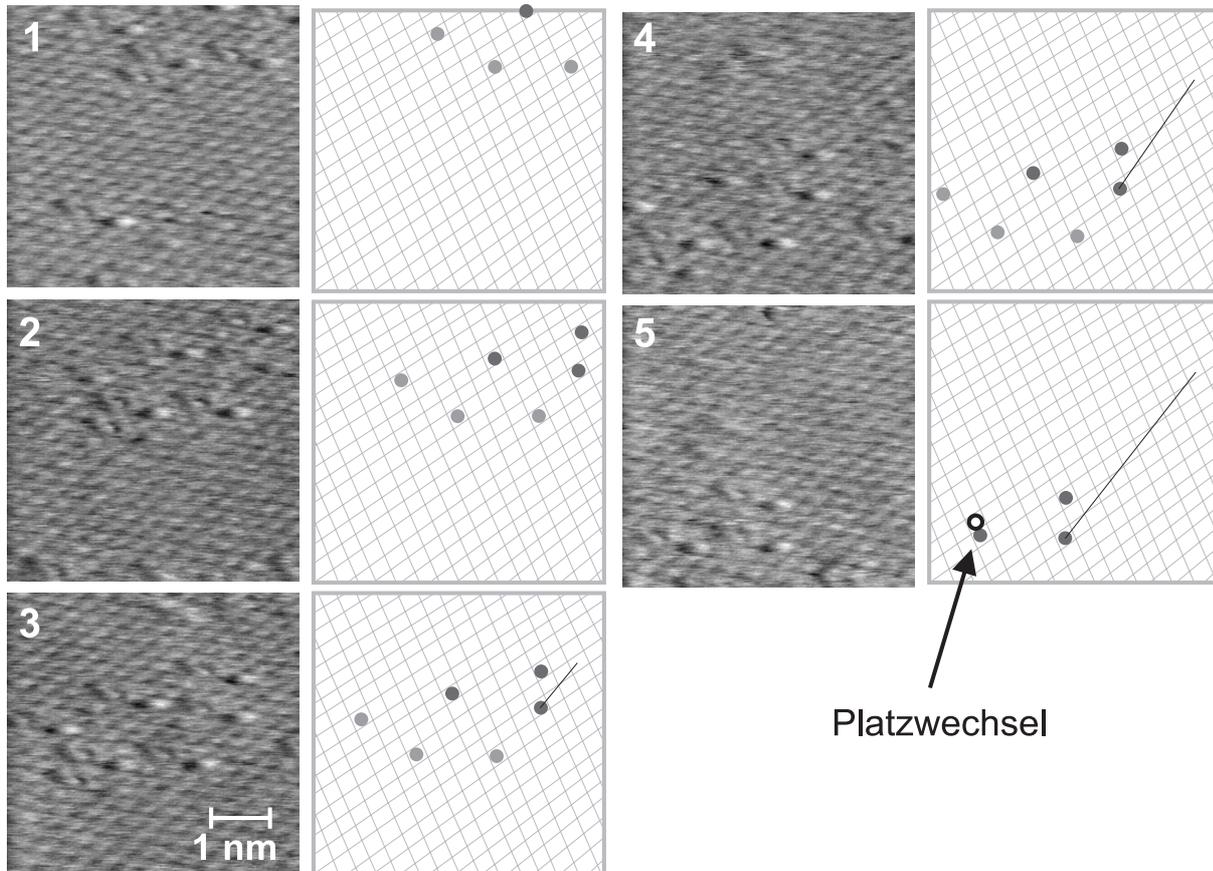


Abbildung 5.5: Die CaF_2 -Oberfläche während einer O_2 -Dosierung in atomarer Auflösung. Die Höhenskala beträgt bei allen Aufnahmen im Schnitt 3.6 \AA .

Abstände der Defekte untereinander bleiben aber, bis auf einen Defekt, der von der vorletzten zur letzten Aufnahme einen Platzwechsel um einen Gitterplatz vollzog. Das zur Orientierung dargestellte Dreieck, das die drei schwarzen Defekte bilden, ändert sich in der letzten Aufnahme zu einem rechtwinkligen. Der Pfeil deutet auf den Platzwechsel.

Im Folgenden wird eine Aufnahme in bezug auf den Abbildungsmechanismus näher untersucht: Abbildung 5.6 zeigt dazu zwei Aufnahmen, (1) und (2), die parallel gewonnen wurden und das Rastern in der Vorwärts- und Rückwärtsrichtung darstellen. Wird die untere Aufnahme (2), bei der die Rasterrichtung von rechts nach links verlief, invertiert, so ähnelt sie sehr der in der anderen Rasterrichtung aufgenommenen, wie es die mittlere Aufnahme (3) zeigt. Daß die in Vorwärtsrichtung gewonnene Aufnahme (1) mit der invertierten in Rückwärtsrichtung (3) sehr gut übereinstimmt, zeigt eine Differenz der beiden Aufnahmen. Wegen der Drift des xy-Piezos sind sie verschoben, so daß ein gleicher Ausschnitt in beiden Aufnahmen gewählt wurde (gestrichelte Fläche in Bild (3)). Das Ergebnis der

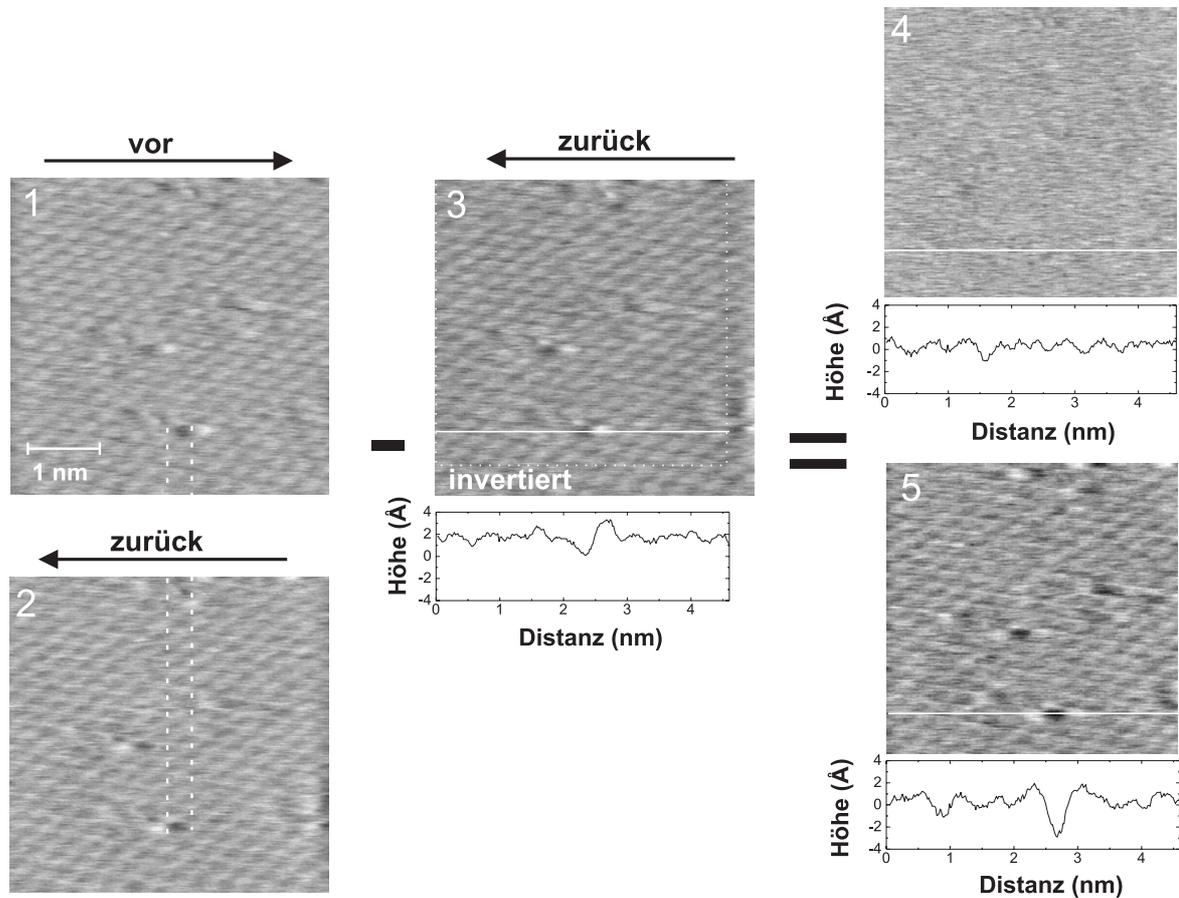


Abbildung 5.6: Atomare Auflösung auf CaF_2 : Einfluß der Rasterrichtung auf Defekte. Erläuterungen stehen im Text.

Differenz ist rechts oben zu erkennen (4): In diesem Bild sind keine Strukturen mehr sichtbar. Andere Verschiebungen der Aufnahmen (1) und (3) können nicht nach einer Subtraktion zu einem solchen Ergebnis führen. Ein Beispiel für keine Übereinstimmung stellt das Ergebnis (5) dar, bei der die Aufnahmen (1) und (3) nicht verschoben wurden. Betrachtet man die Aufnahmen (1) und (2) so hängt das Aussehen eines Defektes von der Rasterrichtung ab. Bevor die Spitze auf einen Defekt trifft, wird der Abstand reduziert, in der Aufnahme erscheint eine dunkle Stelle. Doch gleich danach wird der Abstand erhöht, was einer hellen Stelle in der Aufnahme entspricht.

Die eben beschriebenen Erscheinungen deuten darauf hin, daß in einer Rasterichtung wieder ein invertiertes Regelverhalten vorliegt, so, wie es in Kapitel 5.1 beschrieben wurde.

5.3 Zusammenfassende Diskussion

Alle im Kapitel 5 vorgestellten Aufnahmen zeigen erstmals, daß eine atomar aufgelöste Abbildung im “non-contact”-Modus auf Fluoridoberflächen möglich ist.

Die in den Aufnahmen vorhandenen Oberflächendefekte während der Sauerstoffdosierung lassen noch keine konkreten Aussagen über ihre Art zu, dazu sind weitere Messungen nötig. Es kann jedoch vermutet werden, daß der durch eine Erhöhung und Vertiefung gebildete Defekt von einem Teilchen verursacht wurde. Dieses Teilchen könnte atomarer Sauerstoff sein, der aufgrund seiner ungesättigten Bindungen mit einem F-Zentrum eine Bindung eingeht und sich oberhalb des im Fluorgitter befindlichen F-Zentrums aufhält. Da Sauerstoff im Restgas als Molekül vorliegt, muß dem Einbau in die Oberfläche eine Dissoziation vorausgehen, die an der perfekten Oberfläche nicht zu erwarten ist. Genau hier könnten Oberflächendefekte eine entscheidende Rolle spielen, wenn sie eine starke Reaktivität aufweisen. Eine andere Interpretation für die Defektbildung wäre aber auch der Einbau eines OH-Moleküls in die Oberfläche, wie es im Kapitel 4.5 beschrieben wurde. Theoretische Rechnungen zeigen, daß es eine sehr stabile Konfiguration gibt, bei der das Sauerstoffatom in der Oberflächenebene eingebettet ist und das Wasserstoffatom aus der Oberfläche herausragt [PPH⁺98]. Hydroxyle könnten an Defekten auf der Oberfläche gebildet werden, da Wasserstoff ein wesentlicher Bestandteil des Restgases ist. Dieser Prozeß erfordert aber eine weitere Dissoziation und ein Aufeinandertreffen der Reaktionspartner, was die sehr geringe Geschwindigkeit der Entwicklung der Oberflächendefekte erklären könnte.

Das F-Zentrum als wahrscheinlichster Oberflächendefekt besäße dann also, wie im Kapitel 4.5 vorgeschlagen, die Funktion eines Keimes oder einer Dekorationsstelle, an der ein Gasmolekül dissoziiert und ein Bestandteil mit dem F-Zentrum eine Bindung eingeht. Molekularer Sauerstoff benötigt zur Dissoziation eine Energie von 498 kJ/mol, molekularer Stickstoff dagegen 945 kJ/mol. Es stellt sich die Frage, bis zu welcher Bindungsenergie das F-Zentrum Bindungen aufbrechen kann. Diese Hypothese könnten in Zukunft durch Dosierungen mit Stickstoff und anderen Gasen bei verschiedenen Kristalltemperaturen getestet werden.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Messungen bilden also einen sehr vielversprechenden Ausgangspunkt für weitere Messungen und eine detaillierte Analyse des Wachstums oxidischer Cluster auf Halogenidoberflächen.

6. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Auflösung des Kraftmikroskopes im “non-contact”-Modus auf den Bereich atomarer Dimensionen ausgedehnt und ein Modell für den Abbildungsmechanismus bei sehr hoher Auflösung vorgestellt. Das Schwergewicht aller vorgestellten Experimente lag bei der Untersuchung von Defekten und Defekttaggregaten auf Fluoridoberflächen, die sich bei der Wechselwirkung mit Gasen bilden. Außerdem wurde das “Kelvin Probe”-Kraftmikroskop zur Untersuchung lokalisierter Ladungen auf Oberflächen verwendet.

An der Si(111)7x7-Überstruktur wurden zunächst im Tunnelregelmodus Aufnahmen gewonnen, die in der Darstellung der Frequenzverstimmung die 7x7-Überstruktur mit isolierten Defekten, Defektclustern und Stufen auf der Oberfläche atomar aufgelöst zeigen. Die Spitze befand sich dabei im repulsiven Bereich ihres abstandsabhängigen Verlaufes. Aufnahmen im “non-contact”-Regelmodus demonstrierten die Fähigkeit des Kraftmikroskops zur Messung mit atomarer Auflösung auch bei Regelung auf die Frequenzverstimmung Δf . In ihnen ist ebenfalls die 7x7-Überstruktur mit Defekten und andere Details der mit der Tunnelstromregelung gewonnenen Aufnahmen zu erkennen. Die Aufnahmen erscheinen im Kontrast invertiert, was auf einen Arbeitspunkt der Frequenzverstimmung in der Nähe des Minimums des abstandsabhängigen Frequenzverlaufes zurückgeführt wird.

Anhand systematischer Messungen wurde die “Kelvin Probe”-Methodik näher untersucht und geklärt, wie sich Amplitude und Phase der ersten und zweiten Harmonischen vom Abstand der Spitze zur Oberfläche und von der von außen angelegten Spannung abhängen. Dabei zeigte sich ein Unterschied zwischen Messungen bei abgeschaltetem und angeschaltetem Δf -Regelkreis. Dieser Unterschied wurde erklärt, indem gezeigt wurde, daß bei kleinen Abständen der Spitze zur Oberfläche die Oszillation des z-Piezos so groß wird, daß er den Biegebalken anregt und somit den abstandsabhängigen Verlauf der Meßgrößen beeinflusst.

Bei abgeschaltetem Δf -Regelkreis wurde der abstandsabhängige Verlauf der Frequenzverstimmung in der ersten und zweiten Harmonischen und damit des geometrischen Faktors $\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$ näher untersucht. Eine Anpassung theoretischer Kurven an die Meßdaten ergab, daß der von der Spitze und der Oberfläche gebildete Kondensator nicht durch einen Plattenkondensator modelliert, aber für das Modell einer Kugel

vor einer Oberfläche eine gute Anpassung erzielt werden kann. Aus dieser Anpassung konnte der Radius einer beschädigten Spitze zu 55 nm ermittelt werden.

Weiterhin wurden bei angeschaltetem Δf -Regelkreis Aufnahmen von der SrF_2 - und BaF_2 -Oberfläche gewonnen, die einen Kontrast in der ersten Harmonischen aufwiesen. Solche Kontraste wurden an Stufenkanten beobachtet, aber auch an Stellen, an denen die Spitze mit der Oberfläche in Berührung gekommen war. Diese Effekte können auf Oberflächenladungen zurückgeführt werden.

Erstmals wurde mit mikroskopisch aufgelösten Messungen belegt, daß die Oberflächentopographien gespaltener Fluoridkristalle und die von NaCl stark von den äußeren Bedingungen während des Spaltens abhängen. Nach dem Spalten an Luft und einem darauffolgenden Transferr in das Ultrahochvakuum zeigt sich auf den sonst atomar flachen Terrassen eine unregelmäßig körnige Struktur, die selbst nach Heizen erhalten bleibt. Um dieses Phänomen systematisch zu untersuchen wurden Dosierungen mit Sauerstoff und Wasser auf den Fluoridkristallen CaF_2 , BaF_2 und SrF_2 vorgenommen, bei denen sich ähnliche Strukturen ergaben. Zuerst bilden sich 2 Å flache und 3-10 nm große Inseln, die bei hohen Dosierungen denen ähneln, die beim Spalten an Luft beobachtet wurden. Die Höhen nehmen mit zunehmender Dosierung nicht zu.

Nach einem Vergleich dieser Ergebnisse mit denen aus anderen Arbeiten wird vermutet, daß hier eine Chemisorption auf der Oberfläche beobachtet wurde und dabei Oberflächendefekte eine große Rolle spielen. Verschiedene Beobachtungen deuten darauf hin, daß Oberflächendefekte das Gas dissoziieren und Fluor abgebaut wird. Der genaue Ablauf ist jedoch noch nicht verstanden. Die Inseln in den Kraftmikroskop-Aufnahmen deuten darauf hin, daß die Oberflächendefekte als Keimzentren für die Inselbildung dienen. In dieser Modellvorstellung könnten F-Zentren Gasmoleküle dissoziieren und deren Bestandteile mit dem F-Zentrum eine Bindung eingehen oder es austauschen. Wasser zum Beispiel dissoziiert in Hydroxyl und atomaren Wasserstoff, wobei danach das Elektron des F-Zentrums dem Wasserstoffatom übergeben wird. Das Sauerstoffatom des Hydroxyls würde dann an der Stelle des F-Zentrums mit einem herausragenden Wasserstoffatom sitzen. Dadurch werden vorher mobile Defekte lokalisiert und nachfolgende Gasteilchen gehen an dieser Stelle weitere Bindungen ein, so daß Ankerpunkte für weitere diffundierende Oberflächendefekte entstehen, was zu einem lateralen Wachstum der Inseln führt.

Die entgültige Antwort auf die Frage nach dem Ablauf des Chemisorptionsprozesses könnte mit Hilfe einer atomar aufgelösten Beobachtung dieses Prozesses erfolgen. Erste Schritte in diese Richtung wurden auf einer $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche unternommen. Dabei ist es erstmalig gelungen, die $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche atomar aufgelöst darzustellen. Die Oberfläche zeigt die erwartete hexagonale Anordnung der Fluorionen und die richtigen, für die unrelaxierte Oberfläche erwarteten Abstände. Bei einer vielfachen Wiederholung solcher Aufnahmen zeigt sich immer nur die perfekte Struktur des periodischen Gitters ohne Oberflächendefekte. Atomar

aufgelöste Kraftmikroskop-Aufnahmen während einer Sauerstoffdosierungen zeigten anschließend zum ersten Mal bedeckungsinduzierte atomare Oberflächendefekte. Während des Rasterns der Oberfläche konnte dabei ein Sprung eines Defektes um einen Gitterplatz beobachtet werden. Aus diesen ersten Messungen lassen sich noch keine genauen Aussagen über die Art der beobachteten Defektzustände treffen, es könnte sich aber hierbei tatsächlich um einzelne Sauerstoffatome handeln, die mit einem F-Zentrum eine Bindung eingehen und aus der Oberfläche herausragen. Die Aufnahmen belegen aber auf jeden Fall, daß atomare Auflösung an den hier diskutierten Systemen möglich ist und bilden somit einen vielversprechenden Ausgangspunkt für weitere Analysen des Wachstums oxidischer Cluster auf Halogenidoberflächen.

Es ist eine weitere Entwicklung der experimentellen Technik nötig mit dem Ziel, atomare Auflösung auch in Oberflächenbereichen mit größerer Korrugation, das heißt an Kanten, Spitzen und Oberflächendefekten, zu erreichen. In Zusammenarbeit mit einer theoretischen Arbeitsgruppe muß auch geklärt werden, wie die beobachteten Kontraste bei der Messung mit höchster Auflösung zu interpretieren sind. Hierzu sind systematische Messungen mit verschiedenen Abbildungsparametern nötig, um die Kraftwirkung auf die Spitze und das Regelverhalten zu verstehen, aber auch eine genaue Analyse der Spitzenform, insbesondere im oxidierten Zustand.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Der “contact”- und “non-contact”-Modus	6
2.2	Skizze einer Kraftkurve	7
2.3	Regelkreis des “contact”-Modus	8
2.4	Regelkreis des “non-contact”-Modus	12
2.5	Elektrostatische Kraft auf eine leitende Spitze	13
2.6	Skizze zum “Kelvin Probe”-Aufbau	15
2.7	Aufbau des “Kelvin Probe”-Mikroskops	19
2.8	UHV-Kammer	20
2.9	Technischer Aufbau des Kraftmikroskops	21
2.10	REM-Aufnahmen von Biegebalken mit Spitze	24
2.11	Si-Einheitszelle und 7x7-Überstruktur von Si(111)	26
2.12	Abstandsabhängiger Potential-, Kraft- und Kraftgradientenverlauf	28
2.13	Einsetzen des Tunnelstromes in seinem abstandsabhängigen Verlauf	28
2.14	Si(111)7x7: Aufnahme im Tunnel-Regelmodus	30
2.15	Erklärung zur Frequenzverstimmung im Tunnel-Modus	31
2.16	Kapazitätseffekt an einer Stufe	32
2.17	Abstandsabhängigkeit der Energiezunahme des Biegebalkens	33
2.18	Si(111)7x7: Aufnahmen im Tunnel- und “non-contact”-Regelmodus	34
2.19	Erklärung der Höheninvertierung in den “non-contact”-Aufnahmen	35
2.20	Graphitoberfläche in atomarer Auflösung	37
3.1	Motivation für KP-Aufnahmen; BaF ₂	39
3.2	Abstandsabhängiger Verlauf von $\Delta f_{1.H}^{\sim}$, $\Delta f_{2.H}^{\sim}$ und Δf	41
3.3	Theoretische Modelle für $\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$; Anpassung an $\Delta f_{1.H}^{\sim}$ und $\Delta f_{2.H}^{\sim}$	43
3.4	Abstandsabhängiger Verlauf von $\phi_{1.H}^{\Delta f}$ und $\phi_{2.H}^{\Delta f}$	44
3.5	U_0 -Bestimmung entlang einer Rasterlinie	45
3.6	Verlauf von z und I in Abhängigkeit von Δf	47
3.7	Verlauf von $\Delta f_{1.H}^{\sim}$, $z_{1.H}^{\sim}$, $\phi_{2.H}^z$ und $\phi_{1.H}^{\Delta f}$ in Abhängigkeit von Δf	48
3.8	Abstandsabhängiger Verlauf von $\Delta f_{1.H}^{\sim}$, $z_{1.H}^{\sim}$, $\phi_{1.H}^z$ und $\phi_{1.H}^{\Delta f}$	49
3.9	SrF ₂ : $\Delta f_{1.H}^{\sim}$ -, $\Delta f_{2.H}^{\sim}$ -Aufnahmen	50
3.10	SrF ₂ : Höhenaufnahmen in Abh. von U_{DC}	51
3.11	SrF ₂ : $\Delta f_{1.H}^{\sim}$ -, $\phi_{1.H}^{\Delta f}$ -Aufnahmen in Abh. von U_{DC}	52
3.12	Erklärende Skizze zu den Oberflächenladungen	54

3.13	Höhenänderungen in Abhängigkeit von der elektrostatischen Kraft . . .	55
4.1	Die Fluoritstruktur	58
4.2	Die NaCl-Kristallstruktur	59
4.3	Topographieaufnahmen von CaF ₂ , SrF ₂ , BaF ₂ und NaCl	60
4.4	NaCl: Atomar flache Terrassen UHV gespaltener Kristalle	61
4.5	NaCl, BaF ₂ und CaF ₂ : Luftgespaltene Kristalle	62
4.6	CaF ₂ -Oberfläche nach 30 Tagen im UHV	63
4.7	SrF ₂ : O ₂ -Dosierungen	64
4.8	BaF ₂ : O ₂ -Dosierung	65
4.9	BaF ₂ : H ₂ O-Dosierungen	66
4.10	UPS-Messungen polierter, an Luft und im UHV gespaltener Kristalle	69
4.11	UPS-Messungen eines Sauerstoff dosierten CaF ₂ -Kristalls	70
5.1	Atomare Auflösung auf CaF ₂	74
5.2	Atomare Auflösung auf CaF ₂ : Invertierung	75
5.3	Erklärende Skizze zur Invertierung der “non-contact”-Aufnahmen . .	76
5.4	CaF ₂ -Oberfläche vor, während und nach dem O ₂ -Einlaß	79
5.5	CaF ₂ : Defekte in atomarer Auflösung während O ₂ -Dosierung	80
5.6	Atomare Auflösung auf CaF ₂ : Einfluß der Rasterrichtung auf Defekte	81

Literaturverzeichnis

- [Ben97] R. BENNEWITZ. „Kraftmikroskopie an $\text{CaF}_2(111)$: Charakterisierung der reinen und der elektronenstrahlmodifizierten Oberfläche“. Verlag Dr. Koster, Berlin (1997). [1](#), [2.1.2](#), [2](#), [2.3](#), [3](#), [3.3](#), [4.2.2](#)
- [BF78] P.F. BECHER UND S.W. FREIMAN. Crack propagation in alkaline-earth fluorides. *J. Appl. Phys.* **49(7)**, 3779 (1978). [4.2.1](#)
- [BGL97] S. BELAIDI, P. GIRARD UND G. LEVEQUE. Electrostatic forces acting on the tip in atomic force microscopy: Modelization and comparison with analytic expressions. *J. Appl. Phys.* **81(3)**, 1023 (1997). [3.1.1](#)
- [BLM+97] M. BAMMERLIN, R. LÜTHI, E. MEYER, A. BARATOFF, J. LÜ, M. GUGGISBERG, CH. GERBER, L. HOWALD UND H.-J. GÜNTHERODT. True Atomic Resolution on the Surface of an Insulator via Ultrahigh Vacuum Dynamic Force Microscopy. *Probe Microscopy* **1(1)**, 3 (1997). [1](#), [5.1](#)
- [BRGW83] G. BINNIG, H. ROHER, CH. GERBER UND E. WEIBEL. 7×7 Reconstruction on $\text{Si}(111)$ Resolved in Real Space. *Phys. Rev. Lett.* **50(2)**, 120 (1983). [2.3.1](#), [2.3.2.1](#)
- [Chr68] R. CHRISTEN. „Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie“. Otto Salle Verlag, Verlag Sauerländer (1968). [4.2](#)
- [CPVT+95] A. CHAVEZ-PIRSON, O. VATEL, M. TANIMOTO, H. ANDO, H. IWAMURA UND H. KNABE. Nanometer-scale imaging of potential profiles in optically excited n-i-p-i heterostructure using Kelvin probe force microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **67(21)**, 3069 (1995). [1](#), [2.1.5](#)
- [Dur66] E. DURAND. „Électrostatique II Problèmes Généraux Conducteurs“. Masson, Paris (1966). [3](#)
- [FOI97] K. FUKUI, H. ONISHI UND Y. IWASAWA. Atom-Resolved Image of the $\text{TiO}_2(110)$ Surface by Noncontact Atomic Force Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4202 (1997). [1](#)

- [Fuc89] H. FUCHS. Strukturen-Farben-Kräfte: Wanderjahre der Raster-Tunnelmikroskopie. *Phys. Bl.* **45(4)**, 105 (1989). [2.3.3](#)
- [Gie95] F.J. GIESSIBL. Atomic Resolution of the Silicon(111)7x7 Surface by Atomic Force Microscopy. *Science* **267**, 68–71 (1995). [1](#), [2.3](#)
- [Gie97] F. J. GIESSIBL. Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy. *Phys. Rev. B.* **56(24)**, 16010 (1997). [*](#)
- [Gob90] H. GOBRECHT. „Lehrbuch der Experimentalphysik: Mechanik, Akustik, Wärme“. Walter de Gruyter, Berlin, New York (1990). [2.1.2](#), [2.1.3](#)
- [Güt96] P. GÜTHNER. Simultaneous imaging of Si(111)7x7 with atomic resolution in scanning tunneling microscopy, atomic force microscopy, and atomic force microscopy noncontact mode. *J. Vac. Sci. Technol.* **B14(4)**, 2428 (1996). [1](#), [2.3](#)
- [Hay74] W. HAYES. „Crystals with the Fluorite Structure: Electronic, Vibrational and Defect Properties“. Clarendon Press, Oxford, Oxford (1974). [4.1](#), [4.5](#)
- [HH95] A.K. HENNING UND T. HOCHWITZ. Two-dimensional surface dopant profiling in silicon using scanning Kelvin probe microscopy. *J. Appl. Phys.* **77**, 1888 (1995). [1](#), [2.1.5](#)
- [HHL96a] T. HOCHWITZ, A.K. HENNING, C. LEVEY UND C. DAGHLIAN. Capacitive effects on quantitative dopant profiling with scanned electrostatic force microscopes. *J. Vac. Sci. Technol.* **B14**, 457 (1996). [1](#), [2.1.5](#), [3.1.1](#)
- [HHL96b] T. HOCHWITZ, A.K. HENNING, C. LEVEY UND C. DAGHLIAN. Imaging integrated circuit dopant profiles with the force-based scanning Kelvin probe microscope. *J. Vac. Sci. Technol.* **B14**, 440 (1996). [1](#), [2.1.5](#)
- [Hib98] R. HIBAT. mündliche Mitteilungen auf der Veranstaltung “Workshop on Scanning Probe Microscopy of Oxide Surfaces“ in Wittenberg. (19.2-21.2 1998). [1](#)
- [HML+93] L. HOWALD, E. MEYER, R. LÜTHI, H. HAEFKE, R. OVERNEY, H. RUDIN UND H.-J. GÜNTHERODT. Multifunctional probe microscope for facile operation in ultrahigh vacuum. *Appl. Phys. Lett.* **63**, 117 (1993). [2.2.2](#)
- [HR98] M. HUISINGA UND M. REICHLING. Photoemission from pure and electron irradiated CaF₂. *Nucl. Instr and Meth. in Phys. Res.* **B** (1998). [1](#), [4.4.3](#)

- [HSJR⁺95] S. HUDLET, M. SAINT JEAN, B. ROULET, J. BERGER UND C. GUTHMANN. Electrostatic forces between metallic tip and semiconductor surfaces. *J. Appl. Phys.* **77**(7), 3308 (1995). [3.1.1](#)
- [Isr91] J.N. ISRAELACHVILI. „Intermolecular and Surface Forces“. Academic Press, London (1991). [2.1.4.1](#), [2.1.4.1](#)
- [KHI95] A. KIKUKAWA, S. HOSAKA UND R. IMURA. Silicon pn junction imaging and characterizations using sensitivity enhanced Kelvin probe force microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3510 (1995). [1](#), [2.1.5](#)
- [KHI96] A. KIKUKAWA, S. HOSAKA UND R. IMURA. Vacuum compatible high-sensitive Kelvin probe force microscopy. *Rev. Sci. Instrum.* **67**(4), 1463 (1996). [1](#), [2.1.5](#)
- [KI95] S. KITAMURA UND M. IWATSUKI. Observation of 7x7 Reconstructed Structure on the Silicon(111) Surface using Ultrahigh Vacuum Noncontact Atomic Force Microscopy. *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L145–L148 (1995). [1](#)
- [KI96] S. KITAMURA UND M. IWATSUKI. Observation of Silicon Surfaces Using Ultrahigh-Vacuum Noncontact Atomic Force Microscopy. *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L668–L671 (1996). [1](#), [2.3](#)
- [Kit91] C. KITTEL. „Einführung in die Festkörperphysik“. R. Oldenbourg Verlag München Wien (1991). [2.3.1](#)
- [LKR95] A. LEHMANN, G. KÖNIG UND K.H. RIEDER. He-diffraction study of defect correlated water adsorption on the CaF₂(111) surface. *Chem. Phys. Lett.* **235**, 65–68 (1995). [4.4.2](#)
- [LMB⁺96] R LÜTHI, E MEYER, M. BAMMERLIN, A. BARATOFF, T. LEHMANN UND H.-J. GÜNTERRODT L. HOWALD, CH. GERBER. Atomic resolution in dynamic force microscopy across steps on Si(111)7x7. *Z. Phys B* **100**, 165–167 (1996). [2.3](#), [4](#), [2.13](#)
- [LS98] A.I. LIVSHITS UND A.L. SHLUGER. Atomic and chemical resolution in Scanning Force Microscopy on ionic surfaces. *im Druck ...* (1998). [1](#), [2.3](#), [5.1](#)
- [Mey92] E. MEYER. Atomic Force Microscopy. *Progres in Surface Science* **41**, 3–49 (1992). [2.1.4.3](#)
- [NOW91] M NONNENMACHER, M.P. O’BOYLE UND H.K. WICKRAMASINGHE. Kelvin probe force microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2921 (1991). [1](#), [2.1.5](#)

- [OHMG92] R.M. OVERNEY, H. HAEFKE, E. MEYER UND H.J. GÜNTHERODT. Cleavage faces of alkaline earth fluorides studied by atomic force microscopy. *Surf. Sci. Lett.* **277**, L29–L33 (1992). [2.3](#), [4.2.1](#)
- [PPH⁺98] A.V. PUCHINA, V.E. PUCHIN, M. HUISINGA, R. BENNEWITZ UND M. REICHLING. Theoretical modelling of steps and surface oxidation on CaF₂. *im Druck ...* (1998). [5.3](#)
- [PQ86] S. PARK UND C.F. QUATE. Tunneling microscopy of graphit in air. *Appl. Phys. Lett.* **48(2)**, 112–114 (1986). [2.3.3](#)
- [SA90] C. SCHÖNBERGER UND S. F. ALVARADO. Observation of Single Charge Carriers by Force Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **65(25)**, 3162 (1990). [3.1.1](#)
- [SF59] R.E. SCHLIER UND H.E. FARNSWORTH. Structure and Adsorption Characteristics of Clean Surfaces of Germanium and Silicon. *J. Chem. Phys.* **30**, 917 (1959). [2.3.1](#)
- [Sh198] A. SHLUGER. mündliche Mitteilungen auf dem Symposium “Nano-Scale Modification of Surfaces” in Krakow, Polen. (25.05-31.05 1998). [5.2](#)
- [TSRM89a] B.D. TERRIS, J.E. STERN, D. RUGAR UND H.J. MAMIN. Contact Electrification Using Force Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **63(24)**, 2669 (1989). [1](#), [2.1.5](#)
- [TSRM89b] B.D. TERRIS, J.E. STERN, D. RUGAR UND H.J. MAMIN. Localized charge force microscopy. *J. Vac. Sci. Technol.* **A8(1)**, 374 (1989). [2.1.5](#)
- [TTTT85] K. TAKAYANAGI, Y. TANISHIRO, M. TAKAHASHI UND S. TAKAHASI. Structure analysis os Si(111)7x7 by UHV-transmission electron diffraction and microscopy. *J. Vac. Sci. Technol.* **A3**, 1502 (1985). [2.3.1](#)
- [UOS⁺97] T. UCHIHASHI, M. OHATA, Y. SUGAWARA, Y. YANASE, T. SIGEMATSU, M. SUZUKI UND S. MORITA. Development of ultrahigh vacuum-atomic force microscopy with frequency modulation detection and its application to electrostatic force measurement. *J. Vac. Sci. Technol.* **B 15(4)**, 1543–1546 (1997). [2.3](#)
- [WBG91] O. WOLTER, T. BAYER UND J. GRESCHNER. Micromachined silicon sensors for scanning force microscopy. *J. Vac. Sci. Tech.* **B9**, 1353 (1991). [2.10](#)
- [WMGM94] Y. WU, J.T. MAYER, E. GARFUNKEL UND T.E. MADEY. X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of Water Adsorption on BaF₂(111) and CaF₂(111) Surfaces. *Langmuir* **10**, 1482 (1994). [4.4.1](#)

- [WRM94] B. WASSERMANN, J. REIF UND E. MATTHIAS. Different Modes of Water Aggregation on (111) Surfaces of Fluorite Structures. *Phys. Rev.* **B50**, 2593 (1994). [4.4.1](#)
- [YAF96] M. YASUTAKE, D. AOKI UND M. FUJIHIRA. Surface potential measurements using the Kelvin probe force microscope. *Thin Solid Films* **273**, 279–283 (1996). [1](#), [2.1.5](#)
- [Yas95] M. YASUTAKE. Improvement of Kelvin Probe Force Microscope (KFM) System. *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 3403 (1995). [1](#), [2.1.5](#)
- [ZRM92] J. ZINK, J. REIF UND E. MATTHIAS. Water Adsorption on (111) Surfaces of BaF₂ and CaF₂. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3595 (1992). [1](#), [4.4.1](#)
- [Zyp97] F.R. ZYPMAN. Electrostatic tip-surface interaction in scanning force microscopy: A convenient expression useful for arbitrary tip and sample geometries. *J. Vac. Sci. Technol.* **B 15(6)**, 1853 (1997). [3.1.1](#)

Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Matthias für das sehr freundliche Arbeitsklima bedanken. Dabei haben einzelne Mitglieder besonders zu dieser Arbeit beigetragen, ihnen gilt mein besonderer Dank:

Prof. Matthias danke ich für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, für seine anregenden Diskussionen und für sein Vertrauen, das er mir für das Kraftmikroskop gegeben hat.

Michael danke ich für die sehr gute Betreuung, für die zahlreichen guten Diskussionen und dafür, daß er mir in “Höhen und Tiefen” selbst über e-mail immer zur Verfügung stand.

Weiterhin bedanke ich mich bei Roland Bennowitz für die Einweisung in das Kraftmikroskop, Marten Huisinga für den täglichen Tee und für seine UPS-Messungen*, Peter für genug Speicher der DEC-Station, Svante&Co. für die wirklich schönen L^AT_EX-Vorlagen, Julius für die interessanten und aufbauenden Diskussionen, Erdmuth für die Graphik der Si(111)7x7-Einheitszelle[†] und für sonstige gute Hinweise, Jürgen und Nikolas für die amüsanten Stunden im Computerraum und Herrn Jäkle und Herrn Uder von der Firma OMICRON für die Reparatur und Antworten auf meine technischen Fragen zum Kraftmikroskop.

Neben den Mitgliedern der Arbeitsgruppe waren meine Familie, Freunde und Liz während der Diplomarbeit eine große Stütze für mich, es tut mir leid, daß ich aufgrund der vielen Arbeit in der letzten Zeit kaum bzw. keine Zeit für sie hatte. Den größten Dank darf ich meinen Eltern zusprechen, sie haben mir das Studium in einer hervorragenden Art und Weise ermöglicht.

*Abb. 4.10

[†]rechte obere Graphik in Abb. 2.11

“Das Leben ist wie Achterbahn!”