Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Ludwig-Maximilians-Universität München

Atomar aufgelöste Kraftmikroskopie auf ionischen Oberflächen: Fluoride, Calcit und Saphir

CLEMENS BARTH

aus

Berlin

Dezember 2001

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von §13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Prof. Dr. Michael Reichling betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet. München, am 6. Dezember 2001,

Cemens J 30m

Dissertation eingereicht am6. Dezember 20011. GutachterProf. Dr. Reichling2. GutachterProf. Dr. BräuchleMündliche Prüfung am17. Januar 2002

Clemens Barth, Dissertation: "Atomar aufgelöste Kraftmikroskopie auf ionischen Oberflächen: Fluoride, Calcit und Saphir"

2. Version, 1. Auflage März 2002

ISBN 3-9807705-2-4

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

Content

My thesis deals with the atomic resolution in Dynamic Scanning Force Microscopy in UHV at room temperature on fluoride, calcite and sapphire surfaces. The main topics are the quantitative interpretation of the atomic scale contrast in images of the (111) surface on CaF₂ and the atomic structure characterisation of the high temperature reconstructed (0001) surface of α -Al₂O₃. Along a detailed description of each individual surface, it is demonstrated that it is in principle possible to obtain atomic resolution on any ionic system where a clean, well ordered surface with atomically flat terraces can be prepared.

The chapters in detail

Chapter 2 and 3: General introduction into Dynamic Scanning Force Microscopy, description of specific scanning procedures (*constant-height* mode, recording $\Delta f(z)$ -curves) and scanning phenomenae (tip changes, contrast inversion).

Chapter 4: After gaining atomic resolution on the (111)-surface on CaF_2 ([RB99]), SrF₂ and BaF₂ ([BR00]) the work was focused on the atomic resolution imaging of cleavage steps. Initial results with an analogue demodulator show most important features (Fig. 4.3 and 4.4): The atomic structure of triple layer steps with a step height of 3.15Å and a strong contrast at their edges [BR00]. Images with a higher resolution, recorded with a digital demodulator, reveal that the edges are formed by ions orientated along the [$\overline{2}11$] direction (Fig. 4.6, 4.7 and 4.8). These ions have low coordination, resulting in a stronger tip-surface interaction and therefore in a stronger contrast in the images along the step edge [RB01].

Cleavage steps and atomically flat terraces are the main features characterising the (111) fluoride surfaces. However, on a very small part of the surface (less than 1%), other types of defects can be found [SFBR01]. After crystal cleavage, twodimensional clusters with a typical size of 2 nm can be observed. The edges of these clusters are aligned along low index directions equivalent to $[\bar{1}01]$ (Fig. 4.10) whereas some images of highest resolution even show the internal atomic structure of the cluster giving evidence for a epitaxial growth of the clusters on the (111) surface (Fig. 4.13). It is anticipated that the clusters represent calcium metal on the surface formed during the cleavage process. During scanning a tip-induced movement of the clusters could be observed [SFBR01]. Parts of the clusters move several Ångstrom on the surface and seem to attach to other clusters due to a minimization in the surface energy (Fig. 4.14 and 4.15). In cases of strong cluster-tip interaction, charges or atoms are transferred between tip and cluster resulting in a change of the imaging quality (Fig. 4.16).

Chapter 5: Since the measurements on the 7×7 reconstructed surface of Si(111) by Giessibl in 1995 [Gie95], it is possible to get atomic resolution in the dynamic mode of the force microscope on various materials, including insulators and oxides [BLM+97, FOI97, RPHT99, ASSW99, LHvS+00]. However, it is still a problem to identify the atoms or ions in atomically resolved images. Normally, the geometric properties of the surface or Scanning Tunneling Microscopy ([KN01]) are used to get additional information about the chemical origin of the white and dark appearing atoms or ions in the images.

In a cooperation with Adam Foster (University of Helsinki) and Alexander Shluger (University College London) the work was concentrated on identifying the sublattices of the flat $CaF_2(111)$ -surface. This was done by a comparison between experiment and theory where the atomic contrast originating from the tip-surface interaction was directly interpretated [BFRS01]: In atomically resolved images the ions exhibit a hexagonal arrangement and appear as bright spots with a characteristic shape in the images and characteristic features in profiles. By extracting profiles from the images along [211]-directions, information about the different sub-lattices forming the $F^--Ca^{2+}-F^-$ triple layer can be obtained. Generally, one obtains two types of images, with specific contrast features depending on the tip terminating atom and in particular depending on its charge [FBSR01]. Profiles along $[\bar{2}11]$ of the first type recorded with a negatively charged tip show a maximum over Ca^{2+} ion-positions and a second maximum half way in between the Ca^{2+} ions. In images, these ions appear with a disk-like shape. In contrast, images of the second type belonging to a positively charged tip show maxima above F^- ion-positions of the first layer with a second maximum as a shoulder of the main peaks, corresponding to ions of the second fluorine layer. In corresponding images, flourine ions of the first layer appear as bright triangles (Fig. 5.1 and 5.2).

For both tip terminations the contrast changes at very close tip-surface distances of only a few Ångstrom [SFBR01]. In this case experiment and theory show also a very good agreement between the features in the images and the profiles (Fig. 5.3 and 5.4).

Identifying the sub-lattices of $CaF_2(111)$ in atomically resolved images also means identifying the sign of the potential of the last tip-atom. Since only the sign of the potential determines the contrast features in images of ionic surfaces, in general [Fos00], CaF₂ is a promising candidate for calibrating tips, so that atomic contrast features in images of other surfaces might be interpreted.

Chapter 6: As an example of a more asymmetric surface, cleaved $CaCO_3(10\overline{1}4)$

has been chosen to image the atomic structure of the surface, especially to clarify how covalent bonded parts of atoms which form molecules can be resolved. In addition, the surface was chosen to learn more about the influence of the tip on the imaging process as well [SFBR01].

In one set of experiments, the scanning angle was varied while scanning (Fig. 6.6, 6.7 and 6.8). With help of these systematic measurements the unit cell of the surface could be found. A comparison of the ions appearing in the unit cell with the surface model shows that the covalent bonded carbonate group is imaged as one unit, which is confirmed by numerical simulations. Some images even reveal a zig-zag structure of carbonate groups along the $[\bar{4}\bar{2}1]$ direction which is specific for the $(10\bar{1}4)$ surface (Fig. 6.10).

The ions form two neighboring rows which change their appearance as a function of rotation (Fig. 6.6, 6.7 and 6.8). In detail, the rows forming ions change their form and their position within the unit cell. For some scanning angles, the contrast for one row gets completely lost. These characteristic features point to a complicated imaging process which is not understood in all details so far. However, first simulations show, that the tip is capable to move the carbonate group by a slight rotation around their axes and by an elongation into or out off the surface depending on the potential of the tip (Fig. 6.11).

Chapter 7: The highly complex α -Al₂O₃(0001) surface in its high temperature phase has been chosen to demonstrate that Dynamic Scanning Force Microscopy is also able to reveal the structure of reconstructed and partially disordered surfaces (Fig. 7.3).

Large scale images reveal a surface reconstruction in the form of an outward movement of atoms along lines forming a rhombic grid with cells of a size compatible with the previously suggested high temperature, $\sqrt{31} \times \sqrt{31} (\pm R9^0)$ - reconstruction [Cha67] (Fig. 7.7). Images of higher resolution show atomic rows along the [11 $\overline{2}0$] direction (Fig. 7.8) whose number per unit cell yields first evidence for a hexagonal arrangement of atoms. High resolution images directly exhibit the hexagonal order inside the rhombs whereas the atomic contrast is distorted or gets completely lost next to the grid lines [BR01b] (Fig. 7.9). In comparison with a domain model which has been previously proposed based on observations from grazing incidence X-ray diffraction studies and numerical simulations [RVVB94, VLV97], it is concluded that the ordered domains are located inside the rhombs and that the domain boundaries representing disorder are located along the grid lines (Fig. 7.10).

Furthermore, it is demonstrated that the surface changes its appearance during longer exposure to the residual gas by the formation of single defects and defect clusters without loosing its high temperature reconstruction: During scanning, some defects appear to be stable, some disappear and others are created within an observation time of 4 minutes [BR01a] (Fig. 7.13). The defects are mostly located next to the crossing points of the grid lines and therefore in regions of disorder (Fig. 7.12). After three days leaving the sample in a residual gas atmosphere with a pressure in the middle 10^{-10} mbar region, most defects are found to be in registry with the high temperature reconstruction, additionally forming an sub-structure in form of rings [BR01b]. Up to eight defects with a size of only a few Ångstrom form one ring which is located in regions of highest disorder (Fig. 7.14).

These observations point to a self-organized chemical process: Randomly distributed molecules of water are dissociated and remaining hydroxyls are incorporated mainly in regions of disorder. This chemical behaviour of the reconstruction and a strong cluster-cluster interaction are the reason for the ring structure which is in perfect registry with the high temperature reconstruction. Furthermore, strong evidence from literature is given, suggesting that the defects belong to hydroxide clusters which form $Al(OH)_3$ similar clusters (Fig. 7.16). Elaboration on the discovered processes might allow to deliberately manipulate hydroxide clusters and use them as a template for more complex nano-structures with chemical or biological functionality anchored on an oxide surface.

Before, the sapphire surface has long been regarded as the definite test for atomic resolution force microscopy of insulators. Having mastered this material, the whole class of insulating oxides is now open for direct atomic scale surface investigations.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einl	Einleitung					
2.	Dynamische Kraftmikroskopie						
	2.1 Prinzip der Kraftmikroskopie						
	2.2	Kräfte zwischen Spitze und Oberfläche					
		2.2.1	Langreichweitige Kräfte	7			
		2.2.2	Kurzreichweitige, chemische Kräfte	9			
		2.2.3	Gesamtpotential aller auftretenden Kräfte	10			
	2.3 Gesamtwechselwirkung		twechselwirkung	10			
		2.3.1	Bewegungsgleichung	11			
		2.3.2	Verlauf der Frequenzverstimmung	13			
		2.3.3	Simulation der Frequenzverstimmung	15			
	2.4	Aufba	u und technische Weiterentwicklungen des Kraftmikroskops	16			
		2.4.1	Das verwendete Kraftmikroskop	16			
		2.4.2	Dynamischer Abbildungsmodus	18			
		2.4.3	Empfindliche Detektion der Frequenzverstimmung	20			
	2.5	UHV-	Kammer, Proben und Spitzen	25			
		2.5.1	Die UHV-Kammer	25			
		2.5.2	Das Spalten von Fluoriden und Calcit	26			
		2.5.3	$Al_2O_3(0001)$: Probenaufbau und Präperation	29			
		2.5.4	Verwendete Spitzen	32			
3.	Messstrategien und Abbildungsphänomene 35						
	3.1 Der constant- Δ f- und constant-height-Modus						
		3.1.1	Rastern entlang einer geneigten Oberfläche	39			
		3.1.2	Einfluss der instrumentellen Drift auf das Rastern	41			
	3.2	Chara	kterisierung der Spitze	43			
	3.3	Spitzer	nänderungen während des Rasterns	46			
		3.3.1	Interpretation einer Spitzenänderung	48			
	3.4	Chemi	scher Kontrast und Inversion	52			

4.	Stufen und Cluster auf Fluoridoberflächen					
	4.1	Die Fl	uoritstruktur	. 50 50		
	4.2 4.3	Cluste	er nach dem Spalten	. 58 . 65		
5.	Kor	Kontrasthildung und Untergitter auf $C_2 F_2(111)$				
	5.1	Identi	fizierung ionischer Untergitter	. 76		
		5.1.1	Vergleich: Experiment-Theorie	. 79		
	5.2	Absta	ndsabhängiger Kontrast	. 80		
	5.3	Einflu	ss der Spitzensymmetrie	. 83		
		5.3.1	Asymmetrische Spitze	. 84		
		5.3.2	Symmetrische Spitze	. 88		
	5.4	Atoma	arer Kontrast vor und nach einem Spitzenwechsel	. 92		
6.	Dynamische Phänomene auf $CaCO_3(10\overline{1}4)$					
	6.1	Krista	llstruktur	. 98		
	6.2	Spalts	tufen	. 99		
	6.3	Atoma	are Auflösung	. 102		
7.	Die Hochtemperatur-Rekonstruktion von α -Al ₂ O ₃ (0001) 1					
	7.1	Die K	ristallstruktur	. 114		
		7.1.1	Die Einheitszelle im Innern des Kristalls	. 114		
		7.1.2	Die 1x1-Struktur der (0001)-Oberfläche	. 115		
		7.1.3	Die Hochtemperatur-Rekonstruktion	117		
	79	Oborf	ächonchomia mit Wasser	. 117		
	1.2	7 9 1	Al_O_ in Pulverform	. 121		
		7.2.1 7.2.2	M_2O_3 in ruivenonin \dots M_2O_3 in ruivenonin \dots M_2O_3	121		
		7.2.2	Metallisches Aluminium	125		
	7.3	Stufen	auf der Oberfläche	120		
	7.4	Abbilo	dung der			
	••	Hocht	emperatur-Rekonstruktion	. 128		
		7.4.1	Die Orientierung der Rekonstruktion	. 129		
		7.4.2	Die Domänenstruktur	. 131		
		7.4.3	Defekte auf der Oberfläche	. 134		
8. Zusammenfassung						
Publikationen, Konferenzen und Preise						
Al	Abbildungsverzeichnis					
Literaturverzeichnis						

Danksagung

163

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der atomaren Auflösung in der Rasterkraftmikroskopie, die nur im dynamischen Abbildungsmodus zu erzielen ist. In ihrer Anwendung wurde sie zur Analyse der atomaren Oberflächenstruktur von Ionenkristallen, nämlich Fluoriden, Calcit und Saphir, eingesetzt. Diese Klasse von Materialien war bis vor kurzem einer direkten Untersuchung der atomaren Oberflächenstruktur nicht zugänglich, was eine wesentliche Motivation für die in dieser Arbeit vorgestellten Entwicklungen war.

Fluoritkristalle und ihre Oberflächen waren bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, teils aus rein physikalischem Interesse, teils wegen ihrer technologischen Bedeutung, die bei CaF_2 insbesondere aus der Anwendung als optisches Material für die Laserlithographie resultiert [BRB+01]. Aluminiumoxid ist ein wichtiges Material in der Wissenschaft und Industrie [HC94]. Es wird oft als Trägermaterial in der Katalyse eingesetzt und dient als Substrat für das Wachstum von dünnen Filmen oder Clustern [Cam97]. Calcit ist ein Ionenkristall, bei dem ein Untergitter aus kovalent gebundenen Gruppen besteht, was ihn für die Kraftmikroskopie besonders interessant macht.

Die genaue Kenntnis der atomaren Oberflächenstruktur dieser Materialien ist von großer Bedeutung, da sie viele physikalische und chemische Eigenschaften dieser Oberflächen bestimmen. Messungen auf den (111)-Oberflächen der Fluoride, die ich im Rahmen meiner Diplomarbeit mit dem Kraftmikroskop gewonnen hatte, zeigten beispielsweise, dass sich nach einer Dosierung mit Sauerstoff Nanometer große, unregelmäßige Strukturen bilden, die aus einer chemischen Reaktion zwischen Defekten in der atomaren Struktur und den Sauerstoffmolekülen resultieren [Bar98]. Auch im Falle von Aluminiumoxid hat die atomare Oberflächenstruktur einen Einfluss auf die chemische Reaktivität der Oberfläche. Die in dieser Arbeit untersuchte (0001)-Oberfläche von α -Al₂O₃ unterliegt mehreren Rekonstruktionen, sobald der Al_2O_3 -Kristall auf Temperaturen über 1050⁰ geheizt wird [VDLR01]. Wie in LEED, XPS und EELS-Messungen gezeigt wurde, ist beispielsweise der Wachstum von Metall-Clustern und deren Eigenschaften davon abhängig, welche Rekonstruktion der Oberfläche vorliegt [GDPV91]. Eine überraschende Entdeckung aus der vorliegenden Arbeit ist, dass Hydroxylgruppen, die durch Dissoziation von Wasser auf der Oberfläche entstehen, spontan wohlgeordnete Nanostrukturen bilden, welche die

Struktur der Hochtemperatur-Rekonstruktion annehmen.

Das Kraftmikroskop kann mit seiner atomaren Auflösung einen wesentlichen Beitrag zum Verständnis der atomaren Oberflächenstruktur und der chemischen Oberflächenreaktionen liefern, da es im Gegensatz zu vielen anderen Messmethoden die Oberfläche lokal untersuchen kann. Das galt allerdings noch nicht für das von Binnig, Quate und Gerber im Jahr 1986 vorgestellte, erste Kraftmikroskop, das mit einer Spitze, die sich in Kontakt mit der Oberfläche befindet, die Oberflächestruktur mit einer Auflösung bis in den Nanometerbereich abtastet. Erst mit der Einführung des dynamischen Abbildungsmodus des Kraftmikroskops im Jahr 1991 [AGHR91] konnten Oberflächen prinzipiell atomar aufgelöst abgebildet werden. Dies gelang aber erst im Jahr 1995 mit Messungen auf der 7×7 -Rekonstruktion der (111)-Oberfläche von Silizium [Gie95], wobei erst zwei Jahre später Messungen auf Oberflächen von Isolatoren folgten [BLM⁺97].

Im Rahmen meiner Diplomarbeit wurde im Jahr 1998 erstmalig die (111)-Oberfläche von CaF_2 atomar aufgelöst abgebildet und dabei bedeckungsinduzierte Defekte beim Dosieren mit Sauerstoff beobachtet [Bar98]. Die Interpretation des atomaren Kontrastes, insbesondere die Identifizierung der einzelnen Untergitter der Oberfläche und der Defekte, war jedoch noch nicht möglich und wurde daher zu einem Ausgangspunkt dieser Arbeit. Sie wurde durch wesentliche Verbesserungen des Kraftmikroskops, der Experimentiertechnik und eine intensive Zusammenarbeit mit den Theoretikern Alexander Shluger (University College London) und Adam Foster (University of Helsinki) möglich. Dazu wurden die Merkmale der atomaren Struktur von experimentellen und numerisch simulierten Aufnahmen im Detail miteinander verglichen, und der sogenannte constant-height-Modus eingeführt, um die detaillierte atomare Struktur der (111)-Oberfläche zu untersuchen. In Aufnahmen, die in diesem Modus gewonnen werden, können die einzelnen Untergitter der obersten F⁻-Ca²⁺- F^- -Lage von CaF₂(111) eindeutig identifiziert werden [FBSR01]. Diese Ergebnisse bilden die Grundlage für Verfahren, bei der die Spitze mittels atomar aufgelöster Aufnahmen kalibriert werden kann, um so atomar aufgelöste Aufnahmen anderer Ionenkristalle zu interpretieren.

Nachdem die hohe Auflösung auf der CaF₂-Oberfläche entwickelt worden war und der atomare Kontrast in den Aufnahmen interpretiert werden konnte, wurde versucht, komplexere Oberflächen abzubilden. Wegen ihrer vielfältigen Anwendungen sind hier insbesondere Oxidoberflächen interessant. Hier galt die atomare Auflösung auf der Oberfläche von α -Al₂O₃ als der definitive Test für die Rasterkraftmikroskopie, auch die Oberflächen von Oxiden mit atomarer Auflösung abbilden zu können [PE01]. Mit der Hochtemperatur-Rekonstruktion auf Al₂O₃(0001) ist dieses im Rahmen dieser Arbeit erstmals gelungen. Nach erfolgreicher Präparation konnte die atomare Struktur der Rekonstruktion direkt beobachtet werden und gleich danach die komplexe Cluster-Struktur auf der Oberfläche gefunden werden, die aus einer chemischen Reaktion zwischen der Oberfläche und Wasser aus dem Restgas des Vakuums resultiert [BR01b].

Neben der Interpretation der atomaren Kontraste auf Isolatoroberflächen wur-

de insbesondere auch der Einfluss der Spitzengeometrie auf das Abbilden von Oberflächen untersucht. Viele Aufnahmen legen nämlich nahe, dass das System aus Spitze und Oberfläche dynamischen, dissipativen Prozessen unterworfen ist, bei dem die vordersten Spitzen- und die Oberflächenatome relaxieren. Die $(10\bar{1}4)$ -Oberfläche von Calcit besitzt eine Struktur, die aus Calciumionen und CO_3^{2-} -Gruppen aufgebaut wird und eine weit weniger ausgeprägte Symmetrie aufweist als die (111)-Oberflächen der Fluoride. Sie ist daher nicht nur interessant, um zu überprüfen, ob die CO_3^{2-} -Gruppe als ganzes oder atomar aufgelöst abgebildet wird, sondern um auch die Wechselwirkung der Spitze mit diesen beweglichen Gruppen näher zu untersuchen. Dabei konnte eine Bewegung der CO_3^{2-} -Gruppen beobachtet werden, die durch die Spitze induziert wird und die in den Aufnahmen einen kontrastbestimmenden Beitrag liefert.

Die Arbeit ist wie folgt aufgebaut: In Kapitel 2 wird eine Einführung in die Kraftmikroskopie gegeben, in der die wichtigsten Wechselwirkungen zwischen Spitze und Oberfläche diskutiert und das verwendete Kraftmikroskop sowie Proben und Spitzen beschrieben werden. In Kapitel 3 wird auf die in dieser Arbeit entwickelten Messstrategien eingegangen, welche für die Gewinnung von Aufnahmen höchster Auflösung und für die quantitative Analyse der Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche entwickelt wurden. Desweiteren werden dort Phänomene beschrieben, die vielen Aufnahmen gemeinsam sind. Kapitel 4 beschäftigt sich mit der atomaren Struktur von Spaltstufen und Metallclustern auf $CaF_2(111)$; insbesondere werden Spitzen-induzierte Bewegungen von Clustern gezeigt. Die detaillierte Interpretation der Kontrastbildung auf der (111)-Oberfläche von CaF₂ folgt in Kapitel 5. Es wird zunächst ein Vergleich zwischen zwei experimentell gewonnenen und numerisch simulierten Aufnahmen angestellt, in dem die Untergitter der Oberfläche identifiziert und die Spitze charakterisiert werden können. Anschließend werden die Aufnahmen einer strengen Analyse unterworfen und der Einfluss der Spitzensymmetrie auf die Abbildung untersucht. In Kapitel 6 werden zunächst Spaltstufen der (1014)-Oberfläche von Calcit präsentiert und anschließend auf den Einfluss der Spitzensymmetrie und dynamischer Effekte in Aufnahmen mit atomarer Auflösung eingegangen. Das letzte Kapitel (Kap. 7) beschäftigt sich mit der atomaren Struktur der Hochtemperatur-Rekonstruktion auf α -Al₂O₃(0001) und chemischen Reaktionen der Oberfläche mit Wasser.

1. Einleitung

2. Dynamische Kraftmikroskopie

Alle in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse wurden mittels eines Rasterkraftmikroskops, kurz Kraftmikroskop, gewonnen, das die Abbildung elektrisch nicht-leitender Oberflächen mit atomarer Auflösung ermöglicht. Präparation und Vermessung hochreiner Oberflächen mit höchster Auflösung wurden im Ultra-Hochvakuum (UHV) durchgeführt.

Im folgenden Kapitel wird kurz auf das Prinzip der Kraftmikroskopie eingegangen und anschließend werden in Kapitel 2.2 die wesentlichen Kräfte beschrieben, die auf die Spitze wirken. Danach erfolgt im Kapitel 2.3 eine Beschreibung der Wechselwirkung zwischen der Spitze und der Oberfläche. Es wird dabei gezeigt, wie die Frequenzverstimmung von der Wechselwirkung abhängt, wie ihr abstandsabhängiger Verlauf ist und welche Wechselwirkungen für die atomare Auflösung wichtig sind (Kap. 2.4). Desweiteren wird das in der Arbeit verwendete Kraftmikroskop vorgestellt, sowie seine Funktionsweise im dynamischen Abbildungsmodus und Verbesserungen der Messempfindlichkeit. Zuletzt wird in Kapitel 2.5 auf die UHV-Kammer, die Probenpräparationen und die verwendeten Spitzen eingegangen.

2.1 Prinzip der Kraftmikroskopie

Genau wie man einen unbekannten Gegenstand im dunklen mit dem Finger abtastet, wird beim von Binnig, Quate und Gerber im Jahr 1986 vorgestellten Kraftmikroskop die Probenoberfläche mit einer winzigen Spitze abgetastet [BQG86]. Die Spitze ist dabei am anderen Ende eines fest eingespannten, mehrere hundert Nanometer langen Biegebalkens angebracht, der sich verbiegt, sobald zwischen Spitze und Oberfläche eine Wechselwirkung vorliegt. Mit Hilfe einer Lichtzeigermethode (siehe Kapitel 2.4.1) kann die Verbiegung des Biegebalkens gemessen werden. Eine Aufnahme der Oberfläche wird gewonnen, indem die Spitze Zeile für Zeile über die Oberfläche bewegt wird, so dass am Ende der Aufnahme ein rechteckiger Ausschnitt der Oberfläche abgerastert wurde. Während des Rasterns passt ein im Kapitel 2.4.2 vorgestellter Regelkreis den Abstand zwischen Spitze und Oberfläche so an, dass die Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche konstant bleibt. In diesem Fall folgt die Spitze der Topographie. Wird die Änderung des Abstandes in Abhängigkeit der Spitzenposition farbig dargestellt, so entsteht ein Abbild der Oberfläche.

Zur Abbildung der Oberflächentopographie besitzt das Kraftmikroskop im wesent-



Abbildung 2.1: Der statische (links) und dynamische Abbildungsmodus (rechts)

lichen zwei Arbeitsmodi, den contact-Modus und den non-contact-Modus, die beide in der Literatur auch oft als statischer bzw. dynamischer Modus gekennzeichnet werden. Im contact-Modus wird die statische Verbiegung des Biegebalkens gemessen, wobei die auf die Spitze einwirkenden Kraft F_N proportional zur Verbiegung des Biegebalkens ist (linke Graphik in Abbildung 2.1). Im non-contact-Modus wird der Biegebalken in eine Schwingung bei seiner Resonanzfrequenz versetzt. Ist die Spitze von der Oberfläche weit entfernt, so wird die freie Schwingung nicht von äußeren Kräften beeinflusst und besitzt die Resonanzfrequenz f_0 . Wird die Spitze der Oberfläche angenähert, kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche, welche die Resonanzfrequenz der Biegebalkenschwingung auf einen abweichenden Wert f ändert. Handelt es sich um eine attraktive Kraft, so wird die Frequenz kleiner, größer dagegen bei einer repulsiven Kraft. Die Differenz der augenblicklichen Resonanzfrequenz f abzüglich der Frequenz der ungestörten Schwingung f_0 wird als Frequenzverstimmung $\Delta f = f - f_0$ oder auch kurz Verstimmung definiert, die das primäre Meßsignal der dynamischen Kraftmikroskopie ist.

Alle in der Arbeit präsentierten Messungen wurden in diesem dynamischen Modus gewonnen. Dabei wird immer dann von einer Vergrößerung der Verstimmung ausgegangen, wenn ihr Betrag zunimmt, das Vorzeichen aber negativ ist, denn es wird ausschließlich im attraktiven Bereich der Spitze-Oberfläche-Wechselwirkung gearbeitet.

2.2 Kräfte zwischen Spitze und Oberfläche

Die Gesamtwechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche ist sehr komplex und lässt sich vereinfachen, indem die Wechselwirkungen als auch die Spitze wie folgt beschrieben werden: Die auf die Spitze wirkenden Kräfte werden in langreichweitige und kurzreichweitige Kräfte eingeteilt. Die langreichweitigen Kräfte wechselwirken mit dem makroskopischen Teil der Spitze, der durch den gesamten Spitzenkörper gegeben ist. Kurzreichweitige Kräfte wechselwirken nur mit dem vordersten Teil der Spitze, der durch eine, von nur wenigen Atomen gebildete Nanospitze bestimmt ist,



Abbildung 2.2: Aufteilung der Spitze. Die Spitze ist aus dem makroskopischen Körper und der Nanospitze zusammengesetzt. Auf die tatsächlichen Formen und Dimensionen der Spitzen wird in Kapitel 2.5.4 eingegangen.

wie es in Abbildung 2.2 skizziert ist.

Eine Beschreibung des Gesamtpotentials aller auf die Spitze wirkenden Kräfte findet in Kapitel 2.2.3 statt, zunächst erfolgt eine Beschreibung der einzelnen Kräfte.

2.2.1 Langreichweitige Kräfte

Van der Waals-Kräfte

Van der Waals-Kräfte resultieren aus elektrostatischen Wechselwirkungen von Dipolfluktuationen der Atome. Da die Elektronen im Atom nicht fixiert sind, kann durch Schwankungen ihrer Verteilung ein temporäres Dipolmoment entstehen, das zeitlich gemittelt jedoch Null ist. Ein Atom, dass ein temporäres Dipolmoment $\vec{d_1}$ besitzt, kann ein Dipolmoment $\vec{d_2}$ eines im Abstand \vec{r} benachbarten Atoms induzieren, so dass eine attraktive Wechselwirkung zwischen beiden entsteht [Isr91]. Die Wechselwirkungsenergie $V_{\rm VdW} = \vec{d_1} \cdot \vec{d_2}$ zwischen zwei Atomen fällt mit r^{-6} ab und entspricht der Wechselwirkung zwischen zwei permanenten Dipolen. Die genaue Form der Gleichung wurde 1930 von London mittels quantenmechanischer Störungstheorie hergeleitet:

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

 α_0 , h und ν sind dabei die Polarisation, die Planck-Konstante und die Umlauffrequenz eines um den Atomkern kreisenden Elektrons. Die van der Waals-Wechselwirkung nimmt mit größeren Abständen jedoch 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. Nach Israelachvilli setzt diese Retardation ab 5 nm ein und führt dazu, dass die Wechselwirkung ab 100 nm mit r^{-7} abfällt [Isr91].

Wird die Van der Waals-Kraft zwischen der Spitze und Oberfläche betrachtet, so sind mehrere Atome bei der Wechselwirkung beteiligt. Es muss daher über die Wechselwirkung aller Atome summiert werden, um die Gesamtwechselwirkung zu erhalten. Unter der Annahme, dass die Spitze in Form eines Kegels modelliert werden kann, ergibt sich folgende Gesamtwechselwirkung zwischen dem Kegel und einer ebenen Oberfläche [AF96]:

$$F_{\rm VdW} = \frac{H R^2 (1 - \sin \gamma) (R \sin \gamma - z \sin \gamma - R - z)}{6 z_0 (R + z - R \sin \gamma)^2} - \frac{H \tan \gamma (z \sin \gamma + R \sin \gamma + R \cos (2\gamma))}{6 \cos \gamma (R + z - R \sin \gamma)^2}$$
(2.1)

Die Größen H, γ , R und z kennzeichnen die Hamaker-Konstante, den Öffnungswinkel, Krümmungsradius und den kleinsten Abstand zwischen dem Kegel und der Oberfläche. Befindet sich der vorderste Teil des Kegels nahe der ebenen Oberfläche, so dass der Krümmungsradius groß gegenüber dem Abstand z ist, so ist die Van der Waals-Kraft proportional zu z^{-1} .

Elektrostatische Kräfte

Elektrostatische Kräfte spielen bei der Kraftmikroskopie von Isolatoren eine wichtige Rolle. Sie werden durch Oberflächenladungen hervorgerufen, die beispielsweise während des Spaltens erzeugt werden und aufgrund der Isolatoreigenschaft sehr schlecht oder gar nicht abfließen können. Diese Oberflächenladungen induzieren in den verwendeten leitfähigen Spitzen Bildladungen, so daß es zu einer langreichweitigen attraktiven, elektrostatischen Kraft kommt. Die elektrostatische Kraft, die zwischen einer Punktladung und einer über ihr befindlichen leitfähigen Oberfläche wirkt, ist durch

$$F_{\rm el} = -\frac{Q_1 \ Q_2}{4 \ \pi \epsilon z^2}$$

gegeben. Q_1 und Q_2 bezeichnen die Ladungen, z den Abstand der Ladung zu ihrer Bildladung und ϵ die Influenzkonstante. Diese Gleichung entspricht der einfachen Coulombwechselwirkung. Wird die Wechselwirkung zwischen einer Spitze und einer endlich ausgedehnte Ladungsverteilung auf der Oberfläche betrachtet, so muss die Geometrie der Ladungsverteilung auf der Oberfläche und auf der Spitze in Betracht gezogen werden. Die Berechnung der elektrostatischen Kraft wird durch eine Summierung der Wechselwirkungen zwischen allen Ladungen der Oberfläche und der Spitze gewonnen [Dur66].

Im Kraftmikroskop bilden die Spitze und die auf einer Metallplatte montierte Probe einen Kondensator der Kapazität C. Liegt zwischen der Metallplatte und der Spitze eine Spannung U an, so entsteht eine kapazitive Kraft, die durch folgenden allgemeinen Ausdruck gegeben ist:

$$F_{\rm el} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} U^2$$

Die Größen z, C und U kennzeichnen den Abstand der Spitze zur Oberfläche, die Kapazität und die Spannung. Letztere setzt sich aus der Spannung, die von Ladungen auf der Probenoberfläche oder im Innern der Probe herrühren, und einer Spannung zusammen, die extern angelegt werden kann, um beispielsweise die von Ladungen induzierte Spannung zu kompensieren (siehe Kap. 2.5.2). Die Ableitung der Kapazität nach dem Abstand beinhaltet die Abstandsabhängigkeit der Kraft. Ist die Geometrie der Spitze symmetrisch, so kann ein geschlossener Ausdruck für die Kapazität und damit für die Kraft gefunden werden [JHGB99].

2.2.2 Kurzreichweitige, chemische Kräfte

Kurzreichweitige elektrostatische, Van der Waals- und repulsive Wechselwirkungen zwischen den Atomen des vordersten Teils der Spitze und den Oberflächenatomen werden in der Literatur als kurzreichweitige chemischen Kräfte bezeichnet [SLFC99]. Sie können attraktiv oder repulsiv sein. Die chemische Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche ist sehr komplex. In sie gehen die eben genannten Wechselwirkungen aller Spitzen- und Oberflächenatome in Abhängigkeit der Spitzenund Oberflächengeometrie ein und sie muß quantenmechanisch behandelt werden. Hierfür existieren keine geschlossenen Lösungen, so dass die Berechnung durch numerische Simulationen erfolgt. Dabei werden verschiedene Ansätze benutzt, wie beispielsweise das *Shell*-Modell, die *Density Functional*- oder *Hartree-Fock*-Theorie. Eine sehr detaillierte Beschreibung zur Berechnung der chemischen Wechselwirkung findet sich in [Fos00].

Repulsive Kräfte

Repulsive Kräfte sind kurzreichweitig und haben somit 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 hierfür 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 kann entweder durch eine exponentielle Funktion der Form $F(z) = C \ e^{-\frac{z}{\rho}}$ oder durch eine Potenzfunktion $F(z) = (\frac{\rho}{z})^n \ (n > 9)$ näherungsweise beschrieben werden [Mey92].

2.2.3 Gesamtpotential aller auftretenden Kräfte

In Abbildung 2.3 ist das Gesamtpotential V_{eff} aller eben beschriebenen Kräfte, welche auf die Spitze wirken, skizziert. Es setzt sich aus den langreichweitigen (I) und kurzreichweitigen Kräften (II) additiv zusammen. Die kurz- und langreichweitigen attraktiven Kräfte bilden dabei das Potential V_{attr} , die repulsiven kurzreichweitigen Kräfte das Potential V_{rep} . Beide Potentialverläufe sind durch gepunktete Kurven wiedergegeben. In großen Entfernungen nimmt das Gesamtpotential V_{eff} zunächst langsam ab, da nur die langreichweitigen attraktive Kräfte einen Beitrag liefern. In Abständen einiger Ångstrom resultiert aufgrund der starken chemisch attraktiven Kräfte ein steiler Potentialabfall, der in Abständen weniger Ångstrom aufgrund größer werdender repulsiver Kräfte aufgehalten wird. Letztere Kräfte sorgen dafür, dass das Potential ein Minimum erreicht und steil ansteigt.



Abbildung 2.3: Gesamtpotential der auf die Spitze wirkenden Kräfte.

2.3 Gesamtwechselwirkung

Im dynamischen Rastermodus wird der Biegebalken in Schwingung versetzt. Im Falle einer freien Schwingung schwingt der Biegebalken bzw. die Spitze mit der Resonanzfrequenz f_0 . Das System der frei schwingenden Spitze entspricht einem harmonischen Oszillator, dessen Potential $V_{\rm HO}$ parabellförmig verläuft. Die Schwingung der Spitze ist sinusförmig. In Abbildung 2.4 ist der Potentialverlauf der frei schwingenden Spitze durch die gepunktete Parabel dargestellt.

Nähert sich die Spitze der Oberfläche, so wird das Potential, in dem sie sich befindet, verändert. Aufgrund ihrer Wechselwirkung mit der Oberfläche bewegt sich die Spitze im effektiven Potential V_{eff} (durchgezogene Kurve), das sich additiv aus dem Potential ihrer freien Schwingung V_{HO} und aus dem Wechselwirkungspotentials V_{WW} (gestrichelte Kurve) und zusammensetzt.



Aufgrund des asymmetrischen Wechselwirkungspotentials ist das effektive Potential ebenfalls asymmetrisch: Befindet sich die Spitze auf der rechten Seite des Potentialminimums, so ist zunächst der Verlauf des effektiven Potentials dem parabelförmigen Potentialverlauf der frei schwingenden Spitze in etwa gleich, da sich die Spitze aufgrund der in dieser Arbeit verwendeten, großen Amplitude der Biegebalkenschwingung weit weg von der Oberfläche befindet und damit der Beitrag des Wechselwirkungspotentials in diesem Absschnitt sehr klein ist. Auf der linken Seite des Minimums ist das Wechselwirkungspotential jedoch größer als auf der rechten Seite des Minimums und verursacht eine Ausbeulung im effektiven Potentialverlauf. Durch den assymmetrischen Verlauf des effektiven Potentials schwingt die Spitze mit einer neuen Frequenz f, die sich um $\Delta f = f - f_0$ verändert hat.

2.3.1 Bewegungsgleichung

Im folgenden wird auf die eben qualitativ beschriebene Änderng der Schwingungsfrequenz der Spitze näher eingegangen und geklärt, von welchen physikalischen Größen die Frequenzverstimmung Δf abhängt und wie insbesondere das Wechselwirkungspotential in die Verstimmung eingeht. Die Bewegung der Spitze wird im folgendem im Hamilton-Formalismus dargestellt [Gie97], wobei die dazu verwendeten Koordi-



natensysteme in Abbildung 2.5 skizziert sind.

Vollzieht die Spitze zunächst eine freie Schwingung, so ist die Hamilton-Funktion H_0 durch den folgenden Ausdruck gegeben:

$$H_0 = V_{\rm kin} + V_{\rm HO} = \frac{y^2}{2m} + \frac{k z^2}{2},$$

Die zwei Energien $V_{\rm kin}$ und $V_{\rm HO}$ entsprechen der kinetischen und potentiellen Energie der schwingenden Spitze. Sie werden durch die Auslenkung $z^{,} = z^{,}(t)$ um die Ruhelage und durch die Geschwindigkeit $y = m \frac{dz^{,}}{dt}$ der Spitze beschrieben. Die Größen k, m, A_0 beschreiben die Federkonstante, Masse und Amplitude des Biegebalkens. Die Lösung der Bewegungsgleichung ist eine ungestörte, harmonische Schwingung mit

$$z'(t) = A_0 \cos(2\pi f_0 t),$$

deren Frequenz f_0 durch

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

gegeben ist.

Im Wechselwirkungspotential V_{WW} ist die freie Schwingung der Spitze gestört. Ist die Störung klein, so dass die Spitze mit der neuen Frequenz $f = f_0 + \Delta f$ noch annähernd harmonisch schwingt, so kann der Hamilton-Jacobi Formalismus [Nol98] angewendet werden, um die Frequenzverstimmung Δf zu berechnen. Diese Bedingung ist erfüllt, wenn die Kraft zwischen Spitze und Oberfläche sehr viel kleiner ist als die Federkraft des Biegebalkens ($|F_{WW}| \ll k A_0$) [Gie97], was hier immer der Fall ist. Aus dem Hamilton-Jacobi-Formalismus ergibt sich folgende Lösung für die Frequenzverstimmung:

$$\Delta f = -\frac{f_0}{k A_0^2} < F_{WW}(z) \, z' > = \frac{f_0}{2 \, \pi \, k \, A_0} \int_0^{2\pi} F_{WW}(z) \, \cos x \, dx \tag{2.2}$$

Unter der Annahme, dass die langreichweitigen Kräfte durch ein einfaches Potenzgesetz der Form $F_{WW} = -C z^{-n}$ beschrieben werden können, ergibt sich der folgende Ausdruck [Gie97]:

$$\Delta f = \frac{f_0 C}{2 \pi k A_0 d^n} \int_0^{2\pi} \frac{\cos x}{[1 + (A_0/d)(\cos x + 1)]^n} dx$$

Der Abstand *d* beschreibt den kleinsten Abstand der Spitze zur Oberfläche, der im untersten Umkehrpunkt der Spitzenschwingung eingenommen wird. Zur Definition der Abstände dient die untere Achse in Abbildung 2.5. Ist die Amplitude des Biegebalkens viel Größer als der Abstand d ($A_0 \gg d$), so kann die Gleichung durch folgenden Ausdruck genähert werden [Gie97]:

$$\Delta f(d,k,A_0,f_0,n) = -\frac{f_0 C}{\sqrt{2} \pi k A_0^{3/2} d^{n-1/2}} I_1(n) \quad \text{mit} \quad I_1(n) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{(1+y^2)^n} dy$$
(2.3)

Das Integral $I_1(n)$ ist nur noch von der Größe n, welche die Potenz der Wechselwirkung $F_{WW} = -C z^{-n}$ angibt, abhängig und entspricht festen Zahlenwerten.* Vor dem Integral $I_1(n)$ stehen die Schwingungsparamter $(A_0, k \text{ und } f_0)$ und Größen, welche die Wechselwirkung beschreiben (d, C). Die Schwingungsparameter können wie folgt zu einer normalisierten Frequenzverstimmung $\gamma(d)$ zusammengefasst werden:

$$\gamma(d) = -\frac{\Delta f(d, k, A_0, f_0, n) k A_0^{3/2}}{f_0}$$
(2.4)

Die normalisierte Frequenzverstimmung $\gamma(d)$ kann zum Vergleich von Messungen verwendet werden, die mit verschiedenen Amplituden, Federkonstanten und Resonanzfrequenzen gewonnen wurden [Gie97].

2.3.2 Verlauf der Frequenzverstimmung

Gleichung 2.3 wurde unter der Annahme einer Wechselwirkung in Form eines einfachen Potenzgesetzes gewonnen und zeigt, dass sich die Frequenzverstimmung mit

^{*}Verschiedene Potenzen *n* ergeben für das Integral folgende Werte: $I_1(1) = \pi$, $I_1(2) \approx 1.6$, $I_1(3) \approx 1.2$, $I_1(4) \approx 0.98$, $I_1(7) \approx 0.7$ und $I_1(13) \approx 0.5$

abnehmenden Abstand zwischen Spitze und Oberfläche monoton vergrößert.[†] Dieses Ergebnis gibt nur einen Teil der Abstandsabhänigkeit wieder und trifft nur für große Abstände von einigen Nanometern zu. Bei kleinen Abständen, die nur wenige Ångstrom betragen, versagt das einfache Potenzgesetz.



Abbildung 2.6:

Skizzierter, abstandsabhängiger Verlauf der Frequenzverstimmung. Die Abschnitte I bis III teilen die Frequenzverstimmung ein, in denen die attraktiven und repulsiven Kräfte unterschiedliche Beiträge zur Verstimmung liefern.

In Abbildung 2.6 ist der tatsächliche Verlauf der Verstimmung skizziert, der aus der Gesamtwechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche resultiert. Befindet sich die Spitze in einem großen Abstand zur Oberfläche, so wirken zunächst nur die langreichweitigen Kräfte auf den makroskopischen Teil der Spitze. Sie induzieren eine kleine Verstimmung, die mit abnehmenden Abstand langsam größer wird (I). Ab einem Abstand, der nur einige Ångstrom beträgt, nimmt die Steigung der Verstimmung stark zu (zwischen I und II) und die Verstimmung steigt aufgrund eintretender attraktiver chemischer Kräfte zwischen den vordersten Spitzenatomen und den Oberflächenatomen stark an (II). Ab einem Abstand von nur wenigen Ångstrom setzen die repulsiven Kräfte ein, so dass die Verstimmung zunächst ein Minimum erreicht (zwischen II und III) und dann sehr stark abfällt und in den positven Wertebereich kommt (III).

Die langreichweitigen Kräfte induzieren eine Verstimmung, die einen konstanten Anteil liefert, der in den Aufnahmen der Verstimmung jedoch nicht relevant für die atomare Auflösung ist. Dagegen sind die kurzreichweitigen chemischen Kräfte für die atomare Auflösung sehr wichtig, da nur sie alleine den atomaren Kontrast in den Aufnahmen bestimmen und entscheidend bei Prozessen sind, in denen ein Teilchenaustausch zwischen Spitze und Oberfläche stattfindet [KFSS00].

[†]Achtung: Der Wert der Verstimmung nimmt monoton ab, jedoch soll nach der Definition auf Seite 6 immer dann von einer großen Verstimmung ausgegangen werden, wenn der Betrag groß, das Vorzeichen jedoch negativ ist.

2.3.3 Simulation der Frequenzverstimmung

Die Berechnung der Frequenzverstimmung unter Berücksichtigung aller Beiträge ist sehr komplex und kann mittels einer numerischer Simulation erfolgen. Die Simulationen, die für die CaF₂-Oberfläche erstellt wurden und deren Aufnahmen sich in Kapitel 5.1 und 5.2 befinden, wurden von Alexander Shluger (University College London) und Adam Foster (University of Helsinki) durchgeführt. Sie werden in zwei Teile gegliedert [BFRS01]. Abbildung 2.7 zeigt dazu eine Skizze, in der sich die Spitze über der CaF₂-Oberfläche befindet.



Abbildung 2.7:

Spitzen- und Oberflächenmodell, das für Simulationen von Aufnahmen der $CaF_2(111)$ -Oberfläche verwendet wurde. Der makroskopische Teil der Spitze wird durch einen Kegel modelliert, der an seinem Ende einen Nanocluster aus MgO trägt. Letzterer wird durch die einzelnen Kugeln dargestellt. Der CaF₂-Kristall besteht ebenfalls aus einem makroskopischen und mikroskopischen Teil. Letzterer beinhaltet drei übereinnander liegende Trippellagen, von denen die oberste in der Skizze durch Kugeln dargestellt wird.

Im ersten Teil der Simulation wird die Wechselwirkung zwischen dem makroskopischen Teil der Spitze und dem Kristall als ganzes berechnet. Darin gehen die langreichweitigen Van der Waals- und elektrostatische Kräfte ein, wobei in der Berechnung der Van der Waals-Kraft die Spitze durch einen Kegel modelliert und dafür Gleichung 2.1 verwendet wird. Im zweiten Schritt wird die chemische Wechselwirkung mit Hilfe der *Shell*-Methode zwischen den Ionen der obersten CaF_2 -Lagen und den Atomen des vordersten Teils der Spitze, der durch einen Nanocluster modelliert wird, berechnet. Dabei werden die obersten drei Trippellagen von CaF_2 berücksichtigt, wobei die Ionen der ersten Trippellage, wie sie in Abbildung 2.7 zu sehen ist, relaxieren dürfen. Der Nanocluster besteht aus MgO und beinhaltet 64 Atome, von denen die Atome der untersten Hälfte ebenfalls relaxieren dürfen. Eine der Diagonalen des Nano-Cluster steht senkrecht auf der Oberfläche, so dass ein Eckatom des Clusters das vorderste Atom der Spitze bildet. Dieses kann ein Magnesium- oder ein Sauerstoffion sein. Ein Magnesiumatom am vordersten Teil der Spitze besitzt ein positives Potential, ein Sauerstoffatom ein negatives, so dass mit diesen zwei Konfigurationen die Wechselwirkung mit der CaF_2 -Oberfläche in Abhängigkeit des Potentials berechnet werden kann. Im letzten Schritt der Simulation wird aus der Gesamtwechselwirkung die Frequenzverstimmung gemäß der allgemeinen Gleichung 2.2 berechnet.

Obwohl die in dieser Arbeit präsentierten Aufnahmen mit Spitzen aus Silizium gewonnenen wurden, machen die Simulationen mit einem MgO-Cluster Sinn, da die Wechselwirkung mit einem Nano-Cluster aus MgO mit der eines Clusters aus Silizium, der am vordersten Ende ein Sauerstoffatom trägt, vergleichbar ist [LSRF99].

Um eine simulierte Aufnahme zu erhalten werden an 15 Gitterpunkten, welche die Einheitszelle der (111)-Oberfläche umspannen, die Frequenzverstimmungen berechnet, wobei über Symmetrieeigenschaften des Kristalls eine rautenförmige Fläche mit Kanten entlang der [$\overline{1}01$]- und [$\overline{1}10$]-Richtung abgedeckt wird, die insgesamt 6×6 Ionen beinhaltet. Zwischen den Punkten wird linear interpoliert, und den Werten einen Grauton zugewiesen. Zur weiteren Charakterisierung der simulierten Aufnahmen werden die Gitterpunkte entlang der [$\overline{2}11$]-Richtung miteinander verbunden, um so ein Profil entlang dieser Richtung zu erhalten. Rechnungen mit einem dichteren Netz von Messpunkten haben gezeigt, dass eine lineare Interpolation bzw. Verbinden der Punkte dabei gerechtfertigt ist.

2.4 Aufbau und technische Weiterentwicklungen des Kraftmikroskops

2.4.1 Das verwendete Kraftmikroskop

Das für die Messungen verwendete Kraftmikroskop wurde nach Entwürfen von Howald et al. an der Universität Basel [HML+93] von der Firma *OMICRON GmbH* gebaut. Es kann sowohl als Tunnelmikroskop als auch als Kraftmikroskop eingesetzt werden, wobei beide Modi auch gleichzeitig betrieben werden können [Bar98]. Der Aufbau basiert auf dem Prinzip der Lichtzeigerablenkung und ist in Abbildung 2.8 dargestellt.

Das Mikroskop wird von einer Bühne getragen, die zur Dämpfung an vier weichen Federn aufgehängt ist. Sie lässt sich in der oberen Position verankern, so dass ein Austausch der Probe und der Spitze ohne Beschädigung der Aufhängung durchgeführt werden kann. An der Bühne sind radial 25 Kupferplättchen angebracht, die sich im bei Betrieb in heruntergelassener Stellung jeweils zwischen zwei Dauermagneten befinden. 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 Vorrichtungen für die Probe (Bereich B). Links ist die Lichtquelle (Leuchtdiode) in dem Türmchen eingebaut, welches über dem linken Gehäuse ragt. Die dort be-



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

findliche Leuchtdiode beleuchtet einen verstellbaren Spiegel, der direkt hinter der Spitze angebracht ist und das Licht auf den Biegebalken wirft. Dieser reflektiert 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, wobei die Diode eine zur Verbiegung proportionale Spannung liefert. Wird die Spitze in Schwingung versetzt, so wird eine oszillierende Spannung ausgegeben. Ein Vergleich der Diodenteilstücke II und IV ist ein Maß für die Torsion des Biegebalken, welche bei Reibung im contact-Modus auftritt.

Auf der rechten Seite ist der Probenhalter des Kraftmikroskops zu erkennen, in den $15 \times 15 \text{ mm}^2$ große Metallplätchen eingesteckt werden können. Auf diese Metallplätchen geklebte Proben können dabei eine maximale Dicke von 10 mm haben. Der Probenhalter ist mit einem Röhrchenpiezo verbunden, der das Rastern in x- und y-Richtung ermöglicht und die Probe in z-Richtung bewegen kann. Während einer Aufnahme wird dabei die Spitze zeilenweise entlang der x-Richtung bewegt, wobei entlang dieser Richtung von der *schnellen Rastergeschwindigkeit* bzw. nur von der Rastergeschwindigkeit gesprochen wird. Die Geschwindigkeit, mit der sich die Zeilen während des Rasterns senkrecht zur Richtung der schnellen Rastergeschwindigkeit von unten nach oben aufbauen, wird im folgenden als *langsame Rastergeschwindigkeit* gekennzeichnet. Ein Drehen der Aufnahmerichtung wird durch das Drehen der Rasterrichtung verwirklicht.

Das Mikroskop wird von einer Elektronik gesteuert, die über einen Rechner gesteuert wird. Alle messtechnischen Eingaben werden über eine Software vorgenommen, die Elektronik erlaubt jedoch auch ein direktes Abgreifen der wichtigsten Messgrößen und experimentellen Parameter. Die Amplitude des schwingenden Biegebalkens wird in der Software eingegeben, wobei mittels einer gemessenen Kraft-Abstands-Kurve die Amplitude in Nanometer ermittelt werden kann [Bar98].

2.4.2 Dynamischer Abbildungsmodus

Im dynamischen Abbildungsmodus des Kraftmikroskops wird der Biegebalken in seiner Resonanzfrequenz f zum Schwingen angeregt. In Abbildung 2.9 ist der Schaltkreis zu sehen, der für die Schwingung des Biegebalkens zuständig ist und nach dem Prinzip der Selbstanregung funktioniert: Die momentane Schwingung, die aus der Diode entstammt, wird an den Piezo, der für die Schwingung des Biegebalkens zuständig ist, rückgekoppelt. Ein Regelkreis (Amplituden-Regelung) sorgt dabei, dass die momentane Amplitude A_{Ist} mit einem vorgegebenen Sollwert A_{Soll} verglichen und bei Abweichungen auf den Sollwert korrigiert wird, so dass eine konstante Amplitude während der Biegebalkenschwingung gewährleistet ist. Um zu überprüfen, ob die Amplitude während des Rasterns konstant ist, wird eine Aufnahme der momentanen Amplitude mit aufgezeichnet. Bleibt die Amplitude während des Rasterns konstant, so weist die Aufnahme keine Strukturen auf.

Das primäre Messsignal in der dynamischen Kraftmikroskopie ist die Frequenzverstimmung, die sich aus der momentanen Resonanzfrequenz f abzüglich der Resonanzfrequenz des frei schwingenden Biegebalkens f_0 ergibt. Die Frequenzverstimmung wird mittels eines Abstandsregelkreises (Δf -Regelung), wie er in Abbildung 2.9 zu erkennen ist, konstant gehalten. Die momentane Verstimmung Δf_{ist} wird aus der momentanen Frequenz f des Biegebalkens mit einem Demodulator gemessen. Anschließend wird sie mit einem vorgegebenem Soll-Wert Δf_{soll} verglichen, indem beide voneinander subtrahiert werden. Die Differenz wird verstärkt und an einen z-Piezo, der die Probe trägt, rückgekoppelt. Der z-Piezo ändert seine Länge proportional zur Differenz und ändert somit den Abstand zwischen Spitze und Oberfläche,



Abbildung 2.9: Der Regelkreis des dynamischen Abbildungsmodus. Links ist die Ablenkung des Lichtstrahls bei Verbiegung des Biegebalkens und die Probe auf dem Piezo erkennbar, rechts die zwei Regelkreise des Kraftmikroskops: der Amplitudenregelkreis (Amplituden-Regelung) und der Abstandsregelkreis (Δf -Regelung). Die rechten Pfeile deuten an, das innerhalb einer Messung die Signale der Verstimmung (Δf), des *damping* (Γ), der Amplitude (A) und der Topographie (z) gleichzeitig aufgenommen werden können.

so dass der momentane Ist-Wert der Verstimmung auf den Soll-Wert zurückgeht. Infolgedessen folgt die Spitze der Oberflächentopographie während des Rasterns. Eine zweidimensionale Darstellung der Längenänderung des z-Piezos in Abhängigkeit der Rasterposition liefert eine Höhenaufnahme der Oberfläche. Dabei wird den Längenänderungen des z-Piezos an jeder Stelle ein Grauwert zugeordnet, wobei hohe Stellen in den Aufnahmen hell und tiefe Stellen dunkel erscheinen. Aufnahmen, die auf diese Art und Weise die Topographie der Oberfläche abbilden, werden im Laufe der Arbeit der Einfachheit halber als Topographie-Aufnahmen bezeichnet. Bei ihrer Interpretation muss jedoch beachtet werden, dass Ladungen auf der Oberfläche eine scheinbare Topographie erzeugen können, was in [STMR88] und in [RB99] detailliert beschrieben wird. In dieser Arbeit wird explizit der Einfluss von Oberflächenladungen erwähnt, wenn es für die Interpretation der Aufnahmen relevant ist.

Die Schnelligkeit, mit der die Regelung auf Änderungen von Δf_{ist} reagiert, ist von der Verstärkung des Regelkreises abhängig. Die Verstärkung wird oft auch als *loop* gain bezeichnet, der Ausdruck wird für den weiteren Verlauf der Arbeit verwendet. Der *loop gain* kann beliebig eingestellt werden, so dass bei einer sehr geringen Einstellung die Spitze nicht mehr der Topographie folgt. In diesem Fall passt sich die momentane Verstimmung nur langsam an den Soll-Wert wieder an, wenn sie sich vorher geändert hat. Um den genauen Wert des *loop gain* zu ermitteln, bei dem die Spitze der Topographie folgt, wird während des Rasterns auch eine Aufnahme der momentanen Frequenzverstimmung gewonnen. Ist die Regelung langsam, so erscheint in der Verstimmung ein deutlicher Kontrast und ein unscharfer in der Topographie-Aufnahme. Der *loop gain* wird so lange vergrößert, bis die Regelung schnell genug ist, die Spitze über die Topographie zu führen, so dass kein Kontrast mehr in der Verstimmung erkennbar ist. Die Topographie-Aufnahme erscheint dann als scharfes Bild. Der Rastermodus, bei dem Aufnahmen der Verstimmung keinen Kontrast infolge eines hohen loop-gains aufweisen, wird als *constant*- Δ f-Modus gekennzeichnet. Auf ihn wird in Kapitel 3.1 weiter eingegangen.

Das Regelsignal der Amplituden-Regelung ist von entscheidender Bedeutung und wird in der Literatur oft als *damping* bezeichnet. Es ist die Leistung, die für die Schwingung des Biegebalkens aufgebracht werden muss. Tritt ein plötzlicher Teilchenaustausch zwischen Spitze und Oberfläche während des Rastern auf, so ändert sich die Amplitude geringfügig. Dies hat empfindliche Auswirkungen auf das *damping*, so dass in der Aufnahme des *damping* eine starke Kontraständerung zu erkennen ist. Auf Aufnahmen des *damping* und auf die damit zusammenhängenden Spitzenänderungen wird in Kapitel 3.3 näher eingegangen.

2.4.3 Empfindliche Detektion der Frequenzverstimmung

Aufnahmen mit höchster Auflösung erfordern eine präzise Bestimmung der Frequenzverstimmung. Das in Kapitel 2.4.1 vorgestellte Kraftmikroskop wurde von der Firma *OMICRON* mit einem analogen Demodulator für die Messung der Verstimmung geliefert. Nachdem erstmalig atomar aufgelösste Aufnahmen der CaF₂-Oberfläche mit dem analogen Demodulator gewonnen und erste Erfahrungen mit der atomaren Auflösung gesammelt wurden, stellte sich schnell heraus, dass eine sensitivere Detektion der Verstimmung vonnöten war, um die Qualität der Aufnahmen zu verbessern. Die Detektion wurde durch den Einsatz eines digitalen Demodulators der Firma *NanoSurf* verbessert, der ein besseres Rauschverhalten besitzt als der analoge Demodulator. Im folgenden wird die Einbindung des digitalen Demodulators in den Abstandsregelkreis beschrieben und ein Vergleich des digitalen Demodulators mit dem analogen vorgenommen.

Der erste von NanoSurf gelieferte Demodulator war ein Prototyp, für den zwei Schnittstellen konstruiert wurden, um die Verbindung zwischen dem Demodulator und dem Kraftmikroskop und der OMICRON-Elektronik herzustellen. Abbildung 2.10 zeigt eine Schaltzkizze, in der die Verbindungen des digitalen Demodulators mit dem Mikroskop (links) und der restlichen Elektronik (rechts) erkennbar sind.

Der digitale Demodulator wurde mit dem analogen in einer Reihe von systematischen Messungen getestet. In diesen Messungen wurde auf die Frequenzverstimmung einer der beiden Demodulatoren geregelt, wohingegen der andere Demodulator passiv mitgemessen hat. Beide Demodulatoren bekamen das gleiche Wechselspannungssignal der Quadrantendiode, so dass die zwei gemessenen Frequenzverstimmungen,



Abbildung 2.10: Eingliederung des digitalen Demodulators in den Abstandsregelkreis. In der Mitte befinden sich oben der analoge (*OMICRON*), unten der digitale Demodulator. Links und rechts an den digitalen Demodulator angrenzend befinden sich die zwei Schnittstellen.

 Δf_{ALG} und Δf_{DIG} , miteinander verglichen werden konnten. Die beiden Verstimmungen wurden separat von den Demodulatoren abgegriffen und in Abhängigkeit der Rasterposition aufgetragen. Der Aufbau in Abbildung 2.10 entspricht dem Aufbau der Test-Messungen.

In Abbildung 2.11 sind Aufnahmen einer Messung dargestellt, in der auf die Frequenzverstimmung des analogen Demodulators geregelt wurde. Die Messung wurde im *constant*- Δ f-Modus gewonnen, bei der die Topographie (linke Aufnahme) einer Trippellagen-Stufe auf SrF₂ abgebildet wurde. Als Resultat des hohen *loop gain* im *constant*- Δ f-Modus zeigt die Aufnahme der Frequenzverstimmung des analogen Demodulators (Δ f_{ALG}) die Stufenkanten sehr schwach. In der Aufnahme der Verstimmung des digitalen Demodulators (Δ f_{DIG}) sind dagegen die Stufenkanten deutlich erkennbar. Von jeder Aufnahme wurden Histogramme erstellt, in denen die Verteilung der Verstimmung aufgetragen sind. Die Histogramme befinden sich unterhalb der Aufnahmen. Sie zeigen einen glockenförmigen Verlauf, der durch das Rauschen der Aufnahmen zustande kommt. Die Halbwerstbreiten Δ f_{1/2,ALG} und Δ f_{1/2,DIG} sind dabei ein Maß für die Größe des Rauschens. Die Halbwertsbreite des digitalen Demodulators beträgt Δ f_{1/2,DIG} = 1.6 Hz im Gegensatz zum größerem Wert des analogen Demodulators von Δ f_{1/2,ALG} = 9.8 Hz.

Messungen, die an der gleichen Stelle der Oberfläche mit verschiedenen Amplituden des Biegebalkens durchgeführt wurden, zeigen eine Abhängigkeit der Halbwertsbreiten von der Amplitude. In Abbildung 2.12 sind die Halbwertsbreiten des analogen und digitalen Demodulators, $\Delta f_{1/2,ALG}$ und $\Delta f_{1/2,DIG}$ (linke y-Achse), und deren Verhältnis $\Delta f_{1/2,ALG} / \Delta f_{1/2,DIG}$ (rechte y-Achse), in Abhängigkeit der Amplitude aufgetragen.

Mit abnehmender Amplitude nehmen die Halbwertsbreiten $\Delta f_{1/2,ALG}$ und $\Delta f_{1/2,DIG}$ monoton zu, wobei die Halbwertsbreite des analogen Demodulators unter einer Amplitude von etwa 15 nm viel stärker zunimmt, als die des digitalen. Aufgrund des starken Anstiegs der Halbwertsbreite $\Delta f_{1/2,ALG}$, steigt das anfänglich auf



Abbildung 2.11: Messungen zum Rauschen im Signal der Verstimmung: Die zwei Demodulatoren im Vergleich. Im constant- Δf -Modus wurde die Topographie einer Trippellagenstufe auf SrF₂ abgebildet (links). In der Mitte und rechts befinden sich die Aufnahmen der Frequenzverstimmung, die mit dem analogen und digitalen Demodulator parallel gewonnen wurden. Unter den Aufnahmen befinden sich Histogramme, welche die Verteilung der Verstimmung darstellen. Der Maßstab beider horizontalen Achsen ist gleich.



den Wert 2 befindliche Verhältnis $\Delta f_{1/2,ALG} / \Delta f_{1/2,DIG}$ steil an und erreicht einen Wert von 6 bei Amplituden kleiner als 10 nm.

Aus dem Vergleich der Halbwertsbreiten wird deutlich, dass der digitale Demodulator ein wesentlich besseres Rauschverhalten hat, als der analoge. Der digitale Demodulator kann aufgrund des besseren Rauschverhaltens noch Änderungen in der Verstimmung messen, die in dem Rauschen des analogen Demodulators untergehen. Dieses Verhalten tritt besonders bei kleinen Amplituden unter 20 nm zu Tage, bei denen die Halbwertsbreite des analogen Demodulators stark zunimmt. Der digitale Demodulator zeigt bei diesen Amplituden ein bis zu sechs mal besseres Rasuchverhalten als der analoge.



Abbildung 2.13: Die zwei Demodulatoren im Vergleich während der Abbildung der SrF_2 -Oberfläche mit atomarer Auflösung. Links ist die Topographie (z), in der Mitte und rechts die Verstimmung dargestellt. Die Aufnahme in der Mitte wurde mit dem analogen, die rechte mit dem digitalen Demodulator aufgenommen. Unter den Aufnahmen befinden Histogramme, in denen die Verteilung der Frequenzverstimmung aufgetragen ist. Der Maßstab beider horizontalen Achsen ist gleich.

Das bessere Rauschverhalten des digitalen Demodulators ist für Messungen mit atomarer Auflösung bei kleinen Amplituden sehr wichtig. Abbildung 2.13 zeigt eine Messung, die mit einer Amplitude von 6 nm und im *constant*- Δf -Modus bei einer Frequenzverstimmung von -204 Hz auf der SrF₂-Oberfläche gewonnen wurde. Es wurde dabei auf die Verstimmung des analogen Demodulators geregelt. Die linke Topographie-Aufnahme (z) zeigt die Oberfläche mit atomarer Auflösung, in der die (111)-Anordnung der Fluorionen andeutungsweise und einzelne Defekte deutlich zu erkennen sind. Die Aufnahme der Verstimmung, die mit dem analogen Demodulator gewonnen wurde, zeigt außer dem Rauschen keine weiteren Strukturen. Dagegen zeigt die rechte Aufnahme der Verstimmung, die mit dem digitalen Demodulator gewonnen wurde, Strukturen, die denen der Topographie entsprechen. Die Halb-

wertsbreiten betragen $\Delta f_{1/2,\text{DIG}} = 3.4 \text{ Hz}$ und $\Delta f_{1/2,\text{ALG}} = 22.0 \text{ Hz}$.

Neben der deutlichen Verbesserung in der Auflösung durch den digitalen Demodulator, besticht dieser noch durch einen weiteren Vorteil, nämlich die deutlich geringere thermische Drift. In der in Abbildung 2.14 wiedergegebenen Messung wurde das Verhalten der Drift beider Demodulatoren untersucht. Beide Demodulatoren wurden über Nacht abgeschaltet, damit sich die Elektronik während dieser Zeit abkühlt. Am nächsten Tag wurden beide wieder angeschaltet. Nach dem Anschalten wurden der Biegebalken in Schwingung versetzt, die Verstimmungen beider Demodulatoren auf Null abgeglichen und die Verstimmungen beider Demodulatoren in Abhängigkeit der Temperatur am Gehäuse des analogen Demodulators über mehrere Stunden gemessen. Der zeitliche Verlauf der Verstimmungen Δf_{ALG} und Δf_{DIG} und der Temperatur sind in Abbildung 2.14 dargestellt.



Deutlich ist die Abhängigkeit der Verstimmung Δf_{ALG} von der Temperatur des analogen Demodulators erkennbar: Innerhalb einer Stunde ist die Verstimmung des analogen Demodulators um 1300 Hz angestiegen, wobei dieser Anstieg mit dem der Temperatur korrespondiert. Um die Abhängigkeit weiter zu testen, wurde die Klimaanlage des Labors abgeschaltet, so dass sich die Temperatur des Labors und damit des analogen Demodulators sich weiter erhöhte. Es zeigt sich wieder, dass sich aufgrund der Temperaturerhöhung die Verstimmung des analogen Demodulators weiter vergrößert. Der digitale Demodulator zeigt dagegen während der gesamten Messung ein stabiles Verhalten. Seine Ausgangssignal änderte sich innerhalb der Messung nur um 10 Hz.
2.5 UHV-Kammer, Proben und Spitzen

2.5.1 Die UHV-Kammer

Die UHV-Kammer besteht aus zwei Teilkammern. Die eine Kammer beinhaltet das Kraftmikroskop, die andere ist eine Präparationskammer, in der Proben und Spitzen vorbereitet werden. Der Aufbau ist in Abbildung 2.15 skizziert.



Abbildung 2.15: Die UHV-Kammer: 1: Mikroskop, 2: Probe, 3: beweglicher Greifarm, 4: Vorratskarussel, 5: Plattform für die zwei Probenhalter, 6: Si-Probenhalter, 7: Probenhalter, 8: ZnSe-Fenster, 9: Pyrometer, 10: Edelstahlklinge, 11: Andruckblock zur Probenstabilisation, 12: Ionen-Beschusseinrichtung, 13: Fenster, 14: Zuleitung für O_2 -, N_2 - und CO_2 -Gas, 15: Zuleitung für Argon

Proben und Spitzen können mittels eines von außen beweglichen Greifers von der Präparationskammer ins Mikroskop und umgekehrt transferiert werden. Zwischen beiden Kammern befindet sich ein Karussell, in dem acht Vorratssteckplätze für Spitzen und Proben vorhanden sind. Eine Turbomolekular-, Ionengetter- und Titan-Sublimationspumpe sorgen für einen Standard-Druck von $3 \cdot 10^{-10}$ mbar in der Kammer.

In der Präparationskammer befindet sich eine kleine, mit einem Manipulator verbundene Plattform, die einen Probenhalter trägt. Dieser dient zum Heizen und Spalten der Proben. Er kann mittels einer Widerstandsheizung auf Temperaturen von maximal 620^{0} C gebracht werden, wobei ein *thermocouple* an der Seite des Probenhalters einen Richtwert für die Temperatur auf der Probenoberfläche geben kann. Ein ZnSe-Fenster ermöglicht dagegen eine berührungslose Temperaturmessung mit-

tels eines von aussen an der Kammer angebrachten Pyrometers. Der Kristall wird durch ein an einem beweglichen Arm befindliches Edelstahlmesser gespalten, das seitlich an die Probe herangeführt wird. Von der Gegenseite drückt ein ebenfalls beweglicher Metallstab 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 Ionen-Beschusseinrichtung für eventuelles Reinigen der Spitzen versehen. An ihrem unteren Teil sind zwei Zuleitungen mit Dosier-Ventilen vorhanden, die einen kontrollierten Gaseinlass in die Kammer ermöglichen. Die eine Zuleitung wurde für die Dosierung von Argon eingesetzt, die anderen Zuleitung verbindet drei Gasflaschen mit anderen wichtigen Gasen (O_2, N_2, CO_2) .

2.5.2 Das Spalten von Fluoriden und Calcit

Die Kristalle werden vor dem Einbau in die UHV-Kammer auf, für das Kraftmikroskop speziell angefertigte, $15 \times 15 \text{ mm}^2$ große Metallplättchen aufgeklebt. Als Kleber wird ein elektrisch leitfähiger und UHV-verträglicher Zweikomponenten-Epoxy-Kleber verwendet.



Abbildung 2.16:

Topographie-Aufnahme einer verschmutzten $SrF_2(111)$ -Oberfläche, verursacht durch das Ausgasen des Probenklebers beim intensiven Heizen des Kristalls. Neben dem atomaren Gitter sind einzelne Defekte erkennbar, die jeweils einen Gitterplatz beanspruchen und als Loch erscheinen. Sind letztere Ursprung von unbekannten Adsorbaten, resultieren die diffusen, hellen Stellen aus Ladungen in der Oberfläche.

Alle in dieser Arbeit verwendeten Fluorid- und Calcit-Kristalle wurden bei einem Basisdruck im unteren 10^{-10} mbar Bereich gespalten, um Oberflächen zu erhalten, die mehrere Tage ohne Kontamination zur Verfügung stehen. Das Spalten erzeugt in der Regel Oberflächenladungen, die nach jedem erneuten Spalten unterschiedlich ausfällt und aufgrund der Komplexität der physikalischen Vorgänge während des Spaltens nicht vorher bestimmbar sind. In einigen Fällen sind die Oberflächenladungen so stark, dass dadurch das Rastern der Oberfläche sehr erschwert wird oder

gar unmöglich ist. Um starke Oberflächenladung zu reduzieren, wurden anfangs die Kristalle bisweilen mehrere Stunden lang bis auf einige 100° C erhitzt. Nach dem Heizen kontaminierten jedoch die Oberflächen, da der Kleber ausgaste, der die Kristalle auf dem Metallplättchen befestigt. In Abbildung 2.16 ist dazu eine exemplarische Aufnahme der (111)-Oberfläche von SrF₂ zu sehen, welche aufgrund des Ausgasen des Klebers kontaminierte. Aus diesem Grund werden die Kristalle in der Regel nur bei äusserst großen Oberflächenladungen, die selbst über Nacht nicht abfließen, für eins bis zwei Stunden bis auf 45°C erhitzt. In einigen Fällen reicht es jedoch aus, eine Nacht ohne Auszuheizen abzuwarten.

Um restliche Ladung auf der Probenoberfläche zu kompensieren, wird eine Gegenspannung zwischen Spitze und Oberfläche angelegt, so dass die elektrostatischen Kräfte zwischen Spitze und Oberfläche minimiert werden. Hierzu wird ein Kelvin-Probe-Experiment durchgeführt, das erstmalig von Nonnenmacher et al. vorgestellt wurde [NOW91]. In Abbildung 2.17 ist der Aufbau skizziert.



Abbildung 2.17: Der Kelvin-Probe-Aufbau. Links sind der Biegebalken und die Probe erkennbar, rechts unten ist der Abstandsregelkreis des Kraftmikroskops, wie er auch in Abbildung 2.9 dargestellt ist, hell grau angedeutet.

Zwischen Probenrückseite und Spitze wird eine Spannung angelegt, die sich aus einem Gleich- (U_{dc}) und einem Wechselspannungsanteil (U_{ac}) zusammensetzt. Für die Frequenz ω der Wechselspannung werden Werte zwischen 100 Hz und 500 Hz gewählt. Diese von aussen angelegten Spannungen führen zu einer zusätzlichen elektrostatischen Kraft und damit zu einem zusätzlichen Signal in der Frequenzverstimmung. Dabei erzeugt die Wechselspannung ein mit gleicher Frequenz oszillierendes Signal in der Verstimmung. Diese erste Harmonische ist durch den Ausdruck

$$\Delta f \sim \Delta f_{1.H} \sim (U_0 + U_{dc}) \sin(\omega t) \tag{2.5}$$

gegeben [NOW91] und kann durch einen Lock-In gemessen werden. Die Größe U_0 kennzeichnet dabei die durch die Oberflächenladungen induzierte Spannung zwischen Spitze und Oberfläche. Durch Variation der Gegenspannung U_{dc} wird die erste Harmonische auf Null abgeglichen, so dass gilt: $U_{dc} = -U_0$ [NOW91]. In diesem Fall ist die elektrostatische Kraft zwischen Spitze und Oberfläche minimiert. Die Minimierung der elektrostatischen Kräfte zwischen Spitze und Probe wurde bei allen Messungen, die in dieser Arbeit präsentiert werden, durchgeführt. Es hat sich dabei gezeigt, dass hierzu Werte zwischen -10 V und +4 V erforderlich sind.



Abbildung 2.18: Topographie- und Ladungs-Aufnahme der (100)-Oberfläche von MgO, die stark unterschiedlich aufgeladene Gegenden präsentiert. Die linke Aufname zeigt die Topographie, die rechte die Ladungsverteilung auf der Oberfläche.

Es muss nicht nur nach jedem Spalten der Wert der Gegenspannung neu ermittelt werden, sondern diese kann auch lokal auf der Oberfläche unterschiedliche Werte annehmen. Abbildung 2.18 zeigt ein Beispiel einer extrem inhomogen aufgeladenen Oberfläche eines Magnesiumoxid-Kristalls. Die linke Topographie-Aufnahme zeigt Stufen, die über 10 nm hoch sind, und einzelne Bruchstücke, die vom Spalten übriggeblieben sind. Die Bruchstücke sind verschieden aufgeladen, was in der rechten Ladungs-Aufnahme gut erkennbar ist. Die Aufnahme stellt die zu der Oberflächenladung proportionale Spannung U_0 dar und wurde durch Minimierung der ersten Harmonischen an jedem Punkt der Aufnahme gewonnen. Die Grauskala entspricht einer Volt-Skala, die einen großen Bereich zwischen -4.1 V (hell) bis -7.2 V (dunkel) abdeckt. Fluorid-Oberflächen weisen keine so großen Unterschiede in der Ladungsverteilung auf, die Spannung ändert sich nur um einige zehntel Volt. Dies ist wahrscheinlich auch der Grund, warum auf CaF₂ eine perfekte atomare Auflösung erstellt werden kann, während dieses auf der gespaltenen (100)-Oberfläche von Magnesiumoxid nicht gelungen ist.

2.5.3 $Al_2O_3(0001)$: Probenaufbau und Präperation

Um die Hochtemperatur-Rekonstruktion (siehe Kap. 7.1.3) zu präparieren, bedarf es Temperaturen von bis zu 1500^oC. Dazu werden im allgemeinen zwei verschiedene Verfahren angewendet. Das erste Verfahren beruht auf Elektronenstoss mit der Probe oder mit einem Metall, das mit der Probe im Kontakt steht. Die Elektronen werden durch ein glühendes Wolframfilament erzeugt und in einem Feld beschleunigt, so dass die Elektronen ihre kinetische Energie in Form von Wärme an die Probe oder das Metall abgeben [GDPV91]. Bei dem zweiten Verfahren wird eine Widerstandsheizung verwendet, bei der eine auf die Rückseite des Probe aufgedampfte Metallschicht [TW89, Cha68b] oder eine Metallfolie, die den Kristall umgibt, [FS70] kurzgeschlossen wird. Der Strom wird solange erhöht, bis das Metall heiß ist und den Kristall auf die erforderliche Temperatur bringt.

Die in dieser Arbeit verwendete Probenheizung unterscheidet sich von den eben vorgestellten Heizungen und ist in Abbildung 2.19 dargestellt. Sie wurde ursprünglich für FMR-Messungen am Fritz-Haber-Institut in Berlin konstruiert, bei dem ein längliches Design vonnöten war, um die Probe in einen Quarzfinger einfahren zu können [MA01] und um außerdem die in das FMR-Spektrometer eingeführte Metallmenge zu minimieren . Die Saphirkristalle und die Saphiraufhängung wurden freundlicherweise von Mohsen Mozaffari-Afshar und Thomas Risse am Fritz-Haber-Institut in Berlin zur Verfügung gestellt.

An drei der vier Kanten wird der Saphirkristall seitlich eingefräst, so dass eine 0.4 mm dicke Wolframschlinge in den Kristall eingelassen und der Kristall daran aufgehängt werden kann. Die Schlinge ist der Skizze entsprechend gebogen, wobei der Draht in zwei Schlitze am Ende der Wolframstäbe eingesteckt wird. Um eine Verbiegung der Schlinge bei hohen Temperaturen zu vermeiden, sind die Enden der Schlinge entgegengesetzt verdreht an die zwei Wolframstäbe angepunktet. Über die zwei Wolframstäbe wurden jeweils zwei Keramikröhrchen geschoben, um die Stäbe vor einem elektrischen Kontakt zu schüzen. Die beiden Enden der Wolframstäbe befinden sich in einem Saphirblock, wobei 0.05 mm dünne Tantalfolie zum Verkanten der Stäbe in den Bohrungen des Blocks verwendet wurden. Die Wolframstäbe sind mit 1 mm dickem Tantaldraht kontaktiert, wobei letztere über eine UHV-Durchführung aus dem Vakuum herausgeführt werden.

Die eben beschriebene Aufhängung ist fest mit dem Flansch verbunden, an dem sich auch der Manipulator befindet. Der Kristall hängt vertikal in der Kammer, wie es in Abbildung 2.20 dargestellt ist.

Am Manipulator befindet sich der in Kapitel 2.5.1 vorgestellte Probenhalter. Im Probenhalter befindet sich das Probenplättchen, das aus dem Probenhalter herausgenommen werden kann. Auf dem Probenplättchen wurden zwei Tantalfolien mit jeweils zwei Schrauben befestigt. Die Tantalfolien bilden eine Tasche, in welcher der hängende Kristall nach seiner Präparation durch eine vertikale Bewegung des Manipulators eingeschoben wird. Befindet sich der Kristall nach dem Heizen in der Tasche, so wird der Manipulator leicht gedreht, so dass der porös gewordene Wof-



Abbildung 2.19: Die Saphiraufhängung. Links ist die Aufhängung von der Seite dargestellt, in der Mitte ist die Rückseite erkennbar und rechts zeigt eine räumliche Darstellung die untere Kante des Kristalls.

ramdraht der Schlinge bricht. Der Kristall wird damit von der Aufhängung gelösst, und das Probenplättchen kann dann mit Hilfe des Greifarms aus dem Probenhalter in das Kraftmikroskop gebracht werden.

Die Kristalle mit einer Größe von (10×7) mm² und eine Dicke von 1.8 mm wurden von der Firma *CrysTec GmbH* in Berlin gezüchtet und dort auch auf die richtige Größe gesägt und poliert. Die Oberfläche steht senkrecht zur c-Achse und liegt somit parallel zur (0001)-Fläche (siehe dazu Abb. 7.1). Die kürzere Kante des Kristalls ist entlang der [1120]-Richtung orientiert. Vor dem Einbau in das Ultrahoch-Vakuum wird der Kristall 30 Minuten lang in 30 %iger Salpetersäure bei Raumtemperatur ausgesetzt, um grobe Verschmutzungen von der Oberfläche zu entfernen. Kurz vor Beendigung des Ausheizens der Ultrahoch-Vakuum-Kammer wird der Kristall sechs Stunden auf einige hundert Grad erhitzt. Der Kristall wird nach Erreichen des Basisdrucks in der Kammer dann insgesamt dreimal geheizt. Ein Heizzyklus dauert 90 Minuten, bei denen 30 Minuten jeweils für das Hochheizen und Abkühlen vor-



Abbildung 2.20: Die Saphir-Aufhängung im Ultrahoch-Vakuum. Die Aufhängung ist fest an dem Flansch angebracht, an dem sich auch der Manipulator befindet. Am Ende der Manipulatorstange befindet sich der Probenhalter, in dem das Probenplättchen steckt. Durch Änderung der vertikalen Position des Manipulators wird der Saphirkristall in die Tasche auf dem Probenplättchen reingefahren und durch Drehen des Manipulators der dünne Wolframdraht gebrochen, so dass der Kristall von der Aufhängung befreit ist.

gesehen sind, um den Kristall keinen großen thermischen Spannungen auszusetzen. Dabei können mittlere Temperaturen bis zu 1100° C erreicht werden. Der Kristall, der für die Messungen in Kapitel 7.4 verwendet wurde, wurde in drei hintereinander folgenden Heizzyklen bei mittleren Kristalltemperaturen von 920° C, 1000° C und 1100° C erhitzt.

Zur Messung der Temperatur dient ein Pyrometer, dass vor allen Messungen an einem Saphirkristall am Fritz-Haber-Institut kalibriert wurde. Das Pyrometer erfasst durch ein ZnSe-Fenster fast die volle Fläche des Kristalls und misst somit über die gesamte Fläche des Kristalls die gemittelte Temperatur. Aufgrund der schlechten Wärmeleitfähigkeit von Saphir bei hohen Temperaturen kann die Temperatur des Kristalls jedoch lokal sehr unterschiedlich sein. Die im Kapitel 7.4 vorgestellten Messungen wurden am Rande des Kristalls gewonnen, so dass dort die Temperatur des Kristalls weitaus viel höher war.

Eine Methode, Hinweise auf die tatsächliche, lokale Temperatur zu erhalten, liegt in der Analyse der Stufenhöhen und Terrassenbreiten [PVKC98]. Nach der Präperation bei 1300⁰ befinden sich auf der Oberfläche Stufen, die eine Höhe von mehr als 1 nm besitzen und Terrassen mit einer Breite von etwa 100 nm voneinander trennen. Diese Stufen können nach der oben beschriebenen Präparation am Kristallrand beobachtet werden.

2.5.4 Verwendete Spitzen

Die von der Firma Nanosensors stammenden Biegebalken und Spitzen bestehen aus n-dotiertem Silizium. Der Biegebalken befindet sich an einem $4 \times 2 \text{ mm}^2$ großem Plättchen, welches auf eine speziell für den Spitzenhalter des Kraftmikroskops konzipierte, metallische Vorrichtung aufgeklebt wird. Als Kleber wird ein elektrisch leitfähiger und UHV-verträglicher Zweikomponenten-Epoxy-Kleber verwendet. In Abbildung 2.21 ist oben links eine REM-Aufnahme zu sehen, in der rechts die Kante des Plättchens und der daran befestigte Biegebalken in einer Draufsicht zu erkennen sind.

In der Arbeit wurden Biegebalken mit Resonanzfrequenzen zwischen 60 kHz und 90 kHz verwendet, aus deren geometrischen Maßen (Länge: 217 μ m-227 μ m, Breite: 27 μ m-40 μ m, Dicke: 2.5 μ m-3.5 μ m) Federkonstanten zwischen 2 N/m und 7 N/m ergeben. Die am Ende des Biegebalkens angebrachten Spitzen besitzen einen pyramidenförmigen Körper, dessen viereckige Grundfläche etwa 5 × 5 μ m² groß ist. Die Spitzen haben eine Höhe von 10 μ ,-15 μ m und besitzen Öffnungswinkel zwischen 20⁰ und 30⁰. In den oberen beiden Aufnahmen der Abbildung 2.21 ist zum einen die Form des Biegebalkens und zum anderen die Stelle, an der sich die Spitze auf dem Biegebalken befindet, zu sehen. Die unteren zwei Aufnahmen zeigen die Form der Spitze.

Der Spitzenradius ist nach Angaben der Firma Nanosensors kleiner als 10 nm. Im Betrieb des Kraftmikroskops kann er sich jedoch durch einen Kontakt zwischen Spitze und Oberfläche verändern. Ein Kontakt tritt beispielsweise dann auf, wenn die Spitze der Oberfläche während der Messung zu sehr genähert wird und dabei die Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche so stark ist, dass die Abstandsregelung überreagiert und die Spitze in den Kontakt mit der Probe bringt. Dabei ändert sich der vorderste Teil der Spitze, wobei nicht gewährleistet werden kann, dass der Radius der gleiche ist wie zuvor. In Fällen, in denen eine Spitze eine schlechte Auflösung liefert, wird oft ein Kontakt bewusst erzwungen, indem die Spitze im *statischen* Modus über der Oberfläche gerastert wird. Dabei ändert sich meistens der vorderste Teil der Spitze und verbessert die Abbildungseigenschaften der Spitze. In Kapitel 6.2 wird darauf eingegangen.



Abbildung 2.21: REM-Aufnahmen der verwendeten Spitzen. Links zeigen die Aufnahmen den Biegebalken und die Spitze in einer Draufsicht, rechts in einer Seitenansicht. Bis auf die linke untere Aufnahme, die am Fritz-Haber-Institut erstellt wurde, wurden alle anderen Aufnahmen in dem Institut der Physikalischen Chemie an der LMU gewonnen.

2. Dynamische Kraftmikroskopie

3. Messstrategien und Abbildungsphänomene

In den Kapiteln 3.1 und 3.2 wird auf zwei Messstrategien eingegangen, die das wesentliche Werkzeug für die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen waren und erstmalig eingeführt wurden.

Im ersten wird zunächst auf die Eigenschaften des Abbildens von Oberflächen im constant- Δ f-Modus und constant-height-Modus eingegangen. Bei der Beschreibung des letzteren Modus wird gezeigt, dass er eine effektive Methode zur Gewinnung höchstauflösender Aufnahmen ist. Das anschließende Kapitel 3.2 beschäftigt sich mit der messtechnischen Gewinnung und der quantitativen Analyse von abstandsabhängigen Kurven der Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche. Aus der Analyse können wichtige Informationen über die Geometrie der Spitze gewonnen werden, die für numerische Simulationen von Aufnahmen der Oberfläche wichtig sind (siehe Kap. 5.1).

Im abschließenden Teil dieses Kapitels wird auf zwei Phänomene eingegangen, die während des Abbildens der Oberfläche auftreten können und wichtig für die Interpretation vieler hier gezeigten Aufnahmen sind. Zunächst wird in Kapitel 3.3 gezeigt, dass sich während der Abbildung der vorderste Teil der Spitze ändern und damit den atomaren Kontrast der Aufnahmen stark beeinflussen kann. Diese Spitzenänderungen werden anhand exemplarische Aufnahmen vorgestellt und mit Hilfe eines Modells beschrieben. In dem anschließenden Kapitel 3.4 wird ein Abbildungsphänomen beschrieben, dass in den Aufnahmen auf der Hochtemperatur-Rekonstruktion beobachtet wird (Kap. 7.4.3). Es wird erklärt, dass auf der Oberfläche liegende Cluster in den Topographie-Aufnahmen aufgrund einer besonderen chemischen Wechselwirkung mit der Spitze als Vertiefungen erscheinen.

3.1 Der constant- Δf - und constant-height-Modus

Im constant- Δ f-Modus wird während des Rasterns ein großer loop gain gewählt, der an jeder Stelle auf kleinste Änderungen der Frequenzverstimmung sofort den Abstand zwischen Spitze und Oberfläche so korrigiert, so dass die momentane Verstimmung immer konstant bleibt. In Abbildung 3.1 befindet sich eine Messung, die in diesem Modus gewonnen wurde und die (111)-Oberfläche von CaF₂ zeigt.



Abbildung 3.1: Aufnahmen mit atomarer Auflösung von der (111)-Oberfläche von CaF₂, die bei einer Frequenzverstimmung von -154 Hz im *constant*- Δ f-Modus gewonnen wurden. Links befindet sich die Topographie-Aufnahme (z), rechts die Aufnahme der Verstimmung (Δ f). In letzterer ist ein hell-dunkel Kontrast zu erkennen, der durch ein Verringern der mittleren Verstimmung um 3 Hz zustande gekommen ist. Die linke Aufnahmen wurde Fourier-gefiltert.

In der Topographie-Aufnahme (z) ist die hexagonale Anordnung der Ionen erkennbar, deren Abstände mit den Nächste-Nachbar-Abständen der Ionen auf der (111)-Oberfläche entsprechen. In der Aufnahme der Verstimmung (Δf) ist dagegegn nur instrumentelles Rauschen zu sehen. Der fehlende atomare Kontrast in der Aufnahme der Verstimmung deutet darauf hin, dass an jeder Stelle die Verstimmung durch den Abstandsregelkreis konstant gehalten wurde. Die zwei exemplarischen Profile entlang der Richtungen, die äquivalent zur [$\overline{1}01$]-Richtung verlaufen, weisen die gleiche Korrugation zwischen 0.7 Å und 0.8 Å auf.

Ein Problem des constant- Δ f-Modus ist, dass die Auflösung der in diesem Modus gewonnenen Aufnahmen nur wenig Details der atomaren Struktur zeigen. Die Auflösung kann durch Wahl eines etwas geringeren *loop gain* verbessert werden, doch enstehen dadurch Artefakte, die durch eine Überreaktion des Abstandsregelkreises zu große Korrugationen in den Aufnahmen entlang der Rasterrichtung verursachen [RB99]. Desweiteren können nur bei geringen Geschwindigkeiten zwischen 5 nm/s bis 15 nm/s Aufnahmen im constant- Δ f-Modus gewonnen werden. Wie im Kapitel 3.1.2 beschrieben wird, tritt in diesem Geschwindigkeitsbereich jedoch ein großer Einfluss der instrumentellen Drift zu Tage, welche die Strukturen in den Aufnahmen extrem verzerrt. Ein Abbilden der Oberfläche bei größeren Geschwindigkeiten, bei denen der Einfluss der Drift gemindert wird, führt zu Eigenschwingungen des Scanners, was die Auflösung des Kraftmikroskops deutlich herabsetzt.

Es wurde daher ein neuer Abbildungsmodus gewählt, der im folgenden als *constant-height*-Modus bezeichnet wird. Mit Geschwindigkeiten, die fünf bis zehn mal größer sind als die oben angegeben Geschwindigkeiten, kann in diesem Modus die Oberfläche ohne Regelartefakte, kleiner Drift und mit hoher Auflösung abgebildet werden.



Abbildung 3.2:

Bewegung der Spitze über der Oberfläche im *constant-height*-Modus. Die untere durchgezogene Kurve und die gepunktete Gerade stellen das Höhenprofil der Atome bzw. die Oberflächenebene dar. Die obere gestrichelte Gerade zeigt die Bewegung der Spitze über der Oberfläche. Die schräge Anordnung soll symbolisieren, dass die Spitze der Oberflächenebene noch in einem konstantem Abstand d folgt.

Im constant-height-Modus wird der loop gain sehr klein gewählt, so dass die Abstandsregelung nur noch sehr träge auf Änderungen der momentanen Frequenzverstimmung reagiert. Im Kapitel 5.1 wird gezeigt, dass sich während der Bewegung die chemische Wechselwirkung zwischen der Spitze und den Atomen verändert und eine periodische Verstimmung induziert, die um wenige Hertz um ihren Mittelwert schwankt. Bei großen Rastergeschwindigkeiten zwischen 30 nm/s und 50 nm/s, die im constant-height-Modus eingestellt werden, variiert die Verstimmung mit hoher Frequenz. Eine atomare Periodizität übersetzt sich bei einer Rastergeschwindigkeit von 50 nm/s zum Beispiel in eine zeitliche Periodizität von 8 ms, wenn die Atome einen Abstand von 4 Å zueinander besitzen. Bei extrem kleinem *loop gain* kann der Abstandsregelkreis kaum auf die schnellen Änderungen der Verstimmung reagieren und korrigiert nicht den Abstand der Spitze zur Oberfläche, um die Verstimmung konstant zu halten. Er reagiert nur auf langsame Anderungen der mittleren Verstimmung, wie sie beispielsweise aus der Neigung zwischen der Rasterrichtung und Oberfläche resultiert (Abb. 3.2). Als Resultat ist die gesamte Information der Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche in der Aufnahme der Verstimmung enthalten, kaum jedoch in der Topographie-Aufnahme. Wie im Kapitel 2.4.2 angemerkt wurde, ist die Qualität der Aufnahme der Verstimmung meistens besser als die der Topographie, so dass der constant-height-Modus besonders für hochauflösende Aufnahmen der Oberfläche geeignet ist. Das Abbilden der Oberfläche ist in diesem Modus jedoch auf atomar flache Oberflächen beschränkt: Bewegt sich die Spitze auf aus der Oberfläche herausragende Objekte zu, so kann sie nicht schnell genug



Abbildung 3.3: Atomare Auflösung auf der (111)-Oberfläche von CaF₂, gewonnen im *constant-height*-Modus. Links befindet sich die Topographie-Aufnahme (z), rechts die Aufnahme der Verstimmung (Δf). Die Aufnahmen wurden bei einer mittleren Verstimmung von -138.6 Hz gewonnen. Die mittlere und rechte Aufnahme wurde nachträglich Fourier-gefiltert.

zurückgezogen werden. Die Spitze läuft in diesem Fall Gefahr, die Oberfläche zu rammen.

In Abbildung 3.3 wird exemplarisch eine Messung gezeigt, die im constant-height-Modus auf CaF₂ gewonnen wurde. Auf der linken Seite und in der Mitte zeigen die Aufnahmen die Topographie, wobei aus der linken Originalaufnahme (z) die in der Mitte befindliche Aufnahme (z_{FFT}) durch eine Fourier-Filterung gewonnen wurde. Rechts befindet sich die parallel gewonnene Aufnahme der Frequenzverstimmung (Δf). In der linken Topographie-Aufnahme sind helle und dunkle Streifen parallel zur Rasterrichtung erkennbar, welche durch die langsame Reaktion des Abstandsregelkreises zustandegekommen sind. Das atomare Gitter ist nur schwach zu erkennen. Durch die Fourier-Filterung konnte die Streifenstruktur herausgefiltert werden, so dass im mittleren Bereich in der Fourier-gefilterten Topographie-Aufnahme das atomare Gitter besser zu erkennen ist. Die Korrugation, die aus dem unter der Aufnahme befindlichen Profil ermittelt wurde, beträgt etwa 0.15 Å. Die rechte Aufnahme der Frequenzverstimmung zeigt dagegen einen deutlichen atomaren Kontrast und weist eine Korrugation von etwa 10 Hz auf.

Diese und viele andere der in dieser Arbeit präsentierten Aufnahmen der Frequenzverstimmung zeigen schwache, feine Details der atomaren Struktur, die für deren Interpretationen äußerst wichtig sind.

3.1.1 Rastern entlang einer geneigten Oberfläche

In den meisten Fällen ist die Oberfläche zur Rasterrichtung bei fast allen Rasterwinkeln geneigt. Es existiert nur ein Rasterwinkel, bei der die Rasterrichtung parallel zur Oberfläche verläuft. Die dazu um 90^0 gedrehte Rasterrichtung nimmt mit der Oberfläche dann die maximale Neigung ein.

Verläuft die Rasterrichtung nicht parallel zur Oberfläche, so muss die Spitze entlang der Ebene entweder hinauf- oder hinabbewegt werden. Wird dabei im *constantheight*-Modus gemessen, so weicht aufgrund der trägen Abstandsregelung der Abstand zwischen Spitze und Oberfläche etwas von dem mittleren Abstand ab, was sich in den Aufnahmen der Verstimmung wiederspiegelt.

Die damit zusammenhängenden Artefakte sind in der Messserie aus Kapitel 6.3 auf der Calcit-Oberfläche besonders deutlich zu sehen, bei der die Oberfläche zu verschiedenen Rasterwinkeln abgebildet wurde. Um das Rasterverhalten bei geneigter Oberfläche im Detail zu verstehen, wurden aus der Serie zwei exemplarische Messungen entnommen und in Abbildung 3.4 untereinander dargestellt. In einer Messung wurden Aufnahmen beider Rasterrichtungen parallel gewonnen.

180°



Abbildung 3.4: Rastern entlang einer geneigten Oberfläche. Die zwei Messungen (oben und unten) wurden aus den Abb. 6.6 bis 6.8 entnommen und zeigen die atomare Struktur der Calcit-Oberfläche. Sie unterscheiden sich nur in dem Rasterwinkel, der vor der zweiten Messung um 90^0 gedreht wurde. Die Absolutwerte von -90^0 und 180^0 traten zufällig auf, da bei diesen Winkeln die Rasterrichtung während des Rasterns parallel bzw. maximal geneigt zur Oberfläche verlief.

Sie zeigen einen $5.9 \times 5.9 \text{ nm}^2$ großen Ausschnitt der (1014)-Oberfläche auf Calcit, in denen einzelne Ionen der Oberfläche erkennbar sind. Die Messungen unterscheiden sich nur in dem Rasterwinkel, der vor der zweiten Messung (unten) um 90⁰ gedreht wurde. Die Seitenansichten der skizzierten Spitze und Oberfläche auf der rechten Seite verdeutlichen die Neigung der Spitze zur Oberfläche. Die Neigung der Spitze war in der ersten Messung (oben) maximal, in der zweiten Messung verlief die Rasterrichtung parallel zur Oberfläche.

Werden nicht die einzelnen, detaillierten Strukturen sondern der grobe Helligkeitsverlauf in den Aufnahmen betrachtet, so sind in der ersten Messung (oben) ein heller bzw. dunkler vertikal verlaufender Rand auf der linken Seite der Aufnahme in Vorwärts- bzw. auf der rechten Seite der Aufnahme in Rückwärtsrichtung erkennbar. Die Spitze musste in der Vorwärtsrichtung entlang der Oberfläche hinabbewegt, in der Rückwärtsrichtung hinaufbewegt werden, um ihren mittleren Abstand zur Oberfläche konstant zu halten. In der zweiten Messung war die Rasterrichtung in beiden Rasterrichtungen parallel zur Oberfläche, hier ist kein heller bzw. dunkler Rand erkennbar.

Mit Hilfe der Abbildung 3.5 wird die Reaktion des Abstandsregelkreises bei der Bewegung der Spitze entlang der geneigten Oberfläche, wie sie in der ersten Messung in Abbildung 3.4 vorlag, qualitativ erklärt. Dargestellt sind die Frequenzverstimmung in Abhängigkeit der Rasterposition in einer Rasterzeile (oben) und der mittlere Abstand der Spitze von der Oberfläche (unten) jeweils für die Vorwärts-(links) und Rückwärtsrichtung (rechts). Die gestrichelten Geraden repräsentieren die Oberfläche. Die in der Abbildung vorhandenen Markierungen entsprechen denen aus Abbildung 3.4. In Vorwärtsrichtung (unten links) reagiert der Abstandsregelkreis aufgrund des sehr kleinen *loop gain* träge, so dass die Spitze sich am Anfang des Rasterns von der Oberfläche weg bewegt (A). Die Verstimmung (oben links) nimmt aufgrund des größeren Abstandes ab. Nach einer bestimmten Zeit nimmt der Abstandsregelkreis eine zu kleine Verstimmung wahr und reagiert durch eine Verringerung des Abstandes bis zum Punkt B, bis zu dem auch die Verstimmung zunimmt. An dieser Stelle hat der Regelkreis den Abstand der Spitze zu stark verringert, da



Abbildung 3.5:

Reaktion der trägen Regelung beim Nachführen der Spitze entlang einer geneigten Oberfläche im *constantheight*-Modus. Erläuterungen stehen im Text. die Verstimmung infolge der Annäherung zu groß geworden ist. Demnach vergrößert der Abstandsregelkreis bis zum Ende der Rasterzeile ein wenig den Abstand der Spitze von der Oberfläche (C). Bis dorthin nimmt auch die Verstimmung wieder leicht ab.

Die Aufnahme in Vorwärtsrichtung zeigt somit links einen hellen Rand und nach einem Drittel einen dunklen Streifen. Ab der Hälfte weist die Aufnahme gleichmässige Grautöne auf. In Rückwärtsrichtung treten umgekehrte Kontrasterscheinungen auf.

Die Rasterrichtung aller in dieser Arbeit vorgestellten Messungen im *constantheight*-Modus, in denen nicht der Einfluss des Rasterwinkels auf die Abbildung untersucht, sondern nur die atomare Struktur mit einer hohen Auflösung abgebildet werden sollte, wurde zuvor immer parallel zur Oberfläche gedreht, um eine präzise Analyse der Strukturen in den Aufnahmen durchführen zu können.

3.1.2 Einfluss der instrumentellen Drift auf das Rastern

Die in der Abbildung 3.1 vorgestellte Messung wurde mit einer Rastergeschwindikeit von 5 nm/s aufgenommen. Bei dieser Geschwindikeit benötigt eine Aufnahme, die einen Ausschnitt von $5 \times 5 \text{ nm}^2$ der Oberfläche zeigt und 250×250 oder doppelt so viele Bildbunkte besitzt, eine Zeit von 8 bzw. 16 Minuten. Innerhalb dieser Zeit kann die instrumentelle Drift des Scanners die Probe unter der Spitze gleichförmig verschieben, so dass in einer anschließenden Aufnahme nicht mehr der gleiche Ausschnitt der Oberfläche abgebildet wird. Unter der Annahme einer durchaus üblichen Drift von 0.5 nm/min ist der Ausschnitt um 4 nm bzw. 8 nm verschoben. Desweiteren werden Strukturen innerhalb der Aufnahmen verzerrt dargestellt, was besonders beim Abbilden der Oberfläche mit atomarer Auflösung zu Tage tritt und worauf im folgenden weiter eingegangen wird.

In Abbildung 3.6 wird der Einfluss der Drift anhand einer Messung gezeigt, bei der zwei Aufnahmen hintereinander im constant- Δf -Modus auf der (111)-Oberfläche von BaF₂ und mit einer Rastergeschwindigkeit von 16 nm/s gewonnen wurden. Sie unterscheiden sich nur in dem Winkel der Rasterrichtung relativ zur Driftbewegung: Erst wurde in Richtung der Drift gemessen und dann entgegengesetzt, die Vektoren \vec{v} und \vec{D} geben die langsame Rastergeschwindigkeit und die Geschwindikeit der Drift an. Die erste Aufnahme (links) zeigt helle und dunkle Streifen, deren Endpunkte auf schräg orientierten Geraden liegen und einen Abstand von wenigen Ångstrom besitzen. Nach der Drehung zeigt die nachfolgende zweite Aufnahme (rechts) ein rechteckiges Gitter aus einzelnen hellen Ionen.

In der ersten Aufnahme verschob sich die Probe während des Rasterns parallel zur langsamen Rasterrichtung. Die Driftgeschwindigkeit \vec{D} der sich bewegenden Probe war etwas geringer, als die langsame Rastergeschwindigkeit, wie es durch die zwei Vektoren links an der Aufnahme symbolisiert wird. Der leichte Unterschied der Geschwindigkeiten, \vec{D} und \vec{v} , führte dazu, dass die Spitze innerhalb einer Rasterzeile innerhalb einer längeren Zeit sich über den gleichen Ionen befand und nur sehr lang-



Abbildung 3.6: Einfluss der instrumentellen Drift des Scanners auf die atomare Auflösung. Beide Topographie-Aufnahmen unterscheiden sich nur in dem Rasterwinkel, der vor der rechten Aufnahme um 180^{0} gedreht wurde. Die Aufnahmen wurden bei einer Frequenzverstimmung von -142 Hz im *constant*- Δ f-Modus gewonnen.

sam die Ionen in der langsamen Rasterrichtung passierte. Als Resultat erscheinen die Ionen in der Aufnahme langgestreckt. Bei Drehung der Rasterrichtung bewegte sich die Probe entgegen der langsamen Rasterrichtung. Die hexagonal angeordneten Ionen werden in einer rhombischen Anordnung verzerrt abgebildet.

Der Einfluss der instrumentellen Drift äußert sich also durch eine Verzerrung der in den Aufnahmen erkennbaren Details; wird mit atomarer Auflösung gerastert, so werden die Positionen der Ionen nicht korrekt wiedergegeben. Anhand von wenigstens zwei Aufnahmen kann die Drift bestimmt und möglicherweise in der Analyse kompensiert werden. Vorraussetzung ist jedoch, dass ein individuelles Atom in beiden Aufnahmen identifiziert werden kann, um aus seiner Verschiebung auf die Größe und Richtung der Drift schließen zu können. Dies ist nicht immer möglich (siehe dazu auch Kap. 6.3). Ist die atomare Struktur jedoch bekannt, so können mit Hilfe der Gitterparameter die Aufnahmen computergraphisch nachträglich entzerrt werden, wie es beispielsweise bei Aufnahmen der Fluorid-Oberflächen möglich ist. In dieser Arbeit wird immer darauf hingewiesen, wenn die Aufnahmen nachträglich entzerrt wurden.

Die Drift tritt besonders dann zum Vorschein, wenn Messungen unmittelbar nach einer Grob-Annäherung der Spitze an die Oberfläche erstellt werden. Nach der Annäherung baut sich jedoch ein Großteil der Drift innerhalb von wenigen zehn Minuten ab, so dass nur noch ein konstanter Anteil der Drift vorhanden ist, der in den meisten Fällen über sehr lange Zeit konstant bleibt. Vor Beginn aller, der in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurde demnach der Abbau der starken Drift nach dem Annähern der Spitze abgewartet.

3.2 Charakterisierung der Spitze

Wie im Kapitel 2.3 beschrieben, ist die mittlere Frequenzverstimmung durch die langreichweitigen Kräfte zwischen der makroskopischen Spitze und der Probe bestimmt, wohingegen der atomare Kontrast aus kleinen Variationen der Verstimmung durch kurzreichweitige chemische Kräfte zwischen Spitzen- und Oberflächenatomen resultiert. Mit einer Analyse der abstandsabhängigen Verstimmungskurve können unterschiedliche Beiträge zur Gesamtwechselwirkung ermittelt werden und Aufschluß über die Spitzengeometrie geben [FKS01], um beispielsweise die in Kapitel 5.1 und 5.2 vorhandenen Simulationen zur Abbildung der CaF₂-Oberfläche zu erstellen.

Im folgendem wird die Methodik beschrieben, mit der eine abstandsabhängige Verstimmungskurve gewonnen wird. Die Beschreibung erfolgt am Beispiel zweier Messungen bei verschiedenen Amplituden und unterschiedlichen Spitzenradien, welche für die Simulationen in Kapitel 5.1 und 5.2 verwendet wurden.

Nach der linken Aufnahme aus Abbildung 5.1 wurde eine abstandsabhängige Verstimmungskurve wie folgt aufgenommen: Gleich nach der letzten Aufnahme wurde der Abstandsregelkreis abgeschaltet und die Spitze innerhalb von 5 Sekunden gleichmässig um 10 nm zurückgezogen. Innerhalb dieser Zeit wurden 512 Datenpunkte pro Sekunde von der Verstimmung Δf , dem *damping* Γ und der Amplitude A aufgenommen und abgespeichert. Nach dieser Messung wurde die Spitze um weitere 100 nm zurückgezogen und dann die Amplitude von 35 nm auf 18 nm geändert. Nach erneuter Aktivierung des Abstandsregelkreises und des Rasterns wurde die Spitze durch Verringerung der mittleren Verstimmung der Oberfläche langsam bis zur atomaren Auflösung genähert und eine weitere Aufnahmeserie mit anschließender Verstimmungskurve gewonnen.

Die Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche ist stark vom Spitzenradius abhängig und damit von der Spitzenpräperation. Um dies zu verdeutlichen wurde eine neue Spitze, welche einen kleinen Radius aufwies und im folgendem als spitze Spitze bezeichnet wird, mit der Oberfläche in den Kontakt gebracht, um daraus eine Spitze mit einem größerem Radius zu erzeugen. Letztere wird im weiteren Verlauf als stumpfe Spitze bezeichnet und wurde dann für die Aufnahme in Abbildung 5.1verwendet. Sowohl für die *spitze* als auch für die *stumpfe Spitze* wurden Verstimmungskurven für zwei verschiedene Amplituden von 18 nm und 35 nm nach einer Serie von Aufnahmen aufgenommen. Abbildung 3.7 zeigt die abstandsabhängigen Verstimmungskurven der *spitzen* und *stumpfen Spitze*, die grau unterlegt sind. Die Drift der Probe, die bei Raumtemperatur nicht vermieden werden kann, lässt eine genaue Position der Spitze über einem spezifischen Ion nicht zu, insofern stellen die Kurven ein Mittel über mehreren lateralen Positionen dar. Die zur Charakterisierung der Spitze notwendigen Informationen sind jedoch in dem langreichweitigen Anteil der Verstimmungskurve enthalten, so dass es nicht ausschlaggebend ist, ob sich die Spitze immer über ein und demselben Ion befand oder nicht.



Abbildung 3.7: Vergleich zwischen theoretischen und experimentellen abstandsabhängigen Verstimmungskurven für jeweils zwei verschiedene Spitzenradien und zwei Amplituden.

Weiterhin sollte angemerkt werden, dass das Zurückziehen der Spitze zwar präzise abläuft jedoch der absolute Abstand zwischen Spitze und Probe nicht bestimmt werden kann, ohne die Spitze in die Probe zu rammen. Aus der im folgenden gezeigten Anpassung der experimentellen Kurven durch theoretischen Kurven geht hervor, dass die Spitze bei der maximalen Verstimmung in Abbildung 3.7 einen Abstand von 4.0 Å besaß [FRS01].

Die in der Abbildung 3.7 erkennbaren grössten Verstimmungen skalieren mit der Amplitude wie $\Delta f \sim A^{-3/2}$, was mit der von Giessibl hergeleiteten Abhängigkeit zwischen der Verstimmung und der Amplitude in Gleichung 2.3 übereinstimmt. Desweiteren ist in den Verläufen der Kurven eindeutig eine Abhängigkeit von der Spitzenform zu sehen. Von großen Distanzen ausgehend, zeigt die *spitze Spitze* einen langsamen Abfall, der bei einem Abstand von weniger als 5.0 Å von einem steilen Abfall fortgesetzt wird. Bei der stumpfen Spitze ist dieser steile Anteil sehr schwer oder nicht erkennbar, die gesamte Kurve fällt eher gleichmässig ab.

Für beide Amplituden wurden die theoretischen Kurven der *spitzen* und *stumpfen Spitze* den experimentellen angepasst. Dabei wurden der Spitzenradius und die Spannung zwischen Spitze und Oberfläche bis zur maximalen Übereinstimmung variiert. Es zeigte sich dabei, dass genau ein Wertepaar an Parametern die experimentellen Kurve eines Spitzentyps bestmöglich beschrieb, ein Reduzieren des Spitzenradius oder ein Verändern der Spannung konnten keine besseren Ergebnisse liefern. Die besten Anpassungen sind durch durchgezogene schwarze Linien in Abbildung 3.7 gekennzeichnet. Die gestrichelten Linien zeigen, wie sich der Verlauf der Kurve mit anderen Parameter verschlechtert.

Beste Ergebnisse für die *spitze Spitze* wurden mit einem Radius von 100 nm und einer Spannung von 0.0 V erreicht, für die *stumpfe Spitze* waren ein Radius von 675 nm und eine Spannung von 0.03 V die besten Werte. In beiden Fällen ist die Spannung nahe 0 V, was sehr gut mit dem Experiment übereinstimmt. Dort wurde eine Gegenspannung von 3.3 V angelegt, um die elektrostatischen Kräfte zu minimieren. Die Anpassung zeigt, dass der langsam abfallende Ast seinen Ursprung nur in der langreichweitigen Van der Waals-Kraft hat, wobei langreichweitige elektrostatische Kräfte vernachlässigbar sind. Dies ist plausibel, da die elektrostatischen Kräfte im Experiment und in der Theorie minimiert wurden.

Die Übereinstimmungen zwischen Experiment und Theorie ist für die *spitze Spitze* perfekt, bei der *stumpfen Spitze* weicht die theoretische Kurve von der experimetellen etwas ab. Im letzteren Fall zeigt sich, dass die Theorie nicht ganz das Experiment beschreibt, zumal ein Spitzenradius über 500 nm auch für eine stumpfe Spitze recht unrealistisch erscheint. Der Grund dafür liegt in dem Unterschied zwischen der komplizierten Zusammensetzung einer realen stumpfen Spitze und dem vereinfachten theoretischen Modell. Die reale Spitze hatte wahrscheinlich aufgrund ihres großen Radius mehrere kleine Nanospitzen, die jeweils in Wechselwirkung mit der Oberfläche standen. Die Gesamtwechselwirkung ist eine Superposition aus diesen und ist aufgrund dessen verzerrt. Die theoretisch ermittelten Parameter sind dennoch sinnvolle Eingangsparameter für die numerischen Simulationen, da sie Werte für die makroskopische Kraft und damit für die absolute Verstimmung liefern, die mit den experimentellen übereinstimmen. Für die Interpretation des atomaren Kontrastes ist der Spitzenradius nicht wichtig, denn hier tragen nur die vordersten Spitzenatome zum Kontrast bei.

3.3 Spitzenänderungen während des Rasterns

Dieses Kapitel ist für die gesamte Arbeit von Bedeutung, da die im folgenden beschriebenen Phänomene in vielen Messungen und auf allen in dieser Arbeit vorgestellten Oberflächen auftreten und für die Interpretation der Messungen sehr wichtig sind. Es wird gezeigt, dass sich bei starken Wechselwirkungen zwischen Spitze und Oberfläche der mikrsokopische Teil der Spitze, der für den atomaren Kontrast in den Aufnahmen zuständig ist, während der Abbildung ändert, was die Aufnahmen entscheidend beeinflusst.

Zunächst werden die Merkmale der Aufnahmen beschrieben, deren Kontrast sich aufgrund einer Spitzenänderung geändert hat, und anschließend kurz auf die Mechanismen der Spitzenänderungen eingegangen.

Als Einführung in die Spitzenphänomene dient Abbildung 3.8, in der Aufnahmen der Topographie (z) und des damping (Γ) die atomare Struktur der (111)-Oberfläche von SrF₂ aufgrund einer Spitzenänderung nur teilweise zeigen. In beiden Aufnahmen sind Bereiche unterschiedlicher Breite erkennbar, in denen entweder die hexagonale Anordnung der Ionen verzerrt abgebildet wurde oder kein atomarer Kontrast zu erkennen ist. Die Bereiche mit oder ohne atomaren Kontrast treten dabei in beiden Aufnahmen parallel auf. Die Topographie-Aufnahme zeigt insgesamt eine gleichmässige Verteilung der Grauwerte, wohingegen der auftretende und fehlende atomare Kontrast in der Aufnahme des damping zusätzlich von großen bzw. kleinen Mittelwerten des damping begleitet wird, was in der Aufnahme durch helle bzw. dunkle Bereiche repräsentiert wird. In allen Bereichen, in denen kein atomarer Kontrast erkennbar ist, ist der Mittelwert des damping immer gleich und wird durch dunkle Grauwerte repräsentiert. Er ist etwa halb so groß, wie die Mittelwerte in Bereichen mit atomarem Kontrast. Letztere unterscheiden sich etwas voneinander, was in den geringfügig unterschiedlich hellen Grauwerten zu erkennen ist.

Der Wechsel aufeinanderfolgender Bereiche mit und ohne atomaren Kontrast entsteht durch eine Spitzenänderung während der Abbildung, bei der sich der Kontrast innerhalb einer Rasterzeile ändert. Eine Stelle, in der ein exemplarischer Kontrastwechsel zu erkennen ist, wurde aus der Aufnahme des *damping* herausvergrößert und ist im Ausschnitt links unten dargestellt. Der Wechsel erfolgt über wenige Bildpunkte der Rasterzeile und innerhalb von 5 ms, wie es aus dem nebenstehendem Profil der Rasterzeile entnommen werden kann. Diese Zeit ist aber durch die Trägheit der Aufnahme-Elektronik bestimmt, die tatsächliche Spitzenänderung erfolgt innerhalb noch kürzerer Zeit.

Ein weiteres Merkmal der Aufnahmen ist, dass nach einem Spitzenwechsel die Ionen in der Aufnahme oft versetzt abgebildet werden, was in den zwei Aufnahmen der Abbildung 3.9 zu erkennen ist.

Ab etwa der Hälfte der Aufnahmen ist an der Stelle 2 der anfangs dunkle Kontrast im *damping* (Γ) aufgrund einer Spitzenänderung auf einen hellen Kontrast gewechselt, was einer Erhöhung des *damping* um das Eineinhalbfache entspricht. Bis zu dieser Stelle sind in der Topographie-Aufnahme (z) die Ionen zu einer Reihenstruk-



Abbildung 3.8: Spitzenwechsel auf der SrF₂-Oberfläche. Links oben ist die Topographie abgebildet (z) und rechts oben das *damping* (Γ), wobei der Ausschnitt links unten an der Stelle des gestrichelten Kästchens in der Aufnahme des *damping* entnommen wurde. Entlang der durch die zwei Pfeile gekennzeichneten Rasterzeile wurde das Profil unten rechts gewonnen. Dabei wurde aus der Rastergeschwindikeit und Zeilelänge die Zeit ermittelt, welche die Spitze zum Passieren der Zeile benötigte, und in dem Profil auf der horizontalen Achse aufgetragen. Die Werte des *damping* geben die Mittelwerte in den Bereichen an. Die Aufnahmen wurden bei einer mittleren Frequenzverstimmung von -122 Hz im *constant*- Δ f-Modus gewonnen und zeigen oben jeweils einen 3.0×3.0 nm² großen Ausschnitt der Oberfläche.

tur zusammengeschmolzen, die von links unten nach rechts oben verläuft. In der rechten Skizze sind sie durch Zylinder dargestellt. Die Aufnahme des *damping* zeigt nur einen schwachen atomaren Kontrast. Kurz bevor sich die Spitze geändert hat, ist innerhalb weniger Zeilen eine leichte Erhöhung des *damping* durch einen etwas helleren Streifen zu erkennen (zwischen 1 und 2). In diesem Bereich sind in der Topographie-Aufnahme die Ionen etwas besser zu erkennen; sie sind in der rechten Zeichnung durch abgeschnittene Kugeln dargestellt. Nachdem sich die Spitze an der Stelle 2 geändert hat, sind die Ionen in der Topographie-Aufnahme nun deutlich zu erkennen. Ihre Positionen sind jedoch gegenüber den Positionen der Ionen vor der



Abbildung 3.9: Einfluss eines Spitzenwechsels auf die Positionen der Ionen in einer Aufnahme. Links ist die Topographie (z), in der Mitte das *damping* (Γ) dargestellt und rechts beinhaltet eine Skizze die wesentlichen Details des atomaren Kontrastes in den Aufnahmen. Die zwei Pfeile geben die Stellen an, nach denen sich das *damping* leicht geändert hat (1) und anschließend eine Spitzenänderung eingetreten ist (2). Die Werte des *damping* geben die Mittelwerte in den Bereichen an. Die Messung wurde auf der SrF₂-Oberfläche bei einer mittleren Frequenzverstimmung von -175 Hz im *constant*- Δ f-Modus gewonnen.

Spitzenänderung um etwa einen halben Ionenabstand verschoben, wie es die rechte Skizze verdeutlicht.

Die bisher präsentierten Messungen zeigen, dass sich eine Spitzenänderung in der Aufnahme des *damping* immer durch einen klar erkennbaren hell-dunkel Kontrastwechsel äußert, wohingegen sie in der Topographie-Aufnahme entweder durch eine Versetzung der atomaren Struktur und bzw. oder durch ein Abwechseln von Bereichen mit und ohne atomaren Kontrast in Erscheinung tritt. In vielen anderen Messungen sind in den Topographie-Aufnahmen jedoch keine Anzeichen einer Spitzenänderung zu erkennen, sondern nur in der Aufnahme des damping, wie das die Messung auf der CaF_2 -Oberfläche in Abbildung 3.10 verdeutlicht. Links ist die Topographie-Aufnahme (z) zu erkennen, rechts die Aufnahme des damping (Γ). Die hexagonal angeordneten Ionen wurden in beiden Aufnahmen durch den Einfluss der instrumentellen Drift als rhombisches Gitter verzerrt abgebildet. Die Topographie-Aufnahme zeigt keine Anzeichen, die auf einen Spitzenwechsel hindeuten. Wird dagegen die Aufnahme des *damping* betrachtet, so sind dort wieder klare Anderungen des Kontrastes zu sehen. Diese Anderungen treten in zwei gleichmässig hellen Bereichen mehrerer Rasterzeilen auf und sind überlagert von kurzen hellen und dunklen Streifen, die innerhalb einer Rasterzeile verlaufen. Das unter den Aufnahmen befindliche Profil zeigt, dass die Änderungen des *damping* im Vergleich mit den Änderungen in den Messungen der zwei Abbildungen zuvor kleiner sind. Die Anderungen betragen höchsten 15% im Vergleich von bis zu 100% in den Messungen zuvor.

3.3.1 Interpretation einer Spitzenänderung

Alle Messungen zeigen, dass Spitzenänderungen in Aufnahmen des *damping* immer deutlich zu erkennen sind. Wie in Kapitel 2.4.2 beschrieben wird, ist das *damping*-Signal ein Maß für die Leistung, welche zur Aufrechterhaltung der Biegebal-



Abbildung 3.10:

Ein in der Topographie nicht erkennbarer Spitzenwechsel. Dargestellt sind links die Topographie (z) und rechts das damping (Γ) . Aufgrund der Drift wurde das hexagonale Gitter der Ionen verzerrt abgebildet, die im unteren Teil der Aufnahmen besonders stark war und von unten nach oben verlaufende Ionenreihen gekrümmt darstellt. Die Aufnahme wurde bei einer mittleren Frequenzverstimmung von $-156\,\mathrm{Hz}$ im constant- Δf -Modus gewonnen.

kenschwingung mit konstanter Amplitude aufgebracht werden muss. Das *damping*-Signal gibt Aufschluss darüber, wieviel Schwingungsenergie pro Zeiteinheit in dissipative Kanäle abfließt; die damit zusammenhängenden Prozesse sind irreversibel.

Die Interpretation dissipativer Prozesse in der dynamischen Kraftmikroskopie ist zur Zeit Gegenstand der Forschung, in der verschiedene Ansätze sehr kontrovers diskutiert werden. Rechnungen zeigen beispielsweise, dass ein irreversibler Energietransfer zwischen der Biegebalkenschwingung und der Oberfläche, bei dem insbesondere eine Kopplung zwischen der Biegebalkenschingung und Phononen vorliegt, aufgrund eines zu geringen Beitrages ausgeschlossen werden kann [GKT01]. Ein anderer Ansatz führt das *damping*-Signal auf eine nichtlineare aber doch konservative Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche zurück [GT00]. In einer vor kurzen veröffentlichten Arbeit wird ein Modell vorgestellt, bei dem das vorderste Spitzenatom in Abhängigkeit des Abstandes zwischen Spitze und Oberfläche seine Position wechselt, und dabei Energie dissipativ verbraucht wird [ST00]. Wir vermuten, daß dieses ein wesentlicher Beitrag in unseren Messungen ist.

Daher wird darauf im folgenden eingegangen und das Prinzip anhand eines einfachen Modells erklärt, wozu die Skizzen aus Abbildung 3.11 und 3.12 dienen.

In der linken Skizze von Abbildung 3.11 ist der vorderste Teil einer symmetrischen Spitze durch Kugeln dargestellt, die durch Federn zusammengehalten werden.



Abbildung 3.11: Spitzenmodell zur Erklärung des atomaren Kontrastes in Aufnahmen des *damping*. Links ist der vorderste, atomare Teil der Spitze in Form von Kugel gezeigt. Die Federn symbolisieren die Bindungen zwischen den Atomen. Lange Federn entsprechen schwachen Bindungen, kurze Federn starken Bindungen. Rechts ist das Potential skizziert, in dem sich das vorderste Atom befindet.

Die Kugeln symbolisieren dabei die einzelnen Atome der Spitze, welche mit ihren Nachbarn Bindungen eingehen. Die Atome in der Spitze haben viele Nachbarn mit denen sie eine feste Bindung eingehen sollen, so dass viel Energie benötigt wird, um sie aus dem Atomverbund herauszulösen. Das vorderste Spitzenatom besitzt jedoch aufgrund der wenigen Nachbarn eine niedrige Koordination, so dass seine Bindung mit seinen Nachbarn kleiner sein soll, als die Bindungen der Atome in der Spitze. Die untere Kurve entspricht dem Höhenprofil der Atome in der Oberfläche.

Die Spitze soll sich innerhalb einer Periode der Biegebalkenschwingung zunächst in Abständen zur Oberfläche befinden, in denen das vorderste Spitzenatom aufgrund von starken Wechselwirkungen mit der Oberfläche nicht von der Spitze getrennt wird. Als erste Näherung kann dabei angenommen werden, dass sich das vorderste Spitzenatom aufgrund seiner Bindung in einem harmonischen Potential befindet.

Ist die Spitze weit von der Oberfläche entfernt, so befindet sich das vorderste Spitzenatom im Potentialminimum. Bewegt sich die Spitze infolge der Biegebalkenschwingung auf die Oberfläche zu, so wird die Wechselwirkung zwischen dem vordersten Spitzenatom und der Oberfläche größer, so dass das Spitzenatom unter einem Energieaufwand seine Position dem parabelförmigen Potential entsprechend verändert. Entfernt sich die Spitze wieder der Oberfläche, so kehrt das Spitzenatom in seine Ruhelage zurück. Nach einem neuen Schwingungszyklus wiederholt sich der eben beschrieben Vorgang, wobei die Biegebalkenchwingung durch den Energieaufwand zur Verlagerung des Spitzenatoms Energie verliert.

Wird die Spitze über den Oberflächenatomen bewegt, so ändert sich die Wechselwirkung zwischen den Oberflächenatomen und dem Spitzenatom periodisch. In Abhängigkeit der Spitzenposition auf der Oberfläche muß von der Biegebalkenschwingung unterschiedlich Energie aufgewendet werden, damit das Spitzenatom ausgelenkt wird, so dass letztendlich der atomare Kontrast in der Aufnahme des *damping* daraus resultiert. Bei einer Spitzenänderung wird die Wechselwirkung zwischen den vordersten Spitzenatomen und der Oberfläche so groß, dass es zu irreversiblen Prozessen am vordersten Teil der Spitze kommt. Es existieren mehrere Modelle einer Spitzenänderung, von denen zwei vorgestellt werden: Entweder gruppieren sich die vordersten Spitzenatome an der Spitze um, oder es findet ein Teilchentransfer zwischen Spitze und Oberfläche statt, bei dem Atome der Spitze zur Oberfläche oder umgekehrt Atome von der Oberfläche zur Spitze übergehen.

Die Skizzen in Abbildung 3.12 zeigen links und rechts oben die zwei Modelle einer Spitzenänderung, welche durch eine Bewegung des vordersten Spitzenatoms auf der Spitze bzw. durch seinen Transfer zur Oberfläche stattfinden. Unten ist jeweils das Potential des vordersten Spitzenatoms gezeigt.



Abbildung 3.12: Zwei Modelle einer Spitzenänderung. Oben ist der vorderste Teil der Spitze, unten das Potential des vordersten Spitzenatoms gezeigt. Links erfolgt eine Spitzenänderung durch eine Bewegung des vordersten Spitzenatoms, rechts durch seine Wanderung zur Oberfläche. Das schwach dargestellte Spitzenatom zeigt die Position vor der Spitzenänderung.

Bei einer Bewegung des vordersten Spitzenatoms (links) verlagert sich das Atom aufgrund der starken Wechselwirkung mit der Oberfläche an eine günstigere Stelle der Spitze, beispielsweise an ihre Seite. Dabei springt es von seinem ursprünglichen Potentialminimum in ein tiefergelegendes. Die Folge dieser Spitzenänderung ist, dass der vorderste Teil der Spitze stumpf wird und das Atom für die Abbildung mit atomarer Auflösung fehlt. Die Oberfläche kann infolge dessen nicht mehr atomar aufgelösst werden. Desweiteren ist im Vergleich vor der Spitzenänderung der Energieverlust der Biegebalkenschwingung aufgrund der stumpf gewordenen Spitze unterschiedlich, was die Änderung des Kontrastes in den Aufnahmen des *damping* erklärt.

Bei dem Transfer des vordersten Spitzenatoms (rechts) werden die Bindungen des Atoms getrennt und das Spitzenatom geht zur Oberfläche. Wie bei dem ersten Modell geht der atomare Kontrast in den Aufnahmen aufgrund der stumpfen Spitze verloren und es muß eine unterschiedliche Energie zur Aufrechterhaltung der Biegebalkenschwingung aufgebracht werden, was einen anderen Kontrast in den Aufnahmen des *damping* bewirkt.

3.4 Chemischer Kontrast und Inversion

Die in Kapitel 7.4.3 enthaltenen Abbildungen 7.12 bis 7.15 zeigen Cluster auf der hochtemperatur-rekonstruierten (0001)-Oberfläche von Al_2O_3 , die aus Hydroxyl-Verbindungen bestehen und mit der Spitze eine besondere Wechselwirkung eingehen. Diese Wechselwirkung sorgt für eine Kontrastinversion, bei der die Cluster scheinbar in Form von Vertiefungen in den Topographie-Aufnahmen erscheinen. Im folgenden wird der Mechanismus der Inversion erklärt.

Die chemische Zusammensetzung der Cluster ist anders als die der reinen, rekonstruierten Oberfläche, so dass die Wechselwirkung der Cluster mit der Spitze eine andere Abstandsabhängigkeit aufweist als die zwischen der reinen Oberfläche und der Spitze. Zur Illustration ist in Abbildung 3.13 der abstandsabhängige Verlauf der Frequenzverstimmung Δf dargestellt, die nach Kapitel 2.3.1 im engen Zusammenhang mit der Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche steht.



Abbildung 3.13:

Abbildungsmechanismus für die als Vertiefung abgebildeten Cluster in den Abb. 7.12 bis 7.15. Die Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche ist in dem abstandsabhängigen Verlauf der Frequenzverstimmung gegeben. Die zwei Verläufe entsprechen der Wechselwirkung der Spitze mit dem Cluster (OH⁻-Cluster) und der rekonstruierten Oberfläche (Al₂O₃-Oberfläche).

In der Skizze ist der Verlauf der Verstimmung über der reinen Oberfläche (Al_2O_3 -Oberfläche) und über einem Cluster (OH^- -Cluster) zu erkennen. Da die Cluster auf der Oberfläche liegen, befindet sich der Verlauf der Verstimmung rechts von dem, der die Verstimmung über der reinen Oberfläche wiedergibt. Befindet sich die Spitze über einem Cluster, so ist der Anstieg der Verstimmung nach ihrem Minimum steiler, als wenn die Spitze über der rekonstruierten Oberfläche positioniert ist. Aufgrund des schnellen und langsamen Anstiegs über einem Cluster bzw. über der rekonstruierten Oberfläche schneiden sich die zwei Kurven. Wird während des Rasterns der in der Skizze eingezeichnete Vorgabewert für die Verstimmung Δf_{Ist} gewält, so werden die Defekte wie folgt als Vertiefung abgebildet: Befindet sich die Spitze über der rekonstruierten Oberfläche, so wird an der Position 1 der Verstimmungsskurve gerastert. Trifft die Spitze auf einen Cluster, so springt die momentane Verstimmung auf Position 1b der anderen Kurve. Um den momentanen Wert der Verstimmung auf den Vorgabewert zurückzubringen, nähert der Regelkreis die Spitze dem Cluster bis Position 2 und bewegt sich dabei, wie durch den grauen Pfeil dargestellt, auf die Oberfläche zu. Dieser Effekt tritt an jeder Kante des Clusters auf, so dass der Cluster letztendlich als Vertiefung abgebildet wird.

Bei den zwei abstandsabhängigen Verläufen der Frequenzverstimmung in Abbildung 3.13 wird vorausgesetzt, dass die Wechselwirkung über den Clustern stärker ist als über der reinen Oberfläche: Die Verstimmung nimmt über den Clustern mit abnehmenden Abstand deutlich schneller zu als über der reinen Oberfläche. Diese Voraussetzung liegt nahe, da aufgrund der polaren bzw. polarisierbaren Hydroxylen die Wechselwirkung mit einer Spitze, deren vorderster Teil ebenfalls polar sein kann, stark wechselwirken. Im Vergleich dazu ist die Wechselwirkung der Spitze mit der reinen Oberfläche geringer.

3. Messstrategien und Abbildungsphänomene

4. Stufen und Cluster auf Fluoridoberflächen

Stufen sind charakteristische Erscheinungen auf Oberflächen von Isolatorkristallen, die durch Spalten der Kristalle entstehen. Zur Untersuchung der Stufenstruktur wurde das Kraftmikroskop im statischen Abbildungsmodus eingesetzt, bei dem jedoch auch an Stufenkanten keine atomare Auflösung möglich ist [HHL⁺94], sondern nur die atomare Periodizität abgebildet wird [SLFC99, HHL⁺94]. Zeigen ältere Untersuchungen mit einer Nanomter-Auflösung die charakteristischen Merkmale der Spaltstufen auf der (111)-Oberfläche von CaF₂ [OHMG92], so konnte vor kurzem mit Hilfe von Aufnahmen, welche die atomare Periodizität auf flachen Terrassen zeigen, der Verlauf von Stufen genauer untersucht werden [EDW00]; die Spaltstufen verlaufen entweder entlang der einfachen $\langle \bar{1}01 \rangle$ -Oberflächenrichtungen oder entlang der $\langle \bar{2}11 \rangle$ - und $\langle \bar{3}21 \rangle$ -Richtungen.

Nachdem die atomare Auflösung im dynamischen Abbildungsmodus auf atomar flachen Oberflächen einiger Isolatoren erlangt wurde [BLM⁺97], stellte sich schnell heraus, dass das Abbilden von Stufenkanten mit der gleichen Auflösung eine extreme Herausforderung an die Regelung des Kraftmikroskops stellte [RB99]. Um dieses Problem zu lösen, wurden im Rahmen dieser Arbeit die dafür notwendigen Rasterparameter ermittelt. Mit diesen konnten auf allen drei Fluoridoberflächen erstmalig Stufen mit atomarer Auflösung abgebildet und deren Struktur untersucht werden [BR00]. Aufgrund der sehr guten Auflösung konnten desweiteren erstmals weitere neue Merkmale von Fluoridoberflächen gefunden werden: Die Aufnahmen zeigen wenige Nanometer große Cluster, die direkt nach dem Spalten auf der Oberfläche verbleiben.

Im Kapitel 4.1 wird zunächst auf die Einheitszelle und auf die (111)-Oberfläche der Fluoride eingegangen. Kapitel 4.2 beschäftigt sich dann mit Spaltstufen und ist in zwei Teile gegliedert: Im ersten Teil werden Aufnahmen von Stufen gezeigt, die im *constant-height*-Modus gewonnen wurden. Es wird auf den Einfluss des Spitzenradius auf das Abbilden der Stufen und auf die Wechselwirkung der Spitze mit den Stufenionen eingegangen. Im zweiten Teil werden hochaufgelösste Aufnahmen der CaF₂-Oberfläche präsentiert, anhand derer der genaue Stufenverlauf und die Wechselwirkung der Spitze mit niedrig koordinierten Stufenionen entlang der [$\overline{2}11$]-Richtung analysiert werden. Zuletzt werden in Kapitel 4.3 die atomare Struktur von Clustern auf der CaF_2 -Oberfläche beschrieben und gezeigt, dass die Spitze während des Abbildens eine Bewegung der Cluster auf der Oberfläche induziert.

4.1 Die Fluoritstruktur

Die Fluoride CaF₂, SrF₂ und BaF₂ sind Ionenkristalle, die in der Fluoritstruktur kristallisieren. In einem Würfel, dessen Ecken von acht einfach negativ geladenen Fluorionen (F⁻) besetzt sind, befindet sich in der Mitte ein zweifach positiv geladenes Metallion (M²⁺), welches bei den oben genannten drei Fluoriden den Erdalkali-Metallen Kalzium (Ca²⁺), Strontium (Sr²⁺) und Barium (Ba²⁺) entspricht. Wird an diesen Würfel in jeder Richtung abwechselnd ein Würfel ohne und mit einem Metallion angereiht, so entsteht das Fluoritgitter. Eine räumliche Darstellung der Einheitszelle von der Flouritstruktur ist in Abbildung 4.1 auf der linken Seite dargestellt.

Kleine, schwarze Kugeln stellen die Metallionen dar, die großen Kugeln die Fluorionen. In der räumlichen Darstellung wurden die Ionenradien bezüglich ihrer Abstände maßstabsgerecht für CaF_2 wiedergegeben. Die folgende Tabelle listet die Größe der Ionenradien auf [Hay74].



Abbildung 4.1: Die Einheitszelle der Fluoritstruktur und ihre (111)-Oberfläche. Die linke Graphik zeigt die Einheitszelle der Fluoritstruktur. Große helle Kugeln symbolisieren die Fluorionen, kleine dunkle Kugeln entsprechen den Metallionen. Die hellen Fluorionen bilden zwei (111)-Ebenen, die eine Trippellage bilden. Rechts ist die oberste Fluorlage in ihrer hexagonalen Anordnung zu erkennen, wobei die wichtigsten zwei Oberflächenorientierungen, $[\bar{1}01]$, $[\bar{2}11]$ und $[\bar{1}10]$, eingetragen sind. Die eingezeichneten Abstände a und e sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

	F-	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
r(Å)	1.33	0.94	1.10	1.29

Der Kristall besteht entlang der (111)-Richtung aus Lagen gleichartiger Ionen, die in der Stapelreihenfolge ····—F⁻—M²⁺—F⁻—F⁻—M²⁺—F⁻—··· angeordnet sind und parallel zur Spaltoberfläche verlaufen. Die Stapelfolge F⁻—M²⁺—F⁻ wird als Tripellage bezeichnet und ist in der Einheitszelle von Abbildung 4.1 durch die hellen Fluorionen dargestellt. Zwischen zwei Fluorlagen F⁻—F⁻ ist die Grenzflächenenergie minimal, so daß beim Spalten die Bindungen zwischen den zwei Fluorlagen entlang der (111)-Ebene aufgebrochen werden. Die Oberfläche ist somit von einer Fluorlage mit hexagonal angeordneten Fluorionen abgeschlossen. Die rechte Skizze zeigt die hexagonale Anordnung der Fluorionen auf der Oberfläche mit den drei wichtigsten Orientierungen auf der Oberfläche, [Ī01], [Ī10] und [Ī11]. Die Ionenradien wurden in der Skizze bezüglich ihrer Abstände maßstabsgerecht für CaF₂ wiedergegeben. Die Gitterkonstanten *a*, die Nächste-Ionennachbar-Abstände $e = \frac{1}{\sqrt{2}} a$ und die Tripellagenhöhen $h_T = \frac{1}{3} \sqrt{3} a$ für die drei Fluoride sind in Tabelle 4.1 aufgelistet [Hay74].

Kristall	$a(\text{\AA})$	e(Å)	$h_T(\text{\AA})$
CaF_2	5.46	3.86	3.15
SrF_2	5.78	4.10	3.34
BaF_2	6.20	4.38	3.58

Nach dem Spalten weist die Oberfläche aller Fluoridkristalle Stufen auf, die atomar flache Terrassen voneinander trennen. Da während des Spaltens die Bindungen zwischen zwei Fluorlagen F^--F^- aufgebrochen werden, entsprechen die Stufenhöhen auf der (111)-Oberfläche somit einem Vielfachen der Tripellagenhöhe $F^- M^{2+}-F^-$. Abbildung 4.2 zeigt links eine räumliche Darstellung einer exemplarischen Spaltstufe, die eine Höhe einer Trippellage besitzt und deren Kanten einen Winkel von 60⁰ bilden. Rechts befindet sich eine mit dem Kraftmikroskop gewonnene Topographie-Aufnahme, die typische Spaltstufen auf der Oberfläche von CaF₂ darstellt. Die Stufen besitzen eine Höhe von wenigen Trippellagen und trennen Terrassen, die oft mehrere hundert Nanometer breit sind. Einige Stufenkanten laufen zusammen und bilden einen spitzen Winkel von etwa 5⁰.

Die am häufigsten beobachteten aufeinander zulaufenden Stufen nahmen einen Winkel von 60^{0} , 30^{0} und noch kleinere Winkel ein. Die Kanten der 60^{0} -Stufen verlaufen entlang der $[\bar{1}01]$ - und äquivalenten Richtungen. Stufen, die einen Winkel von 30^{0} einnehmen, können durch zwei Kanten gebildet werden, von denen die eine entlang der $[\bar{1}01]$ -Richtung und die andere entlang der $[\bar{2}11]$ -Richtung verläuft.

Das folgende Kapitel wird unter anderem auch auf den Verlauf sehr spitz aufeinander zulaufenden Stufen eingehen, die den Stufen in Abbildung 4.2 ähnlich sind.



Abbildung 4.2: Topographie von Spaltstufen. Links ist eine 60^{0} -Spaltstufe räumlich dargestellt, die eine Höhe einer Trippellage (h_T) besitzt. Helle Kugeln entsprechen den Fluorionen und dunkle den Kalziumionen. Rechts befindet sich eine Topographie-Aufnahme der CaF₂-Oberfläche. Aufgrund einer äußerst spitzen Spitze sind die Kanten der Stufen sehr scharf abgebildet worden, die Frequenzverstimmung lag bei nur -11 Hz.

4.2 Struktur von Spaltstufen

Die ersten Versuche, Stufen mit atomarer Auflösung im dynamischen Modus des Kraftmikroskops zu gewinnen, wurden im *constant*- Δf -Modus gewonnen, auf den in Kapitel 3.1 ausführlich eingegangen wird. Die Abbildung 4.3 zeigt eine der ersten Aufnahmen einer Stufe, die auf der (111)-Oberfläche von BaF₂ gewonnen wurde.

Auf der linken Seite der Abbildung befindet sich die Topographie-Aufnahme (z) und in der rechten Spalte die Aufnahmen der Verstimmung (Δf), des damping (Γ) und der Amplitude (A). Vor der Aufnahme wurde der in Kapitel 2.4.2 eingeführte loop gain des Abstandsregelkreises so lange erhöht, bis der Regelkreis alle Änderungen der Verstimmungen sofort ausgeglichen hat. Die Aufnahme der Verstimmung weist daher außer instrumentellem Rauschen keinen Kontrast auf.

Die Topographie-Aufnahme zeigt zwei spitz aufeinander zulaufende Spaltstufen, die zwei Terrassen (links und rechts) von einer tiefer gelegenen (Mitte) trennen. Die zwei Stufen nehmen einen Winkel von 30[°] ein und besitzen eine Höhe, die aus anderen Messungen ermittelt werden konnte und einer Trippellage entspricht. Auf den zwei oberen Terrassen ist die hexagonale Anordnung der Oberflächenionen deutlich zu sehen, wohingegen die atomare Auflösung auf der unteren Terrasse nicht erreicht wurde. Das Profil unter der Topographie-Aufnahme zeigt exemplarisch die Höhe der Stufe an der Stelle der eingezeichneten Linie. Eine Analyse vieler solcher Profile an verschiedenen Stellen der Stufen zeigt, dass die scheinbare Höhe der zwei Stufen etwa 0.5 Å beträgt und nicht mit dem erwarteten Wert von 3.58 Å übereinstimmt.



Abbildung 4.3: Spaltstufe auf der (111)-Oberfläche auf BaF₂. Links ist die Topographie (z) erkennbar, rechts die Aufnahmen der Frequenzverstimmung (Δf), des damping (Γ) und der Amplitude (A). Das Profil wurde an der Stelle der weißen Linie entnommen. Die Aufnahme wurde bei einer Frequenzverstimmung von -160 Hzund einer Rastergeschwindigkeit von 30 nm/s aufgenommen, wobei die Topographie-Aufnahme nachträglich Fourier-gefiltert wurde. Die Amplitude war 70 nm groß.

Daraus kann geschlossen werden, dass ein großer Radius der Spitze verhinderte, dass der vorderste Teil der Spitze auf die untere Terrasse gelangte und demnach die Stufen mit einer wesentlich verkleinerter Höhe abgebildet wurde. Dieser Einfluss des Spitzenradius erklärt auch, dass durch einen zu großen Abstand zwischen der Spitze und der unteren Terrasse die atomare Auflösung während des Rasterns nicht erlangt werden konnte.

Ein weiteres auffälliges Merkmal der Aufnahmen ist, dass sich die Auflösung während des Rasterns in verschiedenen Zeilen spontan ändert: Im unteren Teil der Topographie-Aufnahme weisen die Ionen entlang der $[\bar{1}01]$ -Richtungen eine Streifenstruktur auf, die von links unten nach rechts oben verläuft. Ab etwa einem Fünftel

der Aufnahme ändert sich die Auflösung sprunghaft und weist innerhalb weniger Rasterzeilen keinen atomaren Kontrast auf. Nach diesen wenigen Rasterzeilen stellte sich während des Rasterns die atomare Auflösung sprunghaft wieder ein, die im restlichen Teil der Aufnahme die hexagonale Struktur der Ionen deutlich zeigt. Die Rasterzeilen, in denen sich der Kontrast in der Topographie änderte, sind in der Aufnahme des *damping* durch zwei schwarze Pfeile markiert. An diesen Stellen weist das *damping* ebenfalls eine starke Kontraständerung auf. Nach Kapitel 3.3 sind solche plötzlichen Änderungen des *damping* auf Spitzenänderungen zurückzuführen, die während des Rasterns auftreten können. Bei diesen Spitzenänderungen hat sich der vorderste Teil der Spitze zweimal so verändert, dass die Oberfläche insgesamt mit drei verschiedenen Spitzenkonfiguration abgebildet wurde und demnach drei verschiedene Qualitäten der atomaren Auflösung in der Aufnahme existieren.

Das auffälligste Merkmal sowohl in der Topographie-Aufnahme, als auch in der Aufnahme des *damping* und der Amplitude ist der helle Kontrast an beiden Stufenkanten. Er deutet auf eine besonders starke Wechselwirkung zwischen der Spitze und den Ionen an den Stufenkanten hin. Werden die zwei Stufenkanten miteinander verglichen, so verläuft die rechte Kante entlang der [$\overline{1}01$]-Richtung, die linke entlang der [$\overline{2}11$]-Richtung. Bei letzterer ist der verstärkte Kontrast am deutlichsten. Wie im weiteren Verlauf des Kapitels 4 gezeigt wird, kommt er durch die niedrige Koordination der Stufenionen entlang der [$\overline{2}11$]-Richtung zustande.

Ein Beispiel, bei dem an einer Stufenkante kein Kontrast im *damping* vorhanden ist, zeigt die nächste Abbildung 4.4. Auf der linken Seite befindet sich die Topographie-Aufnahme (z) und in der rechten Spalte die Aufnahmen der Frequenzverstimmung (Δf), des *damping* (Γ) und der Amplitude (A). Die Aufnahmen wurden im *constant*- Δf -Modus und mit der gleichen Spitze aufgenommen, die auch für die Aufnahmen in Abbildung 4.3 verwendet wurde. Durch einen Kontakt der Oberfläche mit der Spitze hat sich der vorderste Teil der Spitze jedoch zuvor geändert.

Aufgrund einer stabilen Spitzenkonfiguration sind auf der Stufe einzelne Ionen erkennbar, die an der Stufenkante keine verstärkte Wechselwirkung mit der Spitze aufweisen. Die Aufnahmen des *damping* und der Amplitude zeigen außer instrumentellem Rauschen nur einen äußerst geringen Kontrast an den Kanten und bestätigen somit die fehlende starke Wechselwirkung an dieser Stelle. Während des Rasterns war die Rasterrichtung gegenüber der Oberfläche etwas gekippt, so dass die atomare Auflösung nur in der Nähe der Stufenkante vorhanden ist, jedoch nicht in den restlichen Bereichen. Weiterhin bildete die Spitze die Stufe mit der richtigen Höhe ab; die Stufe ist eine Trippellage hoch.

Die Aufnahmen zeigen nicht nur, dass Stufen mit einer stabilen Spitze perfekt abbgebildet werden können, sondern auch, dass Stufen in seltenen Fällen einen ungewohnten Kantenverlauf aufweisen können. Die Spaltstufe in Abbildung 4.4 läuft nicht entlang einer bevorzugten Oberflächenrichtung, sondern hat eine eher runde Form. Aufgrund des hellen Saums an der Kante, der in etwa 4 nm breit ist und durch den endlichen Spitzenradius zustande kommt, erscheint die Kante etwas verschwommen.


Abbildung 4.4: Spaltstufe auf der (111)-Oberfläche auf SrF₂. Links ist die Topographie-Aufnahme (z) zu erkennen, rechts die Aufnahmen für die Verstimmung (Δf), das *damping* (Γ) und die Amplitude (A). Unter der Topographie-Aufnahme befindet sich ein Profil an der Stelle der eingezeichneten, weißen Linie, welche die Stufenhöhe wiederspiegelt. Die Aufnahme wurde mit einer Rastergeschwindikeit von 110 nm/s und einer Frequenzverstimmung von -100 Hz gewonnen.

Aus den Aufnahmen in Abbildungen 4.3 kann der Verlauf von Stufenkanten und eine starke Wechselwirkung zwischen Spitze und Ionen der Stufenkanten entlang der $[\bar{2}11]$ -Richtung entnommen werden. Diese Eigenschaften ließen sich aufgrund der etwas schwachen Auflösung und instabilen Spitze jedoch nur abschätzen, so dass genauere Messungen erforderlich waren.

Um die Auflösung zu verbessern, wurde der in Kapitel 2.4.3 vorgestellte digitale Demodulator verwendet. Desweiteren kann der im Kapitel 3.1 vorgestellte *constantheight-*Modus gewählt werden, bei dem nur in der Verstimmungs-Aufnahme ein deutlicher Kontrast zu sehen ist. Es wurde im Kapitel 3.1 nämlich gezeigt, dass die Qualität der Verstimmungs-Aufnahme meistens besser ist als die der TopographieAufnahmen. Da im *constant-height-*Modus jedoch keine Stufen abgebildet werden können, wurde deshalb für die folgenden Messungen ein Kompromiss zwischen dem *constant-* Δf - und dem *constant-height-*Modus eingegangen, bei dem ein ausreichend guter Kontrast in den Aufnahmen der Frequenzverstimmung vorhanden war. Die folgenden Messungen wurden auf der CaF₂-Oberfläche gewonnen.



Abbildung 4.5: Spitz zulaufende Spaltstufen auf CaF₂. Links ist die Topographie-Aufnahme (z) abgebildet, rechts die parallel gewonnene Aufnahme der Frequenzverstimmung (Δf). Die Topographie-Aufnahme setzt sich aus einer Addition der Aufnahmen beider Rasterrichtungen zusammen, die Aufnahme der Verstimmung wurde Fourier-gefiltert. Die gestrichelten Rechtecke zeigen die Positionen der Aufnahmen in den Abbildungen 4.6 und 4.7.

Die linke Topographie-Aufnahme in Abbildung 4.5 zeigt einen 38×38 nm² großen Ausschnitt der Oberfläche, in der ein spitz zulaufendes Plateau zu erkennen ist, das rechts an eine Spaltstufe angrenzt. Eine Analyse mehrerer Höhenprofile ergibt, dass beide Stufen eine Höhe einer Trippellage besitzen. Auf der rechten Seite in Abbildung 4.5 ist die parallel gewonnene Aufnahme der Frequenzverstimmung erkennbar, die eine bessere laterale Auflösung besitzt. In ihr ist der deutliche Verlauf der Stufenkante zu erkennen, der auf eine perfekte Spitze hindeutet. Die Auflösung ist so gut, dass am vordersten Teil der Spitze des Plateaus die Aneinanderreihung einzelner Ionen an den Stufenkanten zu erkennen ist.

Um eine höhere Auflösung zu erreichen, wurde ein kleinerer Rasterausschnitt von $6.9 \times 7.0 \text{ nm}^2$ gewählt und der Abstand der Spitze zur Oberfläche verringert, indem die mittlere Verstimmung um 5.6 Hz vergrößert wurde. Mit diesen Parametern wurde an der Stelle des gestrichelten oberen Rechteckes in Abbildung 4.5 die linke Aufnahme der Verstimmung in Abbildung 4.6 gewonnen, welche die rechte Stufe des spitz zulaufenden Plateaus zeigt. Links ist die hexagonale Anordnung der Ionen auf der oberen Terrasse erkennbar, in der Mitte sehr deutlich die Kante der Stufe und rechts die untere Terrasse, auf der keine atomare Auflösung vorhanden ist. Letzteres



Abbildung 4.6: Atomar aufgelösste Stufenkante auf CaF₂. Links ist die Aufnahme der Frequenzverstimmung erkennbar, die bei einer mittleren Verstimmung von -54.4 Hz gewonnen wurde. Rechts sind die Ionen zkizziert, wie sie in der linken Aufnahme vorzufinden sind. Die linke Aufnahme wurde Fourier-gefiltert.

ist auf den Spitzenradius zurückzuführen, der dort atomare Auflösung verhinderte.

Auffälligstes Merkmal der Aufnahme ist der starke Kontrast an der Stufenkante, der einzelne, individuelle Ionen an der Kante präsentiert. Aufgrund der guten Qualität der Aufnahme kann der genaue Verlauf der Kante konstruiert werden: Werden die Positionen der hexagonal angeordneten Ionen auf der Terrasse mit denen der Stufenionen verglichen, so verlaufen die Stufenionen bevorzugt entlang der [$\bar{2}11$]-Richtung. Zur besseren Orientierung sind die Ionen an der Stufenkante in der rechten Skizze durch weisse Kreise dargestellt und drei Kristallrichtungen der Oberfläche durch drei schwarze Pfeile angegeben. Der stärkere Kontrast an der Stufenkante zeigt, dass zwischen Spitze und Stufenionen eine größere Wechselwirkung vorliegt. Diese Wechselwirkung liegt bei den Ionen vor, die Kanten entlang der [$\bar{2}11$]-Richtung bilden. Stufenionen, die Kanten entlang der [$\bar{1}01$]-Richtung bilden, weisen dagegen kaum einen verstärkten Kontrast auf. Der weiße Pfeil in der rechten Skizze zeigt eine Stufenkante, die entlang der [$\bar{1}01$]-Richtung verläuft.

Aus dem verstärkten Kontrast der Stufenionen kann geschlußfolgert werden, dass Ionen mit einer niedrigen Koordination eine stärkere Wechselwirkung mit der Spitze aufweisen, als Ionen mit einer höheren Koordination. Die Abbildungen deuten an, dass Ionen, welche die Kanten entlang der $[\bar{1}01]$ -Richtung bilden, kaum einen zusätzlichen Kontrast aufweisen als die niedriger koordinierten Ionen, die Kanten entlang der $[\bar{2}11]$ -Richtung bilden.

Für die weitere Analyse des spitz zulaufenden Plateaus wurden Aufnahmen erstellt, die einen Ausschnitt der Oberfläche an der Stelle des unteren gestrichelten Kästchens in Abbildung 4.5 zeigen. Sie befinden sich in Abbildung 4.7. In den Auf-



Abbildung 4.7: Verlauf des spitz zulaufenden Plateaus aus Abbildung 4.5 mit atomarer Auflösung. Links befindet sich die Topographie-Aufnahme (z), in der Mitte die Aufnahme der Frequenzverstimmung (Δf) und rechts ist eine Skizze der Ionen aus den Aufnahmen zu erkennen. Beide Aufnahmen wurden nachträglich Fouriergefiltert.

nahmen sind beide Stufenkanten des spitz zulaufenden Plateaus erkennbar. Links befindet sich die Topographie-Aufnahme (z), in der Mitte die parallel gewonnene Aufnahme der Frequenzverstimmung (Δf) und rechts eine Skizze, welche die Positionen der Ionen in den linken Aufnahmen wiedergibt. Die mittlere Frequenzverstimmung wurde während des Rasterns solange variiert, bis in der Topographie-Aufnahme ein guter Kontrast an der Stufenkante zu erkennen war. Eine Vergrößerung des Abstandes zwischen Spitze und Oberfläche, bei dem sich eine mittlere Verstimmung von -44 Hz ergab, lieferten die besten Resultate.

Wie in der Messung zuvor, ist an den zwei Stufenkanten ein verstärkter Kontrast erkennbar, der einzelne, niedrig koordinierte Ionen entlang der $[\bar{2}11]$ -Richtung aufzeigt. Aus der Topographie-Aufnahme kann entnommen werden, dass diese Ionen scheinbar um 10 pm bis 30 pm aus der Terrasse herausstehen. Simulationen von Stufen auf der CaF₂-Oberfläche haben jedoch gezeigt, dass kaum ein Herrausstehen der Kantenionen erwartet wird [PPHR01]. Das Herrausstehen der Kantenionen ist vielmehr ein Resultat der starken Wechselwirkung zwischen den Kantenionen und der Spitze. Messungen von NaCl-Inseln auf Kupfer zeigen ebenfalls einen verstärkten Kontrast an den Kanten, der nicht durch ein Herausstehen der Ionen aus der Terrasse resultiert, wie es theoretische Rechnungen gezeigt haben [BFK⁺00]. Durch die starke Wechselwirkung mit der Spitze werden die Ionen an der Stufenkante vielmehr um einige zehn Picometer herausgezogen, so dass sie in Aufnahmen der Topographie als herausstehende Ionen erscheinen. Der gleiche Mechanismus findet bei den Ionen, die Stufenkanten entlang der [$\bar{2}11$]-Richtung bilden, wahrscheinlich auch auf CaF₂



Abbildung 4.8:

Das Ende des spitz zulaufenden Plateaus aus Abb. 4.5. Links ist eine Aufnahme der Frequenzverstimmung zu sehen, die bei einer mittleren Verstimmung von -40 Hz gewonnen wurde. Die Aufnahme wurde aus einer Addition zwei hintereinander gewonnener Aufnahmen erstellt und danach nachträglich Fourier-gefiltert. Rechts illustriert eine Skizze die Anordnung der Ionen aus der linken Aufnahme.

statt.

Wird der Verlauf der zwei Stufen verfolgt, so fällt auf, dass an den Stellen, die beispielsweise durch die drei weißen Pfeile in der rechten Skizze markiert werden, die Richtung der Stufen wechselt. Die Richtung wechselt dort über zwei bis drei Ionen entlang der [$\overline{1}01$]-Richtung, um danach wieder entlang der [$\overline{2}11$]-Richtung zu verlaufen. Als Ergebnis dieser kurzen Richtungsänderungen nähern sich die zwei Stufen und bilden das in Abbildung 4.8 dargestellte Ende des spitz zulaufenden Plateaus.

4.3 Cluster nach dem Spalten

Durch die Verbesserungen der Detektion des Kraftmikroskops konnten weitere und neue Eigenschaften auf Fluoridoberflächen gefunden werden. Bisher wurde davon ausgegangen, dass die CaF_2 -Oberfläche von Spaltstufen und atomar flachen Terrassen charakterisiert sind. Erstmalig kann jedoch gezeigt werden, dass dieses für einen sehr kleinen, weniger als ein Prozent großen Anteil der Oberfläche nicht gilt. Alle Aufnahmen wurden direkt nach dem Spalten auf der (111)-Oberfläche von CaF_2 aufgenommen.

Die oben befindliche Topographie-Aufnahme (z) und parallel gewonnene Aufnahme der Frequenzverstimmung (Δf) in Abbildung 4.9 zeigen zwei typische Spaltstufen, die Höhen von zwei (linke Stufe) und einer (rechte Stufe) Trippellage aufweisen. In der Aufnahme der Verstimmung ist ein starker und scharfer Kontrast an den zwei Stufenkanten zu erkennen, wohingegen in der Topographie-Aufnahme die linke Stufenkante durch einen hellen weißen Strich hervorgehoben wird. Dem kann entnommen werden, dass die Stufenkanten mit einer spitzen Spitze abgebildet wurden.

Während der Messung fiel eine Ansammlung von Defekten auf, die durch den schwarzen Pfeil in der linken oberen Ecke der Topographie-Aufnahme markiert ist.



Abbildung 4.9: Defekte und Stufenkanten auf der CaF₂-Oberfläche. Links oben befindet sich eine Topographie-Aufnahme (z) und rechts die Aufnahme der Frequenzverstimmung (Δf), die beide eine Defektgruppe zeigen. Die Grauwerte in der Topographie-Aufnahme wurden auf Kosten eines Kontrastverlustes an den Stufenkanten so gewählt, dass ein ausreichender Kontrast auf der linken Terrasse vorhanden ist. Unter der Topographie-Aufnahme spiegelt ein Profil die Stufenhöhen wieder. Rechts unten ist eine Topographie-Aufnahme (z) zu erkennen, welche die Defektgruppe detailliert wiedergibt. Sie wurde Fourier-gefiltert.

Die Defekte decken eine Fläche von $9 \times 6 \text{ nm}^2$ ab und sind 18 nm von der linken Stufenkante entfernt. In der Aufnahme der Verstimmung ist die Defektgruppe deutlich erkennbar. Um die Defekte aufzulösen, wurde der Rasterausschnitt verkleinert und die Topographie-Aufnahme rechts unten in Abbildung 4.10 gewonnen. In ihr ist die Ansammlung von 17 Defekten klar erkennbar, die einen mittleren Abstand von etwa 2 nm voneinander haben und eine laterale Ausdehnung von etwa 1 nm besitzen. Profile der Defekte, die an verschiedenen Stellen vermessen wurden, zeigen, dass die Defekte eine Höhe von 85 pm besitzen.

Das auffälligste Merkmal der Defekte ist ihre regelmäßige Form. Um die Form genauer zu analysieren, wurde nach dieser Aufnahme der Rasterausschnitt verkleinert und die Rasterparamter so eingestellt, dass sowohl in der Topographie als auch in der Verstimmung ein guter Kontrast erkennbar war. Abbildung 4.10 wurde an der Stelle des Quadrates in der unteren Topographie-Aufnahme in Abbildung 4.9



Abbildung 4.10: Kanten der Defekte. Links ist die Topographie (z) abgebildet, in der Mitte befindet sich die parallel gewonnene Aufnahme der Verstimmung (Δf) und rechts eine Skizze, welche die Anordnung der Defekte darstellt. Die Aufnahmen wurden bei einer mittleren Frequenzverstimmung von -40 Hz gewonnen. Aufgrund der instrumentellen Drift während des Rasterns, hat sich die Probe mit einer gleichbleibenden Geschwindigkeit unter der Spitze gleichförmig bewegt, so dass die Defekte in der Aufnahme verzerrt erscheinen. Der rechte untere Pfeil in der Topographie-Aufnahme zeigt den Weg, den die Probe unter der Spitze während der gesamten Aufnahme gewandert ist. Die in der Aufnahme der Verstimmung erkennbaren schwarzen und weißen Kanten, die links und rechts auftreten, rühren von der Abstands-Regelung her und sind von der Rasterrichtung abhängig. Die Aufnahme der Verstimmung, die in der anderen Rasterrichtung aufgenommen wurde (hier nicht gezeigt), weist schwarze und weiße Kanten auf, die sich genau auf der anderen Seite der Cluster befinden.

gewonnen. In Abbildung 4.10 ist links die Topographie-Aufnahme (z), rechts die der Verstimmung (Δf) erkennbar.

Beide Aufnahmen zeigen fünf einzelne Defekte, die für den weiteren Verlauf des Kapitels nummeriert sind. Die Defekte weisen die zuvor erwähnte eckige Form auf, wobei ihre Kanten entlang drei bevorzugter Richtungen orientiert sind. Um die Orientierung der Kanten auf der Oberfläche zu bestimmen, wurde eine Aufnahme mit atomarer Auflösung gewonnen. Die Aufnahme ist in Abbildung 4.11 vorhanden, auf sie wird später näher eingegangen. Ein Vergleich der Fluorionen der (111)-Oberfläche mit den Kanten der Defekten zeigt, dass die Kanten entlang der Richtungen orientiert sind, die zur [101]-Richtung äquivalent sind. Desweiteren stellt sich heraus, dass die Kantenlängen einem Vielfachen des Abstandes zweier Fluorionen der (111)-Oberfläche entspricht, so dass die Defekte eine Fläche ganzer Fluorionen abdecken. Die rechte Skizze in Abbildung 4.10 verdeutlicht die Größe der Defekte bezüglich der (111)-Oberfläche. Die Defekte werden durch weiss ausgefüllte Kreise dargestellt.

Die Orientierung der Kanten entlang Richtungen, die equivalent zur $[\bar{1}01]$ -Richtung sind, das Abdecken von ganzen Ionen der (111)-Oberfläche und die Höhe von 85 pm deuten darauf hin, dass die Defekte epitaktisch aufgewachsene Cluster sind. Desweiteren kann geschlußfolgert werden, dass die Cluster nicht aus einer Trippellage CaF₂ bestehen, die eine Höhe von 3.14 Å besitzt. Da die Messungen direkt nach dem Spalten bei einem Ausgangsdruck im Bereich weniger 10^{-10} mbar durchgeführt wurden, können diese Cluster auch nicht aus Oberflächenreaktionen mit dem Restgas des Vakuums resultieren. Es wird daher vermutet, dass die Cluster entweder Calcium oder Calciummonofluorid bilden, das während des Spaltens auf der Oberfläche zurück geblieben ist.



Abbildung 4.11: Starke Spitze-Cluster-Wechselwirkungen. Links und rechts sind die Frequenzverstimmung (Δf) und das *damping* (Γ) dargestellt. Die Cluster sind entsprechend Abb. 4.10 nummeriert. Die Pfeile in der Aufnahme des *damping* deuten auf die Spitzenänderungen während des Rasterns. Beide Aufnahmen wurden Fourier-gefiltert.

Bevor die atomare Struktur der Defekte mit Hilfe anderer Messungen an anderen Clustern weiter untersucht wird, werden zunächst zwei weitere Messungen der eben beschriebenen Defektgruppe vorgestellt, in denen eine Bewegung eines Clusters während des Rasterns beobachtet werden konnte. Die erste Messung ist in Abbildung 4.11 dargestellt, die gleich nach der Messung in Abbildung 4.10 gewonnen wurde. Links ist die Aufnahme der Verstimmung (Δf) und rechts die parallel erhaltene Aufnahme des *damping* (Γ) zu erkennen. Um atomare Auflösung zu erhalten, musste der Abstand der Spitze zur Oberfläche verringert werden, indem die mittlere Verstimmung von -40 Hz auf -62 Hz vergrößert wurde. Eine Analyse zeigt, dass diese Vergrößerung um 20 Hz einer Verringerung des Abstandes von etwa 4 Å entspricht. Die Defekte in den Abbildungen zuvor (Abb. 4.9 und 4.10) wurden also in einem 4 Å größerem Abstand gewonnen als die Aufnahme in Abbildung 4.11.

Die atomare Auflösung im unteren Teil der Aufnahme zeigt Ionenreihen entlang der $[\bar{1}01]$ - und $[\bar{1}10]$ -Richtung. Während des Rasterns ist die Spitze auf den ersten Defekt getroffen (1), bei dem sich an der unteren, spitz zulaufenden Kante das *damping* kurzzeitig stark änderte, was jedoch keinen Einfluss auf die Abbildung hatte. Der erste untere Pfeil in der Aufnahme des *damping* deutet auf diese Stelle hin.

Der erste Defekt wurde nicht mehr deutlich abgebildet, was auch für den zweiten Defekt am Rande der Aufnahme gilt. Ab der unteren, spitz zulaufenden Kante des zweiten Defektes ist eine Aufhellung im *damping* zu erkennen (siehe zweiter Pfeil), was ebenfalls keinen Einfluss auf die Auflösung hatte. Der dritte Defekt grenzt nach Abbildung 4.10 am zweiten an und hätte in der Aufnahme in Abbildung 4.11 noch erkennbar sein müssen. Stattdessen ist in der Mitte der Aufnahme ein neuer Defekt erkennbar, der sich links unterhalb des fünften Defektes befindet und im folgenden mit einer 3 gekennzeichnet wird. Er scheint unten abgeschnitten zu sein und zeigt andeutungsweise Details, die auf einzelne Atome oder Ionen hindeuten. Nach dem dritten Defekt befand sich die Spitze am unteren Ende des vierten Defektes, an dem sich eine Spitzenänderung ereignete. Diese Änderung hatte einen Einfluss auf die Auflösung, da ab dieser Stelle die Ionenreihen nicht mehr abgebildet wurden. Der vierte und fünfte Defekt zeigen Details, die auf atomare Strukturen hindeuten.



Abbildung 4.12:

Topographie-Aufnahme der in Abb. 4.9 bis Abb. 4.11 gezeigten Cluster. Die Aufnahme wurde mit einer nach einer Spitzenänderung modifizierten Spitze gewonnen.

Nach dieser Aufnahme wurde die Spitze wieder zurückgezogen, um mögliche Instabilitäten durch Spitzenänderungen während des Rasterns zu verhindern. Dabei wurde die mittlere Verstimmung um 14 Hz auf -48 Hz verkleinert, bei der sich ein bestmöglicher Kontrast in der Topographie und in der Verstimmung einstellte. Die bei diesen Einstellungen gewonnene Topographie-Aufnahme in Abbildung 4.12 besitzt nur noch eine schlechte Auflösung, in welcher der erste und fünfte Defekt andeutungsweise und der dritte Defekt fast schon nicht mehr erkennbar sind.

Die Messung in Abbildung 4.11 zeigt, dass die Spitze zu nah an den Clustern war. Die Kontraständerungen im *damping* verdeutlichen, dass zwischen Spitze und den Clustern eine starke Wechselwirkung vorlag, welche an der unteren Kante des vierten Clusters zu einer Änderung des vordersten Teiles der Spitze führte. Nach der Spitzenänderung nahm das *damping* einen konstant größeren Wert an, was sich in der Aufnahme des *damping* durch den oberen, helleren Abschnitt äußert. Desweiteren hat sich der vordersten Teil der Spitze derart verändert, dass anschließend die Cluster in Abbildung 4.12 nicht mehr gut abgebildet werden konnten.

Es traten nicht nur eine Spitzenänderung wegen der starken Wechselwirkungen auf, sondern es wurde durch die Wechselwirkung wahrscheinlich auch eine Bewegung des dritten Clusters durch die Spitze induziert: Sobald die Spitze während des Rasterns in der unmittelbaren Umgebung des dritten Clusters war, bewegte sich dieser von seiner ursprünglichen Position aus nach rechts in die Nähe des fünften Clusters. Wahrscheinlich wurde die Richtung, in die der Cluster gewandert ist, durch die Rasterrichtung der Spitze vorgegeben, dass heißt, der Cluster bewegte sich nach rechts, als die Spitze in der Vorwärtsrichtung von links kam.

Für die weitere Analyse der auf der Oberfläche vorzufindenen Cluster, insbesondere ihrer atomaren Struktur und ihrer Spitzen-induzierten Bewegungen, wird im folgenden eine Messreihe einer anderen Clustergruppe präsentiert, die atomar aufgelöst werden konnte. Die Messungen wurden vor den Messungen in Kapitel 4.2 der spitz zulaufenden Stufe gewonnen und verdanken ihre Qualität einer äußerst spitzen Spitze, wie es die Stufen-Aufnahmen in den Abbildungen 4.5 bis 4.8 belegen.



Abbildung 4.13: Aufnahme der Frequenzverstimmung, welche die atomare Struktur von Clustern zeigt. Sie wurde nachträglich Fourier-gefiltert.

In Abbildung 4.13 ist eine Aufnahme der Frequenzverstimmung erkennbar, die im *constant-height*-Modus bei einer mittleren Verstimmung von -49 Hz gewonnen wurde. Die Aufnahme zeigt vier Cluster, die insgesamt eine Fläche von 4.8×7.6 nm² abdecken, wobei jeder einzelne Cluster eine Fläche von bis zu 4 nm² beansprucht. Der mittlere Abstand eines Clusters zum nächsten beträgt 3 nm. Wie bei den Clustern zuvor, ist die Form ebenfalls eckig und die Kanten sind entlang drei bestimmter Richtungen orientiert. Aus Topographie-Aufnahmen, die im weiteren Verlauf gezeigt werden, konnten die Höhen aller Cluster entnommen werden, sie liegen zwischen 0.5 Å bis 0.9 Å.

Das auffälligste Merkmal der Aufnahme ist die atomare Struktur der Cluster, die in nachfolgenden Aufnahmen reproduziert dargestellt werden konnte. Der unterste Cluster beinhaltet 20 Atome, die oberen drei Cluster 4, 12 und 12. Um die Positionen der einzelnen Atome auf der (111)-Oberfläche zu ermitteln, wurden ihre Positionen mit den hexagonal angeordneten Fluorionen auf der flachen Terrasse in der Aufnahme in Abbildung 4.6 verglichen. Die Analyse zeigt, dass die Kanten der Cluster entlang der Richtungen orientiert sind, die äquivalent zur [101]-Richtung sind. Desweiteren entsprechen die Abstände der Atome in den Clustern den Nächste-Nachbar-Abständen der Fluorionen auf der (111)-Oberfläche. Eine detaillierte Analyse der Positionen einzelner Atome zeigt, dass einzelne Atome von diesen Positionen jedoch um wenige Prozent abweichen. Ein anderes auffälliges Merkmal der Aufnahme ist der Kontrast einzelner Atome, der sie entweder hell und auffällig oder dunkel darstellt. Helle auffällige Atome sind meistens niedrig koordiniert.

Die Aufnahme bestätigt, dass, wie bei der anderen Clustergruppe gezeigt werden konnte, die auf der Oberfläche vorliegenden Cluster eine Ansammlung mehrerer Atome sind. Aufgrund der guten Qualität der Aufnahme kann sogar geschlußfolgert werden, dass die Atome sich der hexagonalen Anordnung der Fluor- und Calciumionen anpassen.

Nach der Aufnahme in Abbildung 4.13 wurden von diesen Clustern weitere Messungen erstellt, die eine Bewegung der Cluster zeigen und in denen die Spitze aufgrund einer starken Wechselwirkung zwischen Cluster und Spitze modifiziert wurde. Abbildung 4.14 zeigt dazu von links nach rechts drei Aufnahmen der Frequenzverstimmung, die bei mittleren Verstimmungen von -49 Hz, -49 Hz und -47 Hz hintereinander gewonnen wurden und von denen die linke der Aufnahme in Abbildung 4.13 entspricht. Für eine genau Beschreibung wurden die Cluster mit Zahlen gekennzeichnet.

Werden die Positionen der Atome in den Clustern, die in der linken und mittleren Aufnahmen zu sehen sind, miteinander verglichen, so sind sie im ersten, dritten und vierten Cluster gleich. Dagegen hat sich der zweite Cluster verändert: Er zeigt nicht mehr die runde Anordnung der 5 Atome, sondern hat eine längliche Form. Desweiteren ist seine Lage um wenige Ångstrom nach unten verschoben. In der Aufnahme des *damping* (hier nicht gezeigt) ist kein verstärkter Kontrast an der Stelle des zweiten Clusters erkennbar, was darauf hindeutet, dass zwischen den zwei Aufnahmen keine Spitzenänderung aufgetreten ist.

Die rechte Aufnahme zeigt nur noch drei der vier Cluster, der zweite Cluster ist scheinbar nicht mehr vorhanden. An den Stellen, auf welche die schwarzen Pfeile deuten, haben der erste und dritte Cluster ihre Form verändert. Desweiteren sind benachbarte Atome zu einer Form verschmolzen und nicht mehr einzeln erkennbar,



Abbildung 4.14: Spitzeninduzierte Bewegungen von Clustern auf der Oberfläche. Dargestellt sind drei Aufnahmen der Frequenzverstimmung, die Cluster sind numeriert. Die linke Aufnahme ist die gleiche Aufnahme, die in Abbildung 4.13 gezeigt ist. Sie wurde im *constant-height*-Modus gewonnen, so dass die Atome einen gleichförmigen Kontrast aufweisen. Bei den anderen beiden Aufnahmen war der *loop gain* des Abstandsregelkreises größer, so dass aus dem Verhalten der Abstandsregelung sich ein hell-dunkel Kontrast eines Atoms in der Aufnahme der Verstimmung ergibt. Alle Aufnahmen wurden Fourier-gefiltert.

wie es in der mittleren und linken Aufnahme der Fall ist. Das Abzählen der Atome in einem Cluster ist dadurch schwieriger geworden, wenn gar an einigen Stellen fast schon unmöglich. Eine genaue Analyse zeigt, dass sich in dem ersten Cluster 22 Atome, in dem dritten und vierten Cluster 12 Atome befinden, wobei die Zahlen mit einem Fehler von 3 Atomen behaftet sind.

Die eben beschriebenen Unterschiede in der Form und Lage der Cluster ist besonders durch eine Bewegung der Clusteratome zustande gekommen. Am deutlichsten kann dies am zweiten Cluster beobachtet werden, dessen einzelne Atome sich in Richtung des ersten Clusters bewegten, was in der mittleren Aufnahme festgehalten wurde. Sie lagerten sich anschließend an den oberen Teil des ersten Clusters an, wie es in der rechten Aufnahme zu sehen ist. Ein Vergleich der Anzahl der Cluster-Atome vor und nach den Änderungen der Cluster zeigt, dass die Anzahl des dritten und vierten Clusters in etwa gleich geblieben ist. Der erste Cluster besitzt in den letzten Aufnahmen etwa 2 Atome mehr, die teilweise durch die Angliederung des zweiten Clusters hinzugekommen sind.

Die Frage ist, was die Bewegung ausgelöst hat und warum die Atome in der rechten Aufnahme breit abgebildet wurden. Dazu ist in Abbildung 4.15 eine Messungen zu sehen, in der links die Verstimmung (Δf) und rechts die Aufnahme des *damping* (Γ) einen vergrößerten Ausschnitt des ersten Cluster zeigen. Die Messung entstammt aus einer Reihe von Messungen, die zwischen der mittleren und rechten Aufnahme in Abbildung 4.14 erstellt wurden. Im Vergleich zu letzteren beiden Aufnahmen besaß



Abbildung 4.15: Momentanaufnahme der Bewegung mehrerer Atome eines Clusters. links ist die Frequenzverstimmung (Δf), rechts das *damping* (Γ) dargestellt. Der gestrichelte Kreis umgibt den Teil des Clusters, der etwas nach rechts verschoben ist. Die Aufnahmen wurden bei einer mittleren Frequenzverstimmung von -59 Hz gewonnen und nachträglich Fourier-gefiltert.

die Spitze dabei einen geringeren Abstand zur Oberfläche.

In der Rasterzeile, die durch die Pfeile gekennzeichnet sind, scheint der oberste Teil des ersten Clusters, der von dem gestrichelten Kreis umgeben wird, um wenige Ångstrom nach rechts verschoben zu sein. Wird die Aufnahme des *damping* betrachtet, so hat sich das *damping* innerhalb weniger Rasterzeilen vor der Bewegung des Clusters erhöht. Danach ist in dem *damping* kein globaler Kontrastwechsel zu erkennen, so dass keine Spitzenänderung während der Messung stattfand. Die lokale Änderung des *damping* deutet eher daraufhin, dass dort die Wechselwirkung mit der Spitze offenbar so groß war, dass die Bewegung des obersten Teiles des Clusters durch die starke Wechselwirkung mit der Spitze induziert wurde.

Zwischen der mittleren Aufnahme in Abbildung 4.14 und der in Abbildung 4.15 hat die Wechselwirkung offenbar einen kritischen Wert erreicht, so dass eine Spitzenänderung stattfand, bei der sich der vorderste Teil der Spitze geändert hat und infolge dessen die Atome der Cluster in der rechten Aufnahme der Abbildung 4.14 breiter abgebildet wurden. Um zu überprüfen, ob die Clusteratome ihre Positionen und Formen wieder verändern, sobald die modifizierte Spitze der Oberfläche von neuem genähert wird, wurde nach der rechten Aufnahme in Abbildung 4.14 der Abstand der Spitze durch Verringerung der mittleren Verstimmung um 10 Hz reduziert und die Messung oben in Abbildung 4.16 gewonnen. Links oben befindet sich die Topographie-Aufnahme (z), darunter die parallel gewonnene Aufnahme der Frequenzverstimmung (Δf). Zum Vergleich befindet sich die rechte Aufnahme aus Abbildung 4.14 unten links, unten rechts ist die dazugehörige Topographie-Aufnahme zu sehen.



Abbildung 4.16: Form der Cluster in Abhängigkeit des Abstandes zwischen Spitze und Oberfläche. Links sind Topograpie-Aufnahmen (z) zu sehen, rechts Aufnahmen der Frequenzverstimmung (Δf). Aufnahmen einer Zeile gehören einer Messung an: Die obere und untere Messung wurde bei mittleren Verstimmungen von -56 Hz bzw. -47 Hz gewonnen.

Durch die Verringerung des Abstandes hat sich das Erscheinungsbild der Cluster wesentlich verändert. Die Cluster erscheinen in den oberen Aufnahmen eingedrückt, im Gegensatz zu den unteren Aufnahmen. Die Positionen der Atome sind in allen Aufnahmen gleich geblieben, wobei bei erneutem Vergrößern und Verringern des Abstandes zwischen Spitze und Oberfläche diese sich nicht verändert haben und auch alle Merkmale der Aufnahmen reproduziert werden konnten. Offenbar hat sich der vorderste Teil der Spitze nach ihrer Änderung zwar verändert, war danach aber stabil, so dass die Cluster ohne weitere Spitzenänderungen auch bei geringem Abstand zur Oberfläche abgebildet werden konnten.

5. Kontrastbildung und Untergitter auf $CaF_2(111)$

Im Jahr 1995 gelang es erstmalig, im dynamischen Abbildungsmodus des Kraftmikroskops atomare Auflösung zu erzielen. Dem Anfang der Messungen auf der flachen Si(111)7 × 7-Oberfläche [Gie95] folgten Aufnahmen mit atomarer Auflösung auf einem Alkali-Halogenid [BLM⁺97] und später auf einem leitfähigen Oxid [FOI97, RPHT99] sowie auf Metallen [OMU⁺99] und Oberflächen bei tiefen Temperaturen [ASSW99, LHvS⁺00]. In der Arbeitsgruppe Reichling konnte 1998 erstmalig die (111)-Oberfläche von CaF₂ atomar aufgelöst werden [RB99]. Eine bislang aber offene Fragestellung ist die Identifizierung von Kontrasterscheinungen, das heisst, in den Aufnahmen hell oder dunkel abgebildeten Atome einer Atomsorte zuzuordnen. Eine Möglichkeit dazu böte ein Vergleich der Aufnahmen mit Rastertunnel-Aufnahmen, wie es vor kurzem auf der SrTiO₃(100)-Oberfläche gezeigt wurde [KN01]. Eine andere Möglichkeit besteht in der theoretischen Modellierung des atomaren Kontrastes, die aber erst seit kurzem zur Verfügung steht [LSRF99].

Eine direkte Identifizierung anhand der Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche setzt eine sehr ausgereifte Experimentiertechnik in der Kraftmikroskopie voraus, die erst seit kurzem zur Verfügung steht. Einen ersten Schritt bildete ein Vergleich zwischen experimentellen Aufnahmen und theoretischen Simulationen von NaCl-Inseln auf Kupfer [BFK⁺00]. Die experimentellen Aufnahmen zeigen ein regelmässiges kubisches Gitter von hellen Ionen, deren Abstand darauf hindeutet, dass nur eine Sorte von Ionen als helles Gitter abgebildet wird. Auch mit Hilfe theoretischer Rechnungen konnte jedoch nicht auf die chemische Herkunft dieser Ionen geschlossen werden. In der vorliegenden Arbeit wurde das mit komplexeren Systemen versucht, wobei dazu CaF_2 mit seiner (111)-Oberfläche als ein vielversprechender Kandidat erschien, was durch die im folgendem beschriebenen Messungen und Modellrechnungen bestätigt werden konnte [FBSR01].

Im Verlauf der Diskussion wird sich herausstellen, dass der Kontrast der Aufnahmen vom letzten Atom der Spitze getragen wird, wobei seine Polarität die entscheidende physikalische Größe bei der Wechselwirkung zwischen der Spitze und den Oberflächenionen ist [BFRS01]. Eine *Kation-terminierte* Spitze weist einen anderen Kontrast auf als eine *Anion-terminierte* Spitze. Im Kapitel 5.1 werden zwei experimentelle Aufnahmen vorgestellt, die mit simulierten Aufnahmen verglichen werden. Anhand übereinstimmender Merkmale zwischen Experiment und Theorie wird auf das Potential der Spitze und auf die Untergitter der CaF_2 -Oberfläche in den experimentellen Aufnahmen geschlossen. Anschließend erfolgt eine detaillierte Analyse der zwei Aufnahmen in Kapitel 5.3, in dem auf den Einfluss der Spitzenform eingegangen wird. Die letzten zwei Kapitel beschäftigen sich dann mit dem abstandsabhängigen atomaren Kontrast und mit einem besonderen Spitzenphänomen, bei dem ein Wechsel des Spitzenpotentials während der Abbildung statt fand.

5.1 Identifizierung ionischer Untergitter

In Abbildung 5.1 sind zwei Aufnahmen der Frequenzverstimmung (Δf) zu sehen, die im *constant-height*-Modus bei einer mittleren Verstimmung von -126 Hz (links) bzw. -83 Hz (rechts) gewonnen wurden. Die Aufnahmen wurden in zwei separaten Messungen und mit zwei unterschiedlichen Spitzen erstellt.



Abbildung 5.1: Aufnahmen der Frequenzverstimmung, die dreieckförmige Ionen (links) und runde Ionen (rechts) auf der (111)-Oberfläche von CaF_2 zeigen. Beide Aufnahmen wurden nachträglich entzerrt, wobei die linke Aufnahme nachträglich Fourier-gefiltert wurde (siehe dazu Kap. 5.3.1). Unter jeder Aufnahme ist ein exemplarisches Profil zu sehen, dass an der Stelle der Geraden, die entlang der [211]-Richtung orientiert sind, aus den Aufnahmen entnommen wurde. Die Schwingungsamplituden des Biegebalkens betrugen 35 nm und 18 nm für die linke bzw. rechte Aufnahme.

Beide Aufnahmen zeigen Ionen, die hexagonal angeordnet sind und einen Abstand besitzen, der dem Abstand von 3.86 Å benachbarter Ionen der (111)-Oberfläche von CaF₂ entspricht. Eine wichtige Entdeckung in solchen Aufnahmen war, dass die Ionen in der linken Aufnahme eine dreieckige Form besitzen, und in der rechten eine runde. Diese zwei verschiedenen Ionenformen treten auch in vielen anderen Aufnahmen auf, wobei in hintereinander gewonnen Aufnahmen die Merkmale reproduziert werden können.

Mit Hilfe der Profile, die entlang der [$\overline{2}11$]-Richtung an der Stelle der schwarzen Geraden in den Aufnahmen entnommen wurde, kann die Kontrastbildung an einzelnen Stellen im Detail analysiert werden: In der linken Aufnahme kommt die dreieckige Form durch ein Nebenmaximum zustande, das sich auf der rechten Seite des Hauptmaximums befindet. Es wurden 73 Paare des Haupt- und Nebenmaximums, die aus 15 separaten Profilen entnommen wurden, analysiert und die Position des Nebenmaximums zum Hauptmaximum und das Verhältnis derer Höhen ausgemessen. Das Nebenmaximum liegt um (2.5 ± 0.5) Å rechts neben dem Hauptmaximum und das Höhenverhältnis zwischen den Neben- und Hauptmaxima beträgt (0.51 ± 0.37) Å. In der rechten Aufnahme existieren neben den Hauptmaxima kleinere Nebenmaxima. Ein Nebenmaximum befindet sich um (3.3 ± 0.1) Å rechts neben einem Hauptmaximum, d. h. praktisch in der Mitte zwischen den Hauptmaxima, das Höhenverhaltnis beträgt hier 0.33 ± 0.04 .

Die Aufnahmen werden im folgenden mit Aufnahmen aus einer numerischen Simulation verglichen, die Technik der Simulation wird in Kapitel 2.3.3 beschrieben. In der Simulation wird für die mikroskopische Form der Spitze ein kubischer MgO-Cluster verwendet, wobei der Cluster so gedreht werden kann, dass die Spitze mit einem Sauerstoff- oder einem Magnesiumion terminiert ist. Daher werden Spitzen im folgendem als *Anion*- bzw. *Kation-terminiert* bezeichnet. Da die chemische Zusammensetzung des vordersten Teils der Spitzen, die für die Gewinnung der zwei Aufnahmen in Abbildung 5.1 verwendet wurde, unbekannt war, wurden zwei Simulationen mit beiden Spitzensorten durchgeführt.

Die Parameter der Simulationen wurden nach der linken Aufnahme in Abbildung 5.1 wie folgt angepasst. Nach der Aufnahme wurde der abstandsabhängige Verlauf der Frequenzverstimmung aufgenommen, dessen langreichweitiger Teil der Theorie angepasst wurde (siehe Abb. 3.7 in Kap. 3.2). Daraus ergeben sich Parameter, wie beispielsweise der effektive Spitzenradius, welche die langreichweitige Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche charakterisieren. Die Parameter wurden für die folgenden zwei simulierten Aufnahmen verwendet, wobei ein Abstand der Spitze zur Oberfläche von 4.0 Å gewählt wurde, um eine resultierende Verstimmung von -126 Hz zu erhalten, die mit der mittleren Verstimmung der linken Aufnahme in Abbildung 5.1 übereinstimmt. Die Simulationen können ebenfalls nach der rechten experimentellen Aufnahme ausgerichtet werden, doch die Anpassung liefert Parameter der Simulation, die nur die langreichweitige Wechselwirkung beschreiben, jedoch nicht die für den atomaren Kontrast der Aufnahmen wichtige chemische Wechselwikung.

In der ersten Simulation wurden Aufnahmen mit einer Kation-terminierten Spitze erstellt. Auf der linken Seite in Abbildung 5.2 ist die Aufnahme der Verstimmung zu sehen. Große Verstimmungen entsprechen dabei hellen Stellen und umgekehrt. Die Kennzeichnung der Ionen richtet sich nach dem Modell der Spitze und Oberfläche in Abbildung 2.7. Die hellsten Stellen treten genau über den obersten Fluorionen (F(2)) auf, die dreieckig erscheinen.



Abbildung 5.2: Simulierte Aufnahmen und Profile der Frequenzverstimmung auf der CaF₂-Oberfläche für zwei verschiedenen Spitzentypen. In den Aufnahmen und Profilen wurden kleine Skizzen von den drei verschiedenen Ionensorten der ersten drei Lagen als Referenzpunkte eingezeichnet und die Lagen entsprechend Abbildung 2.7 nummeriert (Ca(1): Ca²⁺-Ionen in der zweiten Lage, F(2): F⁻-Ionen der ersten Lage, F(3): F⁻-Ionen der dritten Lage). Die absoluten Abstände werden von der Calciumlage aus angegeben, so dass diese Lage die erste in der Nummerierung ist.

Qualitative und auch quantitative Aussagen über den Kontrast können mit Hilfe des Profils entlang der eingezeichneten [211]-Richtung unterhalb der linken Aufnahme gemacht werden. Der Einfachheit halber wurden die Minima auf den Nullpunkt der Verstimmungsachse gelegt. Rechts neben den Hauptmaxima, die genau über den obersten Fluorionen liegen, erscheinen in einem Abstand von 2.2 Å Nebenmaxima. Die Hauptmaxima enstehen durch eine attraktive Wechselwirkung des positiven Potentials der Spitze mit den obersten Fluorionen. Die Wechselwirkung zwischen der Kation-terminierten Spitze und den weiter entfernten Fluorionen der zweiten Fluorlage (F(3)) ist kleiner und erklärt die kleineren Nebenmaxima. Der geringe Abstand zwischen den zwei Sorten von Maxima lässt beide derart verschmelzen, dass die Hauptmaxima eine Schulter aufweisen, die sie stark asymmetrisch erscheinen lässt und die dreieckige Struktur der obersten Fluorionen in den Aufnahmen hervorruft. Die Simulation zeigt, dass das oberste Fluorion um 0.8 Å in Richtung der Spitze aus der Oberfläche herausgehoben wird, wenn sich die Spitze über dem Ion befindet. Wenn die Spitze sich über dem Calciumion (Ca(2)) befindet, wird letzteres um 0.14 Å in die Oberfläche hereingedrückt. Diese Auslenkungen der Oberflächenionen sorgt für eine Verstärkung der Wechselwirkungen und liefert einen zusätzlichen Beitrag im atomaren Kontrast der Aufnahmen.

Die gleiche Simulation wurde mit einer Anion-terminierten Spitze vollzogen. Die simulierte Aufnahme und das Profil entlang der $[\bar{2}11]$ -Richtung sind auf der rechten Seite von Abbildung 5.2 wiedergegeben. Hier treten die hellsten Stellen genau über den Calciumionen (Ca(1)) auf, die rund erscheinen. Das Profil zeigt ebenfalls kleinere Nebenmaxima, die sich um 3.3 Å auf der rechten Seite der Hauptmaxima befinden. Die Hauptmaxima resultieren aus der attraktiven Wechselwirkung zwischen der Anion-terminierten Spitze und den positiv geladenen Calciumionen, wohingegen die Nebenmaxima durch die repulsive Wechselwirkung mit den unterschiedlich weit entfernten Fluorionen entsteht. Befindet sich die Spitze über dem Calciumion, so wird dieses um 0.18 Å in Richtung der Spitze ausgelenkt, wohingegen das oberste Fluorion um 0.27 Å in die Oberfläche gedrückt wird, wenn sich die Spitze über letzterem befindet.

5.1.1 Vergleich: Experiment-Theorie

Wird zunächst die linke Aufnahme aus Abbildung 5.1 mit den simulierten Aufnahmen verglichen, so ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen dieser und der Aufnahme, die mit einer Kation-terminierten Spitze gewonnen wurde und sich auf der linken Seite der Abbildung 5.2 befindet. Letztere Aufnahme und die experimentelle Aufnahme zeigen deutlich ein Muster mit hellen Dreiecken. Weiterhin ist in den Profilen der experimentellen und simulierten Aufnahmen auf der rechten Seite des Hauptmaximum eine Schulter zu sehen, die von einem Nebenmaximum gebildet wird, das mit dem Hauptmaximum verschmolzen ist. Werden die Abstände zwischen dem Neben- und Hauptmaximum dem Profil der Kation-terminierten Spitze und in dem des experimentellen Profils miteinander verglichen, so stimmen diese ebenfalls gut überein: Die simulierten Profile ergaben einen Abstand von 2.2 Å, aus den Profilen der experimentellen Aufnahme kann ein Abstand von 2.5 \pm 0.5 Å entnommen werden.

Die rechte Aufnahme in Abbildung 5.1 zeigt ebenfalls übereinstimmende Merkmale mit der simulierten Aufnahme, die mit einer Anion-terminierten Spitze gewonnen wurde (rechte Spalte in Abb. 5.2). Beide Aufnahmen zeigen runde Ionen und in den Profilen der Aufnahmen ist das Nebenmaximum klar getrennt vom Hauptmaximum, da es sich in der Mitte zweier Hauptmaxima befindet. Werden die Abstände des Nebenmaximum vom Hauptmaximum miteinander verglichen, so stimmt der theoretische Abstand von 3.3 Å sehr gut mit dem experimentellen Abstand von $(3.3 \pm 0.1) \text{ Å}$ überein.

Aus den zwei Vergleichen kann also geschlußfolgert werden, dass die linke experimentelle Aufnahme in Abbildung 5.1 mit einer Kation-terminierten Spitze gewonnen wurde, und die rechte experimentelle Aufnahme mit einer Anion-terminierten Spitze. Die Kation-terminierte Spitze, die ein positives Potential besaß, bildete also die Fluorionen mit einer dreieckigen Form hell ab, die Anion-terminierte Spitze, die ein negatives Potential hatte, die Calciumionen mit einer runden Form.

Die zwei Vergleiche zeigen allgemein, dass der atomare Kontrast in den experimentellen Aufnahmen nicht nur das oberste Fluorgitter darstellt, sondern sich aus verschiedenen Beiträgen der Untergitter in der Trippellage $F^--Ca^{2+}-F^-$, welche die (111)-Oberfläche von CaF₂ abschließen, zusammensetzt. Es kann also insgesamt zusammenfassend festgestellt werden, dass die Untergitter in der Oberflächenstruktur in den experimentellen Aufnahmen eindeutig identifiziert werden können.

5.2 Abstandsabhängiger Kontrast

Im Kapitel 5.1 wurden Aufnahmen gezeigt, die bei einem bestimmten Abstand der Spitze zur Oberfläche die atomare Struktur zeigen. Es stellt sich die Frage, ob Aufnahmen zu verschiedenen Abständen die gleichen Merkmale aufweisen.

Dazu ist in Abbildung 5.3 in der linken Spalte eine Serie von experimentellen Aufnahmen dargestellt, die im *constant-height*-Modus bei verschiedenen mittleren Frequenzverstimmungen und damit zu verschiedenen Abständen zwischen Spitze und Oberfläche gewonnen wurden (A-C). In der rechten Spalte befinden sich zum Vergleich simulierte Aufnahmen, die zu verschiedenen Abständen berechnet wurden (D-H).

Die bei dem größtem Abstand gewonnene Aufnahme (A) zeigt die diskutierte dreieckige Form der Ionen, die ebenfalls in der folgenden, bei einem geringerem Abstand erstellten Aufnahme zu sehen ist (B). Die Fluorionen wurden also mit einer *Kationterminierten Spitze* abgebildet. In der letzten Aufnahme (C), die bei kleinstem Abstand gemessen wurde, ist im Vergleich zu den vorherigen zwei Aufnahmen jedoch ein deutlicher Unterschied im Kontrast vorhanden, bei dem die obersten Fluorionen in eine Honigwaben-Struktur verschmolzen erscheinen. Wird die Entwicklung des Kontrastes der simulierten Aufnahmen verfolgt, so ist die dreieckige Struktur der obersten Fluorionen in einem Abstandsbereich von 5.00 Å -3.25 Å klar vorhanden (D-F). Wie bei den experimentellen Aufnahmen zuvor, verändert sich der Kontrast in den simulierten Aufnahmen in Abständen unter 3.25 Å : In einem Abstand zwischen 2.75 Å und 2.50 Å ist deutlich eine Honigwaben-Struktur erkennbar, die durch ein Zusammenschmelzen der Fluorionen zustande kommt (G und H).

Eine genauere Analyse ermöglicht ein Vergleich der Profile, die aus den experimen-



Abbildung 5.3:

Atomar aufgelöste Aufnahmen der (111)-Oberfläche von CaF_2 , die bei mittleren Frequenzverstimmungen von -121 Hz, -127 Hz und -140 Hz gewonnen wurden (A-C). In der rechten Spalte befinden sich simulierte Aufnahmen, bei denen die Spitze einen Abstand von 5.00 Å, 3.75 Å, 3.25 Å, 2.75 Å und 2.50 Å zur Oberfläche besaß (D-H). Die experimentelle Aufnahme B entspricht der linken Aufnahme aus Abb. 5.1.

tellen und simulierten Aufnahmen entlang der $[\bar{2}11]$ -Richtung entnommen wurden und in Abbildung 5.4 dargestellt sind. In den ersten zwei experimentellen (A-C) und in den ersten drei simulierten Profilen (D-F) ist übereinstimmend das Hauptmaximum und das kleinere Nebenmaximum zu erkennen, die beide mit abnehmenden Abstand der Spitze zur Oberfläche an Intensität zunehmen. Das kleine Nebenmaximum nimmt dabei jedoch schneller zu als das Hauptmaximum und überragt im experimentellen Profil (C) letztendlich das Hauptmaximum. In den simulierten Profilen F-H ist der Übergang deutlich zu erkennen.

Eine detaillierte Analyse der Simulationen zeigt, dass die in den Aufnahmen und Profilen auftretenden Kontrastphänomene durch eine besondere Wechselwirkung zwischen den Fluorionen und der Spitze zustande kommen, bei der die obersten Fluorionen in Abhängigkeit des Abstandes zwischen Spitze und Oberfläche unterschiedlich ausgelenkt werden. Zur Erklärung dienen die Skizzen in Abbildung 5.5, in welchen der vorderste Teil der Spitze und die oberste Trippellage der CaF₂-





Oberfläche zu sehen sind. Die linke Skizze verdeutlicht die Auslenkung des obersten Fluorions (F(2)), wenn sich die Spitze in Abständen zwischen 5.0 Å und 3.75 Å zur Oberfläche direkt über ihm befindet. Die rechte Skizze symbolisiert die Auslenkung für Abstände unter 3.75 Å.

Befindet sich die Spitze in einem Abstand zwischen 5.0 Å und 3.75 Å direkt über dem Fluorion der obersten Lage, so ist das Fluorion in Richtung der Spitze ausgelenkt. In diesem Abstandsbereich kommt es zu der dreieckigen Form der obersten Fluorionen und der Schulterstruktur der Hauptmaxima in den Profilen, da die Wechselwirkung der Spitze mit dem obersten Fluorion größer ist als mit den Fluorion in der dritten Lage (F(3)). In einem Abstand von 3.75 Å ist die Auslenkung des obersten Fluorions maximal und beträgt etwa 0.9 Å. Die Schulter ist dort am kleinsten und die dreieckige Form am deutlichsten zu sehen.

Wird die Spitze näher als 3.75 Å der Oberfläche genähert, so wird das oberste Fluorion aufgrund repulsiver Wechselwirkungen mit dem vordersten Spitzenatom in die Oberfläche zurückgeschoben, bis es fast seine normale Position in der Oberfläche



Abbildung 5.5:

Auslenkung der Fluorionen in Abhängigkeit des Abstandes zwischen einer Kation-terminierten Spitze und der Oberfläche. Die hellste Kugel entspricht dem obersten Fluorion, das durch Wechselwirkung die mit der Spitze ausgelenkt wird. links: Große Auslenkung bei Abständen größer als 3.75 Å, rechts: Kleine Auslenkung bei Abständen unter 3.75 Å. Fluor- und Calciumionen der CaF₂-Oberfläche sind in den zwei Skizzen entsprechend gekennzeichnet. Das letzte besitzt Spitzenatom ein positives Potential.

bei Abwesenheit der Spitze einnimmt. Die Folge ist seine reduzierte Wechselwirkung mit der Sitze, wobei die Wechselwirkung zwischen der Spitze und dem Fluorion der dritten Lage im Vergleich dazu steigt, was zu einer größer werdenden Schulter der Hauptmaxima führt. In einem Abstand von 2.75 Å ist der Beitrag des obersten Fluorions und des der dritten Lage etwa gleich, so dass das Haupt- und Nebenmaximum die gleiche Höhe besitzen. In den Aufnahmen ist infolge dessen die Honigwabenstruktur zu erkennen, die durch das Verschmelzen der Fluorionen zustande kommt. Bei ganz nahen Abständen kann das Nebenmaximum sogar das Hauptmaximum übertreffen, so dass die Fluorionen der dritten Lage in den Aufnahmen heller erscheinen als die obersten Fluorionen.

Es zeigt sich also, dass sich der Kontrast zu verschiedenen Abständen der Spitze zur Oberfläche wesentlich verändert, wobei die Merkmale des Kontrastes in den experimentellen mit denen in den simulierten Aufnahmen ausgezeichnet übereinstimmen und demnach die Kontrastbildung auf der (111)-Oberfläche vollständig beschrieben werden kann.

5.3 Einfluss der Spitzensymmetrie

Werden die zwei Aufnahmen in Abbildung 5.1 im Detail untersucht, so ist die Übereinstimmung in den Merkmalen der rechten Aufnahme und den simulierten Aufnahmen einer Anion-terminierten Spitze besser als die in den Merkmalen der linken Aufnahme in Abbildung 5.1 und den simulierten Aufnahmen der Kation-terminierten Spitze: Die linke Aufnahme zeigt zwar die dreieckige Form der Fluorionen, nicht jedoch mit der gleichen Qualität, wie sie in der rechten Aufnahme vorliegt. Desweiteren weichen die Positionen der Nebenmaxima in den Profilen der linken Aufnahme mehr von den theoretischen Werten ab, als es der Fall bei der rechten Aufnahme ist. Im folgenden wird sich zeigen, dass die linke Aufnahme mit einer Spitze gewonnen wurde, deren vorderster Teil asymmetrisch war. Ist der vorderste Teil der Spitze asymmetrisch, so werden die Untergitter verzerrt wiedergegeben.

Im folgendem wird zunächst die linke Aufnahme in Abbildung 5.1 im Detail analysiert und der Einfluss der Spitzenform gezeigt. Danach wird die rechte Aufnahme näher untersucht, wo anschließend über mögliche Verwendungen der Aufnahmen diskutiert wird.

5.3.1 Asymmetrische Spitze

Die linke Aufnahme in Abbildung 5.1 wurde Fourier-gefiltert, da ihre Originalaufnahme zu verrauscht war. Die Fourier-Filterung muss sehr präzise durchgeführt werden, um wichtige Details der Aufnahmen nicht herauszufiltern, worauf mit Hilfe der Abbildung 5.6 im folgenden eingegangen wird.

Links oben ist die Originalaufnahme (Δf) und in der Mitte ihre 2D-Fourier-Transformierte (FT), die durch eine Fast-Fourier-Transformation (FFT) gewonnen wurde, dargestellt. Zum Vergleich ist darunter die 2D-Fourier-Transformierte (FT_{SIM}) von der simulierten Aufnahme in Abbildung 5.2 (rechte Reihe, Spalte C) zu sehen. Rechts oben befindet sich die Fourier-gefilterte Originalaufnahme ($\Delta f_{\rm FFT}$) als Ergebnis einer inversen Fast-Fourier-Transformation (FFT⁻¹) der Fourier-Transformierten, die bearbeitet wurde. Die Fourier-gefilterte Aufnahme entspricht der Aufnahme aus Abbildung 5.1.

Die im Ortsraum der Originalaufnahme erkennbare atomare Struktur ist im Frequenzraum der Fourier-Transformierten (FT) erwartungsgemäß durch 6 helle Punkte vertreten, die symmetrich um den Ursprung in Form eines Hexagons angeordnet sind. Die Punkte stimmen mit denen aus der Fourier-Transformierten der simulierten Aufnahme (FT_{SIM}) in der Anordnung gut überein. Aufgrund des Winkels von 9⁰ zwischen der Rasterrichtung und der $[\bar{2}11]$ -Richtung sind die Punkte in der Fourier-Transformierten (FT) jedoch etwas gedreht und erscheinen aufgrund der Drift des Scanners leicht verzerrt. Die Originalaufnahme (Δf) ist vom Rauschen überlagert, welches in der Fourier-Transformierten ebenfalls als Rauschen erscheint. Infolge des schnellen Rasterns und des kleinen *loop-gains* sind parallel zur Rasterrichtung helle und dunkle Streifen in der Originalaufnahme erkennbar, die im reziproken Frequenzraum der Fourier-Transformierten als heller, vertikal verlaufender Streifen erscheint und sich in der Mitte der Fourier-Transformierten befindet. Ein Vergleich zwischen der Position des Streifens und den hellen Punkte zeigt, dass der Streifen keine wesentlichen Punkte überdeckt, die für die atomare Struktur wichtig sind. Der helle Streifen wurde durch einen box-reject-Filter, wie er in der Abbildung durch einen länglichen, weißen Kasten dargestellt wird, herausgenommen. Durch die Position des langen und schmalen box-reject-Filters werden auch Strukturen niedriger Frequenz am Ursprung der Fourier-Transformierten herausgefiltert und somit ein Ebenenabzug vollzogen.



Abbildung 5.6: Fourier-Analyse der in Abbildung 5.1 (links) gezeigten Aufnahme. Links oben ist die Originalaufnahme (Δf) zu erkennen, in der Mitte ihre 2D-Fourier-Transformierte (FT), in der die wesentlichen Filter skizziert sind, und unterhalb die von der simulierten in Abbildung 5.2 (FT_{SIM}). Rechts oben befindet sich die Fouriergefilterte Aufnahme ($\Delta f_{\rm FFT}$). Die eingezeichneten Geraden verlaufen entlang drei äquivalenter [211]-Richtungen und beziehen sich auf die Profile in Abbildung 5.7.

Nach Anwenden des *box-reject*-Filters wurde ein *low-pass*-Filter auf die Fourier-Transformierte angewendet, der Frequenzen größer als 7.0 nm^{-1} unterdrückt. Nach Anwendung beider Filterfunktioen und einer inversen Fourier-Transformation erhält man die Aufnahme oben rechts (Δf_{FFT}), die keine Streifen mehr zeigt und die vom Rauschen befreit ist.

Entlang der drei äquivalenten [211]-Richtungen, die in der Fourier-gefilterten Aufnahme in Abbildung 5.6 durch schwarze Linien dargestellt sind, wurden die in Abbildung 5.7 gezeigten Profile erstellt. Die linke Spalte enthält Profile aus der Originalaufnahme (Δf), die rechte Profile aus der Fourier-gefilterten Aufnahme (Δf_{FFT}).



Abbildung 5.7: Profile entlang von drei äquivalenten [$\overline{2}11$]-Richtungen, wie sie in Abbildung 5.6 schematisch angedeutet sind. Die Profile in der linken Spalte wurden aus der Originalaufnahme (Δf) in Abbildung 5.6 gewonnen, die in der rechten Spalte von der Fourier-gefilterten Aufnahme (Δf_{FFT}) in 5.6.

Die Profile wurden durch Mittelung von 32, 30 und 26 Profilen in den Richtungen 1, 2 und 3 entlang paralleler Ionenreihen gewonnen.

Aufgrund der Symmetrie der (111)-Oberfläche, bei der die drei Richtungen zueinander äquivalent sind, sollten in den drei Profilen exakt gleiche Merkmale auftreten. Werden die Profile betrachtet, so ist dies zunächst grob der Fall: Die Profile der Originalaufnahme weisen in jeder der drei Richtungen auf der rechten Seite der Hauptmaxima eine Schulter auf. Letztere ist in den Profilen der Fourier-gefilterten Aufnahme deutlicher zu erkennen und ist entlang jeder Richtung gleichförmig. Eine strengere Überprüfung ist durch den Abstand der Schulter von dem Hauptmaximum gegeben: Für die Richtungen 1 und 3 beträgt der Abstand (2.4 ± 0.3) Å und (2.6 ± 0.3) Å, wobei das Höhenverhältnis (0.48 ± 0.09) und (1.56 ± 0.12) groß ist. Entlang Richtung 3 sind die Nebenmaxima nur schwer zu erkennen, es lässt sich ein Wert von (2.0 ± 0.6) Å abschätzen. Es zeigt sich also, dass innerhalb des Fehlers der Abstand mit dem Abstand von 2.2 Å, der aus der Simulation mit der



Abbildung 5.8:

Skizze einer asymmetrischen Spitze. Die Spitze besteht aus dem makroskopischen Rumpf, der keinen Beitrag für den atomaren Kontrast in den Aufnahmen liefert. Er ist entlang einer Richtung länglich und seine untere Kante ist zur Oberfläche verkippt. Der vorderste Teil der Spitze wird von drei Spitzenatomen gebildet, die in der Skizze durch Kugeln dargestellt werden. Die Oberflächenatome werden durch die untere Kurve dargestellt.

Kation-terminierten Spitze resultiert, zunächst entlang aller drei Richtungen grob übereinstimmt.

Werden jedoch die Form der Profile und der Abstand aller drei Richtungen genauer betrachtet, so sind geringfügige Unterschiede vorhanden: Die Nebenmaxima in Richtung 1 und 3 sind klar erkennbar, wohingegen sie in Richtung 2 mit den Hauptmaxima zu einer Schulter verschmelzen. Die Abstände in Richtung 1 und 3 sind in etwa gleich, unterscheiden sich aber geringfügig vom Abstand in Richtung 2. Diese Abhängigkeit der Profilformen und der Abstände deuten daraufhin, dass die Oberfläche mit einer asymmetrische Spitze abgebildet wurde, bei der die Wechselwirkung entlang äquivalenter Oberflächenrichtungen unterschiedlich war. Zur Veranschaulichung einer asymmetrischen Spitze hilft die Skizze in Abbildung 5.8, in der die Spitze in einer Seitenansicht zu sehen ist.

Einen weiteren Hinweis auf eine asymmetrische Spitze kann aus dem abstandsabhängigen Verlauf der Frequenzverstimmung und dem Vergleich mit einer angepassten theoretischen Kurve entnommen werden, die in Abbildung 5.9 zu sehen sind. Der Verlauf wurde nach der Aufnahme in Abbildung 5.1 gewonnen.

Der abstandsabhängige Verlauf der Verstimmung zeigt, dass sich die Verstimmung in einem Abstand von 6 nm bis 1.5 nm langsam vergrößert und bei Abständen unter einem Nanometer gleichmäßig schnell zunimmt. Zum Vergleich gibt die durchgezogene Kurve die bestmögliche numerische Anpassung an die experimentelle Kurve an, wie es in Kapitel 3.2 beschrieben wurde. Die theoretische Kurve entspricht zwar dem groben Verlauf der experimentellen Kurve, stimmt jedoch nicht perfekt mit ihr überein. Wie in Kapitel 3.2 erwähnt wurde, können die Abweichungen der zwei Kurven auf eine Spitze zurückgeführt werden, die an ihrem vordersten Teil eine Asymmetrie aufweist. Im nächsten Kapitel 5.3.2 wird gezeigt, dass eine Spitze, mit der perfekte Aufnahmen gewonnen werden können, einen anderen abstandsabhängigen Verlauf der Frequenzverstimmung aufweist, als er in Abbildung 5.9 zu sehen ist.



Abbildung 5.9:

Abstandsabhängiger Verlauf der Frequenzverstimmung, die nach der linken Aufnahme in Abb. 5.1 gewonnen wurde. Der Verlauf wurde aus der Abbildung 3.7 entnommen. Er entspricht dort der experimentellen Kurve der stumpfen Spitze, deren Biegebalken eine Schwingungsamplitude $35\,\mathrm{nm}$ besaß. von Abstand wurde Der aus der numerischen Anpassung ermittelt, näheres dazu steht in Kap. 3.2.

5.3.2 Symmetrische Spitze

Die sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie in Kapitel 5.1 zeigt, dass die experimentelle Aufnahme auf der rechten Seite in Abbildung 5.1 mit einer Anion-terminierten Spitze gewonnen wurde und dass ihr vorderste Teil symmetrisch war, was ein reiner Zufall war. Im folgenden wird die Aufnahme einer strengeren Analyse unterzogen, bei der die Profile entlang aller drei Richtungen untersucht werden, die zur $[\bar{2}11]$ -Richtung äquivalent sind. Diese Analyse wird für die Aufnahmen beider Rasterrichtungen vollzogen.

In Abbildung 5.10 sind zunächst die Aufnahmen für Vorwärts- (\Rightarrow) und Rückwärtsrichtung (\Leftarrow) zu sehen. Bemerkenswert ist die völlige Übereinstimmung an Bildinformationen beider Aufnahmen: Sowohl in der Vorwärts- als auch in der Rückwärtsrichtung haben die Ionen eine perfekt runde Form und erscheinen als Kugeln. Aufgrund der ausgezeichneten Qualität der Aufnahmen wurde auf eine nachträgliche Fourier-Filterung verzichtet.

Um die Richtungsunabhängigkeit entlang der Richtungen, die äquivalent zur [211]-Richtung sind, zu überprüfen, wurden Profile in jeder der zwei Aufnahmen und entlang der drei Richtungen erstellt. Dabei wurden für jede der drei Richtungen mehrere Profile entlang äquivalenter Ionenreihen gemittelt. Die gemittelten Profile sind in Abbildung 5.11 zu sehen und wurden so nummeriert, dass deren Richtung aus der linken Aufnahme der Abbildung 5.10 entnommen werden kann. Jedes Profil ist grau dargestellt, wobei über ihnen sich diejenigen Profile befinden, die aus der Fourier-transformierten Aufnahme, die hier nicht gezeigt ist, entnommen wurden. Zum Vergleich befinden sich unten die Profile aus simulierten Aufnahmen, die mit einer Anion-terminierten Spitze berechnet wurden.



Abbildung 5.10: Aufnahmen, die mit einer Anion-terminierten Spitze gewonnen wurde, in der Vor- und Rückwärtsrichtung (links und rechts). Die Schwingungsamplitude des Biegebalkens war (48 ± 1) nm groß. Die Aufnahmen wurden bei einer Verstimmung von -83 Hz im constant-height-Modus gewonnenen. Sie wurden nachträglich entzerrt. Vor der Aufnahme wurde die Spitze mit der Oberfläche in Kontakt gebracht, um eine gute Auflösung zu erreichen. Die drei Geraden geben die Richtungen an, entlang derer die Profile aus Abb. 5.11 orientiert sind.

Die Profile aus den Fourier-transformierten Aufnahmen zeigen Nebenmaxima, die fast in der Mitte der Hauptmaxima lokalisiert sind. Die grau unterlegten Profile aus den Originalaufnahmen bestätigen deutlich die Lage und die Form der Nebenmaxima. Folgende Tabelle gibt die Positionen der Nebenmaxima für alle Profile an.

Rasterrichtung	Richtung 1	Richtung 2	Richtung 3
\Rightarrow	(3.2 ± 0.4) Å	(3.2 ± 0.4) Å	(3.1 ± 0.4) Å
\Leftarrow	(3.3 ± 0.4) Å	(3.5 ± 0.4) Å	(3.4 ± 0.4) Å

Die Werte und ihr Mittelwert von (3.3 ± 0.1) Å stimmen innerhalb ihrer Fehlergrenzen mit dem theoretischen Wert von 3.3 Å der Anion-terminierten Spitze sehr gut überein.

Die zwei Aufnahmen sind ein Beispiel für das Abbilden mit einer perfekten Spitze: Wegen der runden Ionenform und der sehr guten Übereinstimmung der Lage der Maxima zwischen Experiment und Theorie kann vermutet werden, dass die Aufnahmen mit einer Spitze gewonnen wurden, deren vorderster Teil sehr symmetrisch war und wahrscheinlich von einem Spitzenatom abgeschlossen wurde, wie es in Abbildung 5.12 skizziert ist. Besitzt die Spitze eine hohe Symmetrie, so ist die Wechselwirkung entlang äquivalenter Richtungen gleich.



Abbildung 5.11: Profile aus den Aufnahmen der Anion-terminierten Spitze in Abb. 5.10. Erklärungen stehen im Text.

Ein Hinweis darauf, dass die Spitze nur von einem Atom abgeschlossen wurde, ist im abstandsabhängigen Verlauf der Frequenzverstimmung vorhanden, der in Abbildung 5.13 gezeigt ist. Der abstandsabhängige Verlauf der Verstimmung zeigt, dass sich in einem Abstand von 6 nm bis 1 nm die Verstimmung langsam vergrößert. Ab einem Abstand von 1 nm setzt eine rapide Zunahme der Verstimmung ein, die darauf hindeutet, dass kurzreichweitige Kräfte einsetzen, die nur auf den vordersten Teil der Spitze wirken, der im Idealfall von einem Atom gebildet wird.



Abbildung 5.12:

Skizze einer symmetrischen Spitze. Der makroskopische Körper der Spitze besteht aus einem Kegel, der keinen Beitrag für den atomaren Kontrast in den Aufnahmen liefert. Der vorderste Teil der Spitze wird durch ein Spitzenatom in Form einer Kugel dargestellt, die für den atomaren Kontrast zuständig ist. Die Oberflächenatome werden durch die untere Kurve dargestellt.

Im Gegensatz dazu zeigt der Verlauf der *Kation-terminierten Spitze* in Abbildung 5.9 keine deutlich erkennbare rapide Zunahme der Verstimmung, die Verstimmung nimmt eher gleichmäßig zu. Letzteres kann, wie in Kapitel 3.2 erläutert, durch das Einsetzen der chemischen Wechselwirkung auf mehrere Spitzenatome erklärt werden.



Abbildung 5.13:

Abstandsabhängiger Verlauf der Verstimmung, die nach den Aufnahmen in Abb. 5.10 gewonnen wurden. Die Aufnahmetechnik dieses Verlaufes war die gleiche, die in Kapitel 3.2 beschrieben wird. Der Nullpunkt wurde willkürlich am Anfang des Kurve gesetzt. Er gibt nicht den Abstand der Spitze zur Oberfläche an.

Die Aufnahmen, die mit einer Anion-terminierten Spitze gewonnen wurden, bilden eine wichtige Grundlage für die Kalibrierung von Spitzen: Rechnungen anderer Ionenkristalle lassen vermuten, dass das Potential der Spitze im allgemeinen die wichtigste physikalische Größe im Abbildungsprozess ist und die gleichen Abbildungsmechanismen gelten wie auf CaF_2 [Fos00]. Da ein Vergleich zwischen Experiment und Theorie, bei dem eindeutig Untergitter identifiziert werden können, jedoch nicht auf allen Oberflächen von Ionenkristallen angestellt werden kann [BFK⁺00], bietet sich eine sinnvollere Vorgehensweise an: Aufgrund der Symmetrie der (111)-Oberfläche von CaF_2 können nicht nur die Untergitter identifiziert werden, sondern auch das Potential der Spitze bestimmt werden. Calciumfluorid könnte sich daher sehr gut für die Kalibrierung der Spitze eigenen. Ist das Potential der Spitze anhand von Aufnahmen der CaF_2 -Oberfläche geeicht, so können Aussagen über die Oberflächenionen anderer Ionenkristalle getroffen werden. Dabei muss auf der CaF_2 -Oberfläche die Spitze beispielsweise durch Kontakt mit der Oberfläche solange präpariert werden, bis von dieser Oberfläche Aufnahmen der Qualität vorliegen, wie sie in den Aufnahmen der Abbildung 5.10 vorhanden ist.

5.4 Atomarer Kontrast vor und nach einem Spitzenwechsel

Im folgenden wird auf den atomaren Kontrast eingegangen, der sich während der Messung aufgrund von Spitzenänderungen ändern kann. Es wird dabei gezeigt, wie diese Aufnahmen helfen können, den komplizierten Mechanismus einer Spitzenänderung zu verstehen.

Abbildung 5.14 zeigt eine Messung, in der eine Spitzenänderung während des Rasterns erfolgte. Rechts neben der Verstimmung (Δf) ist ebenfalls das *damping* (Γ) zu sehen. Unterhalb der zwei Aufnahmen befinden sich zwei Profile, entlang der [$\overline{2}11$]-Richtung an den schwarz eingezeichneten Linien in der Verstimmungs-Aufnahme. Zum Vergleich sind die simulierten Profile aus Kapitel 5.1 als unterbrochene Linien ebenfalls dargestellt.

Ein Vergleich mit den simulierten Profilen läßt vermuten, dass im unteren Teil der Aufnahme die Spitze ein negatives Potential besaß und die Calciumionen abgebildet wurden. Nach Kapitel 3.3 ist der Sprung im *damping* durch eine Änderung des vordersten Teils der Spitze hervorgerufen worden. Die dreieckige Ionenformen und die Schulterstrukur in den Aufnahmen lassen vermuten, dass nach der Spitzenänderung die Spitze offenbar ein positives Potential besaß, so dass die Fluorionen hell abgebildet wurden.

In der Aufnahme des *damping* fällt sofort auf, dass das *damping* nach etwa 2/3 der Aufnahme sprungartig heller ist als zuvor. Der anfängliche Wert von 1.7 (a.u.) springt auf 1.8 (a.u.). Ab dieser Stelle ist in der Verstimmung eine Änderung des Kontrastes zu sehen. In dem unteren Teil der Aufnahme haben die Ionen eine helle runde Form, die bei dunkleren Grauwerten ovalförmig ist. Im oberen Teil der Aufnahme ist die Form der Ionen eindeutig dreieckig. Im Profil 1 treten Nebenmaxima auf, die zwischen den Hauptmaxima lokalisiert sind. Im Profil 2 existieren keine Nebenmaxima, sie sind mit den Hauptmaxima zusammengeschmolzen und bilden eine rechte Schulter der Hauptmaxima.

Es stellt sich die Frage, wie die Spitzenänderung stattgefunden hat. Um dieser Frage nachzugehen, erfolgt mit Abbildung 5.15 eine genaue Analyse der Verstim-



Abbildung 5.14: Eine Spitzenänderung während des Abbildens mit atomarer Auflösung. Links oben befindet sich die Aufnahme der Frequenzverstimmung (Δf), die nachträglich entzerrt und Fourier-gefiltert wurde. Die zwei unteren Graphiken enthalten experimentelle Profile (durchgezogen), die an den zwei verschiedenen Stellen der Aufnahme entnommen wurden, und simulierte Profile (unterbrochen). Rechts oben befindet sich die Aufnahme des *damping* (Γ). Die Aufnahmen wurden im *constant-height*-Modus bei einer mittlere Frequenzverstimmung von -146 Hz gewonnen. Die Amplitudenschwingung lag dabei bei 35 nm und es wurde eine Gleichspannung von -0.12 V zwischen Spitze und Probe zum Kompensieren elektrostatischer Kräfte während des Rasterns angelegt.

mungsaufnahme aus Abbildung 5.14.

Über die Aufnahme wurde ein graues Gitter gelegt, dessen Geraden entlang der Richtungen verlaufen, die zur $[\bar{1}01]$ -Richtung äquivalent sind, und dessen Schnittpunkte auf den obersten Fluorionen (F(2)) des obersten Drittels der Aufnahme liegen. Auf der schwarzen, entlang der $[\bar{2}11]$ -Richtung verlaufenden Gerade wurde die Positionen der Ionen markiert. Die Farben, Radien und Bezeichnungen entsprechen denen aus der Abbildungen 5.2.

Wegen der repulsiven Wechselwirkung der Kation-terminierten Spitze erscheinen die Calciumionen im oberen Drittel der Aufnahme dunkel. Das Gitter und die Skizzen verdeutlichen, dass die Calciumionen sich in den Dreiecken befinden, deren Spitzen nach unten zeigen. Als Beispiel wurde ein solches Dreieck, das ein Calciumion beinhaltet, schwarz umrahmt. Im unteren Teil der Aufnahme erscheinen die Calciumionen wegen der attraktiven Wechselwirkung mit einer Anion-terminierten Spitze



Abbildung 5.15: Analyse der Verstimmungsaufnahme aus Abbildung 5.14. Der Aufnahme wurde ein graues Gitter aufgelegt, so dass die Schnittpunkte des Gitters auf den obersten Fluorionen (F(2)) des oberen Drittels der Aufnahme liegt.

hell. Es fällt sofort auf, dass die Calciumionen sich in Dreiecken befinden, deren Spitzen nach oben zeigen. Als Beispiel dient die Skizze des Ca(1)-Ions, das sich im unteren schwarzen Dreieck befindet.

Alle Calciumionen müssen sich in Dreiecken befinden, die entweder nur nach oben oder nur nach unten zeigen. Demzufolge ist während des Spitzenwechsels das Anion der Spitze, das den Kontrast im unteren Teil der Aufnahme bestimmte, von einem Kation "abgelöst" worden, wobei das Kation sich an einer anderen Stelle der Spitze befand. Die Vektoren geben die nächsten vier Calciumpositionen an, welche die Calciumionen im oberen Teil der Aufnahme einnehmen. Die Richtungen und Längen können direkt auf den vordersten Teil der Spitze projiziert werden und geben damit den geringsten Abstand zwischen den Ionen an der Spitze mit vier möglichen Richtungen an. Entlang der Richtungen 1 bis 3 beträgt die Länge (2.4 ± 0.4) Å, entlang Richtung 4 beträgt sie (4.2 ± 0.4) Å. Aufgrund der periodischen (111)-Anordnung der Oberflächenionen existieren weitere mögliche Abstände, die sich additiv aus den Gittervektoren und den vier Strecken zusammensetzen.

Nach Kapitel 3.3.1 kann eine Spitzenänderung mehrere Ursachen haben: Es können sich während einer Spitzenänderung die Atome vorne an der Spitze umgruppieren, oder ein Spitzenatom von der Spitze desorbieren, so dass ein anderes Spitzenatom für den Kontrast der Aufnahmen verantwortlich wird. Desweiteren besteht die Möglichkeit, dass ein Teilchen- oder Ladungstransfer zwischen Spitze und Oberfläche stattfindet.

Eine detaillierte Analyse der Ionenformen im unteren Teil der Aufnahme in Abbildung 5.15 könnte einen klaren Hinweis darauf liefern, was während des Abbildens womöglich passiert ist. Die Form der Calciumionen ist bei hellen Grauwerten rund, weicht dann aber bei dunkleren Grauwerten von der runden Form ab. Die Stellen mit den dunkelen Grauwerten erscheinen als Schatten über den Calciumionen und befinden sich genau unter den Schnittpunkten des Gitters. Dem oberen Teil der Aufnahme entsprechend, befinden sich die Schatten genau an den F(1)-Positionen. Besonders deutlich ist ihre Position an der Stelle des schwarz gestrichelten Kreises in Abbildung 5.15 zu erkennen, wo die Formen des Calcium- und Fluorions zusammen fließen. Eine plausible Erklärung für die unsymmetrische Form der Calciumionen könnte eine Spitze sein, die sowohl ein Anion aber auch ein Kation an ihrem vorderen Ende trug. Das Anion lieferte den Hauptanteil zur Wechselwirkung und bildete die Calciumionen ab. Das Kation hatte dagegen einen weiteren Abstand zur Oberfläche oder geringeres Wechselwirkungspotential und bildete die Fluorionen schwach ab, so dass insgesamt die Calciumionen im unteren Teil der Aufnahme eine leichte unsymmetrische Form haben. Während des Spitzenwechsels ist das Anion ausgeschaltet worden, so dass nur das Kation einen Beitrag zur Wechselwirkung lieferte und die Fluorionen abbildete, die eine deutliche dreieckige Form aufweisen.
6. Dynamische Phänomene auf $CaCO_3(10\overline{1}4)$

Calcit, im Deutschen auch als Kalkspat bezeichnet, kommt häufig in der Natur vor, wie beispielsweise in Kalkstein, Kreide oder Marmor [HW95], und ist durch seine optische Eigenschaft als stark doppelbrechendes Medium bekannt [GV93]. Die (1014)-Oberfläche von Calcit ist die stabilste aller Spaltflächen [dLP97], die in vielen experimentellen und theoretischen Untersuchungen studiert wurde [SHJ91, SLJ94, dLP97]. In der Kraftmikroskopie wurden eine Vielzahl von Untersuchungen erstellt, welche beispielsweise das Wachstum der Kristalle in wässriger Lösung und die Bewegung von Stufen analysiert [HGMH92]. Es zeigt sich, dass es entlang einer spezifischen Oberflächenrichtung zwei Sorten von Stufen existieren, die unterschiedlich schnell wandern [LLBE96]. Bezüglich der atomaren Struktur wurden bisher Aufnahmen im statischen Modus gewonnen, welche atomare Strukturen der Oberfläche zeigen, die den kovalent gebundenen CO_3^{2-} -Gruppe zugeordnet werden [SEN94, LLBE96]. Obwohl im statischen Abbildungsmodus keine atomare Auflösung möglich ist [SLFC99, HHL⁺94], wird in einer Untersuchung vermutet, dass dieses auf der (1014)-Oberfläche doch möglich ist, wenn in wässriger Umgebung gearbeitet und der Abstand der Spitze zur Oberfläche über Kapilarkräfte stabilisiert werden kann [OB93].

Der Ausgangspunkt dieser Arbeit für die Untersuchungen der $(10\bar{1}4)$ -Oberfläche von Calcit war, dass nach Erreichen der atomaren Auflösung auf der CaF₂-Oberfläche und der anschließenden Interpretation des Kontrastes die Untersuchungen von Oberflächen anderer Kristallsysteme ausgedehnt wurden. Die $(10\bar{1}4)$ -Oberfläche bot sich dafür nicht nur aufgrund ihrer einfachen Präparation durch Spalten an, sondern auch wegen der verschieden gebundenen Atome, welche die Oberfläche bilden: Gehen die Calciumionen mit den CO_3^{2-} -Gruppen eine ionische Bindung ein, so ist die CO_3^{2-} -Gruppe kovalent gebunden, wobei es herauszufinden galt, ob diese Gruppe im dynamischen Abbildungsmodus atomar aufgelöst werden kann. Desweiteren ist die $(10\bar{1}4)$ -Oberfläche aufgrund ihrer niedrigen Symmetrie interessant, um beispielsweise den Einfluss der Spitze auf die Abbildung zu untersuchen.

In diesem Kapitel werden nach einer kurzen Beschreibung der Kristallstruk-

tur von Calcit und seiner $(10\overline{1}4)$ -Oberfläche auf Spaltstufen eingegangen, die auf der Oberfläche vorliegen. Anschließend werden die markantesten Erscheinungen während des Abbildens mit atomarer Auflösung vorgestellt, die mit Hilfe einer systematischen Messerie aufgeklärt werden konnten. Dabei wird auf den Einfluss der Spitze und ihrer Struktur auf die Kontrastbildung eingegangen.

6.1 Kristallstruktur

Calcit hat eine rhomboedrische Kristallstruktur, die der Raumgruppe R3c angehört. Die linke räumliche Darstellung in Abbildung 6.1 zeigt die Einheitszelle.

Die zwei kurzen Vektoren der Einheitszelle haben eine Länge von $|\vec{a}| = |\vec{b}| = 4.80 \text{ Å}$ und schließen einen Winkel von 120⁰ ein. Der dritte Vektor steht auf beiden Vekto-



Abbildung 6.1: Räumliche Darstellung der Einheitszelle (links) und Draufsicht der (10 $\overline{1}4$)-Oberfläche (rechts) von Calcit. In der Einheitszelle stellen große helle Kugeln die O-Atome, mittel große dunkle Kugeln die Ca-Ionen und kleine schwarze Kugeln die C-Atome dar. Eingezeichnet ist die Lage der (10 $\overline{1}4$)-Ebene in der Einheitszelle. Der Doppelpfeil repräsentiert dabei den Abstand zweier benachbarter (10 $\overline{1}4$)-Ebenen, der einer Monolage entspricht. Für den Verlauf des Kapitels sind die wichtigsten Richtungen auf der Oberfläche eingezeichnet.

ren senkrecht und hat eine Länge von $|\vec{c}| = 17.48$ Å. Drei Sauerstoffatome gehen mit einem Kohlenstoffatom jeweils in einem Abstand von 1.35 Å kovalente Bindungen ein und bilden eine CO_3^{2-} -Gruppe. Die Bindungen der CO_3^{2-} -Gruppen mit den Calciumatomen ist ionischer Natur, wobei die Calciumatome zweifach positiv und die CO_3^{2-} -Gruppe zweifach negativ geladen sind. Der Abstand zwischen einem Ca²⁺-Ion und einer CO_3^{2-} -Gruppe beträgt 3.2 Å [dLPH99].

Calcit weist entlang verschiedener Kristallrichtungen mehrere Spaltoberflächen auf, von denen die $(10\overline{1}4)$ -Oberfläche am stabilsten ist. Entlang dieser Oberfläche kann der Kristall am einfachsten gespalten werden. Alle anderen Oberflächen haben eine weitaus höhere Oberflächenenergie [dLP97]. Die $(10\overline{1}4)$ -Ebene ist in der linken Darstellung in Abbildung 6.1 durch die gestrichelte Gerade gekennzeichnet, die Ebene schaut aus der Zeichenebene heraus. Die (1014)-Oberfläche ist nicht polar und besteht aus Ca^{2+} -Ionen und den negativen CO_3^{2-} -Gruppen, die in einem regelmäßigen Gitter angeordnet sind [LLBE96]. Die rechte Skizze in Abbildung 6.1 zeigt die (1014)-Oberfläche in einer Draufsicht. Die großen ausgefüllten Kreise stellen die Sauerstoffatome dar, von denen jeweils drei ein kleines schwarzes Quadrat umgeben, welches einem Kohlenstoffatom entspricht. Die Calciumionen sind durch kleine schwarze Kreise dargestellt. Jede CO_3^{2-} -Gruppe besitzt ein Sauerstoffatom, das mit den Calciumionen und den Kohlenstoffatomen in einer Ebene liegt. Die anderen zwei Sauerstoffatome liegen jeweils 0.8 Å oberhalb und unterhalb der Ebene. Um die verschiedenen Höhen der Sauerstoffatome darzustellen, wurden die drei Sorten in der Skizze unterschiedlich eingefärbt. Das Rechteck stellt die Einheitszelle der (1014)-Oberfläche dar, die eine Länge von $|\vec{d_1}| = 8.1 \text{ Å}$ und eine Breite von $|\vec{d_2}| = 5.0$ Å besitzt. Senkrecht zu $\vec{d_1}$ sind die obersten Sauerstoffatome entlang einer Linie ausgerichtet und weisen dagegen einen Zick-Zack-Verlauf parallel zu $\vec{d_1}$ auf. Der Zick-Zack-Verlauf ist um 0.8 Å ausgelenkt und wird durch die gestrichelte Linie in der Skizze angedeutet [LLBE96].

Werden die Ionenreihen entlang der [010]- und $[\bar{4}\bar{2}1]$ -Richtung betrachtet, so existiert zwischen den Ca²⁺- und den CO₃²⁻-Reihen ein Unterschied: Werden die Ca²⁺-Ionen betrachtet, so formen sie ein rechteckiges, symmetrisches Gitter. Demnach sind sowohl entlang der [010]- als auch entlang der $[\bar{4}\bar{2}1]$ -Richtung benachbarte Ca²⁺-Reihen identisch. Dagegen sind benachbarte CO₃²⁻-Reihen nur entlang der $[\bar{4}\bar{2}1]$ -Richtung identisch, entlang der [010]-Richtung sind sie inäquivalent. Letztere Reihen lassen daher die (1014)-Oberfläche von Calcit weniger symmetrisch als die (111)-Oberfläche der Fluoride erscheinen.

6.2 Spaltstufen

Nach dem Spalten des Calcit-Kristalls finden sich Spaltstufen auf der Oberfläche, deren Höhen einem Vielfachem einer Höhe von $h_{\rm ML} = 1/\sqrt{2} |\vec{c}| \approx 3.1$ Å entsprechen und entlang der [$\bar{4}\bar{8}1$]-, [$\bar{4}41$]- und [010]-Richtungen verlaufen [SEN94]. Stufenhöhen, die genau einem Vielfachen von $h_{\rm ML}$ entsprechen, werden im folgendem als Monolage



Abbildung 6.2: Spaltoberfläche von Calcit. Beide Aufnahmen zeigen die Topographie der Oberfläche und wurden bei mittleren Frequenzverstimmungen von -8.5 Hz und -15 Hz gewonnen. Die rechte Aufnahme zeigt Stufen, deren Kanten aufgrund einer Doppelspitze einen Schatten aufweisen.

bezeichnet.

An verschiedenen Stellen der Oberfläche oder nach erneutem Spalten können unterschiedliche Topographien beobachtet werden, wie es die zwei exemplarischen Aufnahmen in Abbildung 6.2 zeigen. Die linke Aufnahme zeigt spitz zulaufende Spaltstufen, die alle Monolagen sind und Terrassen einer Breite von meist 100 nm oder mehr trennen. Nach der linken Aufnahme wurde der Kristall erneut gespalten und die rechte Aufnahme gewonnen. Letztere zeigt eine stark zerklüftete Oberfläche, die Stufen einer Höhe von mehreren Monolagen aufweist. Die Stufen trennen Terrassen, die nur noch wenige zehn Nanometer breit sind, und einen ungeraden Verlauf haben. Anhand der atomar aufgelösten Aufnahmen in Kapitel 6.3 konnte die Orientierung der Kanten in beiden Aufnahmen ermittelt werden. Sie verlaufen entlang der $[\bar{4}\bar{8}1]$ -, $[\bar{4}41]$ und [010]-Richtung. Andere Aufnahmen zeigen, dass die Oberfläche auch über Bereiche von Mikrometern flach sein kann, ohne dass eine Stufe auftaucht.

Im folgenden wird auf Phänomene beim Rastern großer Ausschnitte der Calcit-Oberfläche näher eingegangen. Dazu dient die links in Abbildung 6.3 gezeigte Topographie-Aufnahme. Vor der Aufnahme ist die Spitze in Kontakt mit der Oberfläche gekommen. Die Topographie-Aufnahme zeigt spitz zulaufende Spaltstufen, an deren Kanten einzelne helle Punkte erkennbar sind. Sie wurden oft beobachtet und rühren entweder von Ladungen oder von angehäuftem Material her. Von einigen dieser hellen Erhebungen gehen Streifen aus, die parallel zur Rasterrichtung liegen. Wird die Topographie-Aufnahme mit der Aufnahme des *damping* auf der rechten



Abbildung 6.3:

Starke Wechselwirkungen während des Rasterns auf Calcit. Links ist die Topographie (z) und rechts das damping (Γ) dargestellt. Die Aufnahmen wurden bei einer mittleren Frequenzverstimmung von nur -8.5 Hz gewonnen.

Seite verglichen, so finden sich an den hellen Punkten ebenfalls Streifen, die einen starken hell-dunkel Kontrast aufweisen.

Diese und viele andere Messungen zeigen, dass nach jedem Kontakt zwischen Spitze und Oberfläche eine mittlere Frequenzverstimmung von nur wenigen Hertz benötigt wird, um die Oberfläche meistens mit einer guten Qualität abzubilden. Befindet sich die Spitze während des Rasterns jedoch über den Ladungen bzw. angehäuftem Material der Stufenkanten, so treten starke Wechselwirkungen auf, welche die Abbildung beeinträchtigen. Die Biegebalkenschwingung reagiert dabei sehr empfindlich auf diese starken Wechselwirkungen, was sich besonders im *damping* durch eine Kontraständerung bemerkbar macht.

Wird in diesen Messungen die Spitze durch Vermindern der mittleren Verstimmung um nur wenige Hertz der Oberfläche genähert, so bricht die Schwingung während der Messung zusammen und die Spitze gerät in Kontakt mit der Oberfläche. In solchen Fällen kann nach dem Kontakt die Oberfläche nicht mehr gut abgebildet werden, so dass die Messung abgebrochen werden muss. Nach dem Abbruch der Messung muss die Schwingung der Spitze neu aufgebaut werden, um an einer anderen Stelle der Oberfläche wieder eine gute Auflösung zu erhalten.

Wird dennoch versucht, die Kontaktstelle nach erneutem Aufbau der Schwingung abzubilden, so treten die folgenden Phänomene beim Abbilden auf: In Abbildung 6.4 zeigen Aufnahmen der Topographie (links) und des *damping* (rechts) einen Ausschnitt der Oberfläche, mit der die Spitze in einer Messung zuvor an der durch den weißen Pfeil markierten Stelle in den Kontakt gekommen ist.

In den ersten zwei Dritteln der Topographie-Aufnahme sind spitz zulaufende Stufen in der Topographie zu sehen. Im oberen Teil der Aufnahmen geht die Stufentopographie innerhalb einer Region mehrerer Rasterzeilen, welche die Stelle des Kontaktes beinhaltet, völlig verloren. Die Aufnahme des *damping* ist dort hell-weiss und hat den zweifachen des anfänglichen Wertes angenommen. Nach dieser Region sind in der Topographie-Aufnahme wieder Stufen erkennbar, welche die Topographie im unteren Teil der Aufnahme fortsetzen. Das *damping* ist gesunken, wobei der Wert um den Faktor 1.3 größer ist, als der anfängliche Wert. Die Aufnahme konnte



Abbildung 6.4: Die Calcit-Oberfläche nach einem Kontakt mit der Spitze. Auf der linken Seite ist die Topographie (z) abgebildet, auf der rechten Seite das *damping* (Γ). Die Aufnahme wurde bei einer mittleren Verstimmung von -2.5 Hz gewonnen.

reproduziert werden.

Diese Phänomene werden oft in Messungen beobachtet, in denen versucht wird, die Kontaktstelle abzubilden. Die Messungen zeigen, dass an der Kontaktstelle eine starke Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche vorliegt und dass die Spitze aufgrund dessen nachträglich einen Bereich der Oberfläche, der mehrere Rasterzeilen abdeckt, weiter modifiziert. Was dabei abläuft ist noch nicht klar, aber es ist wahrscheinlich, dass die Spitze an der Kontaktstelle Ladungen oder Material aufgreift, die sie in den nachfolgenden Rasterzeilen wieder verliert.

6.3 Atomare Auflösung

Die ersten atomar aufgelösten Aufnahmen, die auf der Calcit-Oberfläche gewonnen wurden, sind in Abbildung 6.5 dargestellt und zeigen die markantesten Erscheinungen, die beim Abbilden der Oberfläche auftreten. Die Aufnahmen wurden hintereinander im *constant-height*-Modus gewonnen und unterscheiden sich nur in der Rasterrichtung, die vor der rechten Aufnahme um 90⁰ gedreht wurde. Um die Orientierung der Oberfläche beizubehalten, wurde die rechte Aufnahme nachträglich um 90⁰ zurückgedreht, so dass die Strukturen in beiden Aufnahmen in gleiche Oberflächenrichtungen zeigen.

Beide Aufnahmen sind von hellen runden Strukturen charakterisiert, die aufgrund ihrer Dimension Ionen zugeordnet werden. In der linken Aufnahme scheinen die Ionen durch von links unten nach rechts oben verlaufende Streifen verbunden zu sein, in der rechten Aufnahme verbinden sie dagegen fast parallel zur Rasterrichtung orientierte Streifen.

Aus den Resultaten der nächsten Messserie, auf die im weiteren Verlauf eingegangen wird, wurde in beiden Aufnahmen jeweils die Einheitszelle der $(10\overline{1}4)$ -Oberfläche eingezeichnet. Sowohl in der Größe als auch in der Orientierung der zwei Einheitszellen ist keine Übereinstimmung vorhanden. Das gleiche gilt auch für die Positionen der einzelnen Ionen: In der linken Aufnahme befinden sich vier helle Ionen in den Ecken der Einheitszelle, jedoch keines in der Einheitszelle selber. In der Einheitszelle



Abbildung 6.5: Zwei hintereinander gewonnene Aufnahmen der Frequenzverstimmung, die einen $3.5\times3.5\,\mathrm{nm^2}$ großen Ausschnitt der flachen Oberfläche auf Calcit darstellen. Die Aufnahmen wurden bei einer mittleren Verstimmung von $-67.5\,\mathrm{Hz}$ gewonnen. Die Pfeile geben die Rasterrichtung an.

der rechten Aufnahme befinden sich Ionen jeweils in einer Ecke und ein Ion in der Mitte.

Diese Unterschiede konnten in vielen Messungen reproduziert, anfangs jedoch nicht interpretiert werden. Aus den Aufnahmen konnte nur entnommen werden, dass die Rasterrichtung auf das Abbilden der Ionen einen Einfluss hat. In einer Messserie wurde deshalb der Einfluss der Rasterrichtung systematisch untersucht. Es wurden hintereinander Aufnahmen erstellt, in denen nach der Hälfte jeder Aufnahme die Rasterrichtung anfangs um 20⁰, später um 30⁰ gedreht wurde, wobei nach der Messserie eine Rotation von 360⁰ vollzogen worden war. Die Aufnahmen befinden sich in den drei Abbildungen 6.6 bis 6.8. Während der Messungen wurden die Rasterparameter bis auf die Rasterrichtung nicht geändert, die Rasterrichtung liegt immer parallel zur unteren Kante der Aufnahmen. Die Aufnahmen in der linken Reihe wurden in Vorwärtsrichtung (\Rightarrow) gewonnen, die Aufnahmen in der mittleren Reihe in Rückwärtsrichtung (\Leftarrow). Die Aufnahmen in der rechten Spalte sind Ausschnitte aus den Aufnahmen, auf die später eingegangen wird. Während die Messserie gewonnen wurde, zeigte das *damping* keinen auffälligen Kontrast, der auf



Abbildung 6.6: Messserie zur Abhängigkeit der atomaren Auflösung vom Rasterwinkel auf der Calcit-Oberfläche (Teil 1). Die Aufnahmen wurden mit einer Schwingungsamplitude des Biegebalkens von 31 nm und bei einer mittleren Verstimmung von -33 Hz gewonnen und zeigen jeweils einen 5.9×5.9 nm² großen Ausschnitt der Oberfläche.



Abbildung 6.7: Messserie zur Abhängigkeit der atomaren Auflösung vom Rasterwinkel auf der Calcit-Oberfläche (Teil 2). Während des Rasterns stand die Spitze nicht genau senkrecht auf der Oberfläche, sondern schloss mit der Oberfläche einen Winkel von 89.9⁰ ein. Durch ein bestimmtes Regelverhalten der Abstandsregelung erscheinen helle oder dunkle Ränder an den Seiten einiger Aufnahmen. Auf diese Eigenschaften wird im Kapitel 3.1 ausführlich eingegangen.



Abbildung 6.8: Messserie zur Abhängigkeit der atomaren Auflösung vom Rasterwinkel auf der Calcit-Oberfläche (Teil 3).

In Kapitel 6.1 wurde erwähnt, dass benachbarte Reihen, die von den CO_3^{2-} -Ionen gebildet werden, entlang der $[\bar{421}]$ -Richtung gleich, jedoch entlang der [010]-Richtung inäquivalent sind. Werden Reihen der Ca²⁺-Ionen betrachtet, so sind diese entlang beider Richtungen immer gleich. Die Aufnahmen werden im folgendem unter dem Gesichtspunkt analysiert, inwiefern auftretende, benachbarte Reihen in den Aufnahmen inäquivalent sind.

Das Hauptmerkmal der Aufnahmen sind Reihen, die sich beim Rotieren der Rasterrichtung mitdrehen, jedoch ihre Kontraste in Abhängigkeit der Rasterrichtung deutlich ändern. Sie werden von einzelnen hellen und dunklen Strukturen gebildet, die Ionen zugeordnet werden. In den meisten Aufnahmen sind benachbarte Reihen voneinander unterscheidbar, wie es beispielsweise in Aufnahmen zu sehen ist, die bei einem Rasterwinkel von 50[°], 10[°], 120[°] und 60[°] gewonnen wurden. Aufnahmen mit einem Rasterwinkel zwischen $-150^{°}$ bis 150[°] zeigen jedoch nur jede zweite Reihe; es gibt also zwei Typen von Reihen, die zueinander inäquivalent sind. Nur in wenigen Aufnahmen sind diese kaum voneinander zu unterscheiden, wie es beispielsweise bei Winkeln von $-10^{°}$, $-30^{°}$ und $120^{°}$ der Fall ist. Werden Aufnahmen in Vorwärtsund Rückwärtsrichtung verglichen, so sind die Reihen in den Aufnahmen stark unterschiedlich, was durch eine Asymmetrie der Spitze hervorgerufen wurde.

Die zwei unterschiedlichen Reihen lassen vermuten, dass sie den zwei inäquivalenten CO_3^{2-} -Reihen entlang der [010]-Richtung entsprechen. Doch bevor auf die Reihen und insbesondere auf die in ihnen erkennbaren Strukturen eingegangen wird, werden zunächst die Abstände der Ionen untersucht. Dazu befinden sich auf der rechten Seite in jeder der drei Abbildungen 6.6 bis 6.8 Ausschnitte aus den Aufnahmen in vergrößerter Darstellung. Die schwarzen Rechtecke in den Aufnahmen geben die Position der Ausschnitte an. In jedem Ausschnitt wurde eine Zelle eingezeichnet, mit der die Struktur der Aufnahme durch Translation der Zelle reproduziert werden kann. Es wurde dabei vermutet, dass es sich hierbei um die Oberflächen-Einheitszelle aus Abbildung 6.1 handelt. Aufgrund der kleinen Winkeländerungen, die von Aufnahme zu Aufnahme durchgeführt wurden, kann die Lage und Position der Zelle dabei gut nachvollzogen werden. Sie rotiert mit Änderungen der Rasterrichtung.

Ein Vergleich der Größe und Form der Zellen zeigt, dass sie sich während der Rotation deutlich ändern. In den ersten drei Aufnahmen ist die Zelle fast quadratisch. Ab einem Rasterwinkel von -10^{0} wird die Form länglich und erreicht bei 150^{0} ihre maximale Länge. In den nachfolgenden Aufnahmen wird die Zelle wieder breiter und kleiner und endet in der letzten Aufnahme bei einem Rasterwinkel von 60^{0} in einer Form, die der Form der Zelle in der ersten Aufnahme bei 50^{0} ähnelt.

In Abbildung 6.9 sind die Kantenlängen der Zelle in Abhängigkeit des Rasterwinkels aufgetragen. Die Graphen zeigen ein gleichförmiges Zu- und Abnehmen der Länge beider Seiten in Abhängigkeit des Rasterwinkels, wobei jeweils ein Maximum und Minimum erreicht wird.

Dieser Verlauf der zwei Seiten ist auf die instrumentelle Drift des Scanners zurückzuführen. Um den Einfluss der Drift auszuwerten wurden die zwei Graphen jeweils



Abbildung 6.9: Längenänderung der in den Aufnahmen erkennbaren Zelle in Abhängigkeit des Rasterwinkels. Die Länge der langen Seite $(\vec{d_1})$ wird durch ausgefüllte Kreise dargestellt, die Länge der kurzen Seite $(\vec{d_2})$ durch Dreiecke.

mit einer Sinusfunktion angepasst, der Verlauf der Sinusfunktionen ist in der Abbildung gestrichelt dargestellt. Die zwei Sinuskurven schwanken um einen Mittelwert, der bei der kurzen Seite bei (5.3 ± 0.3) Å liegt und bei der langen Seite bei (8.6 ± 0.5) Å. Die Sinuskurven sind um 90^o zueinander verschoben. In diesem Fall erreicht die eine Kurve dann ihren Mittelwert, sobald die andere Kurve ein Maximum oder Minimum erreicht und umgekehrt.

Dieses Verhalten kann dadurch erklärt werden, dass die Drift konstant entlang einer Richtung verläuft. Wird ein Gitter mit einer rechteckigen Einheitszelle abgebildet, so wird im Falle einer parallelen Orientierung der langsamen Rasterrichtung in Richtung der Drift die eine Seite gestaucht und die andere in ihrer korrekten Länge abgebildet, was dem eben geschilderten Fall der zwei Sinuskurven entspricht. Da die Seiten genauso gestreckt werden, wie wenn sie bei einer um 180^o gedrehten Rasterrichtung gestaucht werden, entsprechen die Mittelwerte, um welche die Sinuskurven schwanken, den tatsächlichen Längen der Seiten.

Werden die zwei Mittelwerte mit den Dimensionen der Einheitszelle auf der $(10\overline{1}4)$ -Oberfläche von Calcit verglichen $(8.1 \text{ Å} \times 5.0 \text{ Å})$, so stimmen die Werte sehr gut überein. Die experimentellen Werte sind ein wenig zu groß, was an der Kalibrierung des Scanners liegt. Das Seitenverhältnis von $8.6/5.3 \approx 1.62$ stimmt jedoch mit dem theoretischen Wert $8.1/5.0 \approx 1.62$ exakt überein.

Die in den Aufnahmen eingezeichnete Zelle entspricht damit eindeutig der wahren Einheitszelle auf der $(10\overline{1}4)$ -Oberfläche. Es existieren keine anderen Möglichkeiten auf der Oberfläche, auf der eine Zelle mit den eben genannten Maßen existiert. Die Richtungen auf der Oberfläche sind somit festgelegt, wie es in Abbildung 6.10 verdeutlicht wird. In dieser Abbildung ist eine Aufnahme gezeigt, die aus Abbildung 6.7 entnommen wurde und die mit der Skizze der



Abbildung 6.10:

Lage der Einheitszelle in atomar aufgelösten Aufnahmen auf der Calcit-Oberfläche. Die Aufnahme wurde aus Abb. 6.7 entnommen und entspricht der Aufnahme, die bei einem Rasterwinkel von -120^{0} in Rückwärtsrichtung gewonnen wurde. Zum Vergleich ist die atomare Struktur der (1014)-Oberfläche unter der Aufnahme eingezeichnet worden.

(1014)-Oberfläche verglichen werden kann. Es zeigt sich, dass die inäquivalenten Reihen in den Aufnahmen entlang der [010]-Richtung verlaufen und ihr Abstand dem Abstand inäquivalenter CO_3^{2-} -Reihen entspricht. Daraus kann geschlossen werden, dass die CO_3^{2-} -Reihen abgebildet wurden. Einen weiteren Hinweis darauf liefert eine Analyse der Ionen in der Einheitszelle der Skizze und der Aufnahme: Die Anzahl der hellen Ionen in der Aufnahme stimmt mit der Anzahl der CO_3^{2-} -Ionen überein. Desweiteren ist in einigen Aufnahmen sogar der Zick-Zack-Verlauf der CO_3^{2-} -Ionen erkennbar, wie es die Aufnahme der Abbildung 6.10 exemplarisch zeigt. Zum Vergleich ist die Zick-Zack-Linie ebenfalls in die Skizze eingetragen.

Im folgenden wird auf die Abhängigkeit der Abbildung von der Rasterrichtung eingegangen. Wie oben beschrieben, ändert sich die Form der Reihen nach jeder Änderung der Rasterrichtung. Im Detail ändern sich dabei die Ionenformen und ihre Positionen.

Diese Erscheinungen könnten durch eine Spitzen-induzierte Bewegung der Ionen enstehen, die von der Rasterrichtung abhängt. Erst vor kurzem erstellte Simulationen zeigen, dass die Spitze die Ionen in der Oberfläche beträchtlich aus ihrer Gleichgewichtslage verschieben kann [SFBR01]. Dieser Effekt wird durch vier Skizzen in Abbildung 6.11 beschrieben, welche den Einfluss der Spitze auf die CO_3^{2-} -Gruppe verdeutlichen.

Die oberen zwei Skizzen zeigen die Auslenkung und Rotation der Ionen in einer Drauf- und Seitenansicht, sobald sie mit einer Spitze negativen Potentials wechselwirken. Unten sind die Bewegungen dargestellt, die auftreten, wenn die Ionen mit einer Spitze positiven Potentials wechselwirken. Während der Auslenkung und Rotation eines Ions befindet sich die Spitze in einem Abstand von 4.25 Å senkrecht über dem Ion.



Abbildung 6.11:

Auslenkung und Rotation der Ca^{2+} und CO_3^{2-} -Ionen durch die Spitze in einer Draufsicht (links) und Seitenansicht (rechts). Ionen, die nicht dem Einfluss der Spitze ausgesetzt sind, sind mit hellen Grautönen versehen. Dunkle Ionen zeigen dagegen ihre Lage unter dem Einfluss der Spitze. Die Pfeile verdeutlichen die Auslenkung und Rotation der CO_3^{2-} -Gruppe, wobei die Zahlen die Auslenkung in Ångstrom angeben.

Sobald sich die Spitze mit einem negativem Potential über dem Calciumion befindet, bewegt sich das Calciumion aus der Oberfläche auf die Spitze zu. Befindet sich die Spitze dagegen über der CO_3^{2-} -Gruppe, so wird die Gruppe von der Spitze in die Oberfläche hineingedrückt, wobei das oberste Sauerstoffatom mehr in die Oberfläche gedrückt wird, als die anderen Atome der Gruppe. Gleichzeitig wirkt ein Drehmoment auf die CO_3^{2-} -Gruppe, die sich dadurch um einige Grad dreht. Im Falle einer Spitze mit positiven Potential ist die Bewegung der Ionen genau umgekehrt: Das Calciumion wird in die Oberfläche hineingedrückt und die CO_3^{2-} -Gruppe aus der Oberfläche herausgezogen, wobei das oberste Sauerstoffatom die grösste Distanz von allen Atomen der Gruppe zurücklegt. Es tritt ebenfalls eine Rotation der CO_3^{2-} -Gruppe auf, die wenige Grad beträgt. Im Vergleich wird die CO_3^{2-} -Gruppe mehr von einer Spitze positiven Potentials herausgezogen, als dass sie von einer Spitze negativen Potentials hineingedrückt wird.

Diese eben beschriebenen Spitzen-induzierten Bewegungen und Drehungen der Ionen müssen nun in Zusammenhang mit der Oberflächensymmetrie gebracht werden. Die Symmetrie der (1014)-Oberfläche von Calcit ist aufgrund der CO_3^{2-} -Ionen niedrig, da benachbarte CO_3^{2-} -Reihen entlang der [010]-Richtung inäquivalent sind. Eine CO_3^{2-} -Gruppe weist zudem sowohl lateral als auch senkrecht zur Oberfläche eine Asymmetrie auf. Wird die Spitze entlang unterschiedlicher Richtungen über der Oberfläche bewegt, so werden die CO_3^{2-} -Ionen unterschiedlich ausgelenkt und gedreht, was den richtungsabhängigen Kontrast in den Aufnahmen erklären könnte. Um diese Erscheinungen jedoch genau zu beschreiben sind weitere numerische Simulationen erforderlich, welche das Rastern entlang verschiedener Oberflächenrichtungen simulieren.

6. Dynamische Phänomene auf $CaCO_3(10\overline{1}4)$

7. Die Hochtemperatur-Rekonstruktion von α -Al₂O₃(0001)

Aluminiumoxid (α -Al₂O₃), auch Saphir genannt, ist ein wichtiges Material in Wissenschaft und Industrie [HC94], dass oft in der Katalyse eingesetzt wird und als Substrat für den Wachstum von dünnen Filmen dient [Cam97]. Die genaue Kenntnis der Oberflächenstruktur ist sehr wichtig, da sie letztere Prozesse stark beeinflussen kann [GDPVG91]. Es wurden eine Reihe von Untersuchungen angestellt, um die chemische Zusammensetzung und Struktur der (0001)-Oberfläche von Al₂O₃ zu bestimmen. Dabei zeigte es sich, dass die Oberfläche bei hohen Temperaturen mehreren Rekonstruktionen unterworfen ist [Cha68b]: Bei Temperaturen, die größer als 1050° C sind, geht die 1 × 1-Struktur hintereinander in drei kleine Rekonstruktionen über und endet bei Temperaturen über 1350° C in einer um 9° rotierten $\sqrt{31} \times \sqrt{31}$ -Rekonstruktion [VDLR01]. Letztere, die im folgenden als Hochtemperatur-Rekonstruktion bezeichnet wird, wurde mit verschiedenen Meßmethoden ausgiebig untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass ihre Oberfläche von zwei oder mehr Aluminiumlagen abgeschlossen wird [GDPVG91]; Bei der Bestimmung der genauen atomaren Struktur gab es aber widersprüchliche Interpretationen: Das erste Modell der Hochtemperatur-Rekonstruktion ging von einer kubischen Anordnung der Aluminiumatome aus [FS70]. Diesem Modell widersprach ein anderes Modell, dass von einer Domänenstruktur ausgeht, in deren Domänen die Atome hexagonal angeordnet sind [RVVB94, VLV97].

Alle bisherigen Untersuchungen an der Hochtemperatur-Rekonstruktion wurden mit Methoden erstellt, die den reziproken Raum abbilden und ohne Zugriff auf die lokale Struktur über einen grossen Oberflächeausschnitt mitteln. Hier kann das Kraftmikroskop zur Analyse der Struktur auf der (0001)-Oberfläche einen grossen Beitrag liefern. Obwohl bereits auf mehreren ionischen Kristalloberflächen atomare Auflösung erreicht werden konnte [BLM⁺97, FOI97, Bar98], war dies für die (0001)-Oberfläche von Al₂O₂ lange Zeit nicht der Fall. Zunächst wurde die 1×1 -Struktur der (0001)-Oberfläche im statischen Modus abgebildet [BMW⁺93], doch ist in diesem Modus eine Abbildung mit atomarer Auflösung nicht möglich [HHL⁺94, SLFC99]. Aufnahmen, die im dynamischen Abbildungsmodus gewonnen wurden, zeigten bisher nur Strukturen mit Nanometer Auflösung [PRHT00], wobei erste Versuche, die Hochtemperatur-Rekonstruktion aufzulösen, fehl schlugen [SUO00]. Allgemein galt die (0001)-Oberfläche daher als der definitive Test für die Rasterkraftmikroskopie, auch die Oberflächen von Oxiden mit atomarer Auflösung abbilden zu können [PE01].

Innerhalb dieser Arbeit wurde daher versucht, diesen Test zu bestehen, nachdem auf der Calcit- und den Fluoridoberflächen erfolgreich Messungen durchgeführt werden konnten. Während die Rekonstruktion tatsächlich erstmalig atomar aufgelösst wurde [BR01b], konnte sogar eine neue Entdeckung gemacht werden, nämlich dass aufgrund einer chemischen Reaktion mit Wasser sich auf der Oberfläche AlOH₃-ähnliche Cluster in regelmäßiger Anordnung bilden.

Das Kapitel ist daher wie folgt aufgebaut: In Kapitel 7.1 wird die Kristallstruktur im Innern des Kristalls, die der unrekonstruierten (0001)-Oberfläche und danach die der Hochtemperatur-Rekonstruktion beschrieben. Im anschließenden Kapitel 7.2 wird auf die chemische Reaktion von Al_2O_3 mit Wasser eingegangen. Nachdem im anschließenden Kapitel 7.3 Aufnahmen von Stufen auf der Oberfläche kurz gezeigt werden, werden in Kapitel 7.4 alle Messungen zur rekonstruierten Oberfläche vorgestellt. Dabei wird auf die Struktur der Rekonstruktion eingegangen und anschließend Messungen der Cluster gezeigt.

7.1 Die Kristallstruktur

7.1.1 Die Einheitszelle im Innern des Kristalls

Es existieren mehrere Sorten von Aluminiumoxid, die alle durch Erhitzen aus Aluminiumtrihydroxid Al(OH)₃ gewonnen werden können und sich in ihrer Ionenstruktur unterscheiden. Die erste Sorte wird als γ -Al₂O₃ bezeichnet und erscheint als weiches, weißes, in Wasser unlössliches Pulver. Diese Struktur geht durch Erhitzen bei 750^o C in δ -Al₂O₃ und über 1000^o C in Θ -Al₂O₃ über. Die stabilste aller Aluminiumoxid-Sorten ist α -Al₂O₃, auch Saphir genannt, die eine ionische Kristallstruktur aufweist, in der die Sauerstoffionen zweifach negativ (O²⁻) und die Aluminiumionen dreifach positiv (Al³⁺) geladen sind [HW95].

Die Kristallstruktur von α -Al₂O₃ ist der Raumgruppe R $\overline{3}$ c zugeordnet und kann entweder durch eine Rhomboeder-förmige oder eine hexagonale Einheitszelle beschrieben werden [TW89]. Für die weitere Beschreibung wird die hexagonale Einheitszelle verwendet. Das Bild in Abbildung 7.1 zeigt den räumlichen Aufbau der Einheitszelle, wie sie im Innern des Kristalls vorliegt.

Die Einheitszelle wird durch die Sauerstoffionen und den schwach und transparent dargestellten Aluminiumionen gebildet. Die Sauerstoffionen bilden Ebenen, deren Flächenvektoren entlang der \vec{c} -Achse orientiert sind und in denen die Sauerstoffionen hexagonal angeordnet sind. Diese Ebenen sind äquidistant voneinander entfernt und



Abbildung 7.1:

Räumliche Darstellungen der Einheitszelle von α -Al₂O₃ im Kristallinnern. Die großen Kugeln entsprechen den Sauerstoffionen und die kleinen Kugeln den Aluminiumionen, wobei das Verhältnis der Kugelradien dem Verhältnis der Ionenradien entspricht. Das Verhältnis der Kugelabstände zu ihren Radien stimmt ebenfalls mit dem realen Verhältnis der Ionen überein, wobei die Abstände aus [TCH87] entnommen wurden. Die Ionenradien betra-= 140 pm und gen $r_{O^{2-}}$ $r_{Al^{3+}}$ =53 pm [KH91]. Die Vektoren der Einheitszelle haben eine Länge von $|\vec{c}| = 1.2990 \,\mathrm{nm}$ und $|\vec{a}| =$ 0.4759 nm. Die (0001)-Fläche wird durch eine gestrichelte Linien angedeutet.

teilen die Einheitszelle entlang der \vec{c} -Achse in sechs gleichgroße Zellen, innerhalb derer sich die Aluminiumionen befinden. Die Ebenen sind transparent dargestellt. Die Aluminiumionen befinden sich in der Mitte zwischen den Ebenen, und nehmen 2/3 der oktaedrischen Löcher zwischen zwei Ebenen ein. Die senkrecht zur \vec{c} -Achse stehende Fläche ist die (0001)-Oberfläche, deren Vektoren \vec{a} einen Winkel von 60⁰ aufweisen. In Kapitel 7.1.2 wird auf die (0001)-Oberfläche detaillierter eingegangen.

Aufgrund der ionischen Wechselwirkung zwischen den Sauerstoff- und Aluminiumionen weicht die wahre Kristallstruktur im Innern des Kristalls von der Korund-Struktur ab [TW89]. Die Aluminiumionen sind entlang der \vec{c} -Achse um etwa 30 pm nach oben und unten aus den Positionen verschoben, die sie in einer Korund-Struktur einnehmen würden. Sie werden in der räumlichen Darstellung der Einheitszelle als schwarze, kleine Kugeln dargestellt. Die Sauerstoffionen sind ebenfalls zu den Positionen in der Korund-Struktur verschoben, wobei diese Verschiebung jedoch kleiner als die der Aluminiumionen sind.

7.1.2 Die 1x1-Struktur der (0001)-Oberfläche

Der Aufbau der Einheitszelle wird komplizierter, wenn eine ihrer zwei (0001)-Flächen die sogenannte 1×1 -Oberfläche bildet und dieser Symmetriebruch der Oberfläche

berücksichtigt wird [WSH00, DFN99]. Aufgrund der Tatsache, dass die Oberflächenionen eine niedrigere Koordination haben, ist die Wechselwirkung der Ionen an der Oberfläche verschieden von der Wechselwirkung im Innern des Kristalls, so dass die Oberflächenionen relaxieren. Die Relaxation ist stark davon abhängig, welche Sorte von Ionen die Oberfläche abschließt. Es existieren drei mögliche Konfigurationen: eine Sauerstoff, eine Aluminium und eine zweilagig durch Aluminium abgeschlossene Oberfläche. Aus einer Vielzahl von experimentellen Untersuchungen der 1x1-Oberfläche wird in der Literatur übereinstimmend davon ausgegangen, dass die Sauerstoff und die zweilagige Aluminium abgeschlossene Oberfläche energetisch ungünstig sind [FS70, GRBGS96, GRBGS97, AR97, SHOS99, WMSVH00, DFN99] und somit die Oberfläche von einer Aluminiumlage abgeschlossen wird. Neuste Rechnungen zeigen aber, dass die oberste Aluminiumlage nicht metallisch ist [DFN99].

Alle Messungen und Rechnungen zeigen, dass die oberste Aluminiumlage in Richtung des Kristalls stark relaxiert und den Abstand zur nächsten Sauerstofflage verringert. Werden die experimentell ermittelten GRBGS96, GRBGS97, AR97, SHOS99, WMSVH00] und theoretisch errechneten Ionenpositionen [CDPR89, PGS⁺97, BAF99] jedoch untereinander verglichen, so gibt es starke Abweichungen: Der experimentelle Wert für die Änderung des Al-O-Abstandes schwankt zwischen 50% bis 62% [GRBGS97, AR97] wohingegen theoretische Rechnungen stark voneinander abweichende Werte zwischen 48% und 82% liefern [CDPR89, MDVG93]. Der Grund für die unterschiedlichen Werte der Relaxation liegt darin, dass zum einen die theoretischen Ansätze Wechselwirkungen verschiedener Natur mit unterschiedlichem Gewicht behandeln [WSH00]. Zum anderen unterscheiden sich die experimentellen Ergebnisse durch die Präperation der 1x1-Oberfläche. Letzteres wird zum Beispiel dadurch deutlich, dass auch während und nach der Oberflächen-Präperation Hydroxyl-Gruppen auf der Oberfläche vorhanden sind und die Relaxation beeinflussen können [HSCA98, DFN99]. Einige Rechnungen zeigen sogar, dass im Gegensatz zu einer sauberen Oberfläche eine hydroxilierte Oberfläche keine Relaxationen aufweist NGC97. Auf die Relaxation der Oberfläche unter dem Einfluss adsorbierten Wassers wird im Detail in Kapitel 7.2 kurz eingegangen.

Die linke Seite in Abbildung 7.2 zeigt ein Beispiel der 1×1 -relaxierten (0001)-Oberfläche von α -Al₂O₃ in einer Draufsicht (a) und Seitenansicht (b). Rechts ist die gleiche Oberfläche, wie sie im Kristallinnern vorliegt, in einer Draufsicht (c) und Seitenansicht (d) zum Vergleichen gezeigt. Die Ionenpositionen wurden aus Röntgen-Streu-Experimenten (GIXS: *Grazing Incidence X-ray Scattering*) gewonnen [GRBGS96] und für die Skizzen verwendet.

In der lateralen Verschiebung der Ionen in der Draufsicht (a und c) ist kaum ein Unterschied zu erkennen. Die Seitenansicht (b) zeigt aber, dass die oberste Aluminiumionen einen geringeren Abstand zu den darauffolgenden Sauerstoffionen haben. Die Relaxationen der unteren Schichten sind sehr gering, so dass die Ionen dort nur wenig von ihren Positionen im Innern des Kristalls abweichen.



Abbildung 7.2: Die (0001)-Oberfläche von α -Al₂O₃. Oben zeigen die Skizzen in einer Draufsicht die (0001)-Fläche, wie sie die Oberfläche des Kristalls bilden (a) und im Innern des Kristalls vorliegt (c). Unten sind in den Seitenansichten die Ionen zu sehen, wie sie die (0001)-Oberfläche bilden (b) und im Innern des Kristalls vorliegen (d).

7.1.3 Die Hochtemperatur-Rekonstruktion der (0001)-Oberfläche

Im Jahre 1967 konnte bei hohen Temperaturen eine strukturelle Änderung der (0001)-Oberfläche von α -Al₂O₃ beobachtet werden [Cha67]. LEED-Messungen (LEED: Low Energy Electron Diffraction) zeigten bei Temperaturen um 900^oC das Muster der 1×1-Oberfläche, das jedoch bei Temperaturen weit über 1300^oC komplexer wurde. Bei diesem Muster handelt es sich um eine $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^{\circ}$ -Rekonstruktion der Oberfläche, deren Dimension mit der der 7×7-Rekonstruktion von Si(111) vergleichbar ist [Cha68a, Cha68b]: Ihre Einheitszelle hat eine Kantenlänge von $\sqrt{31} * a \approx 5.568 * 0.4759 \text{ nm} = 2.649 \text{ nm}$, weist zwischen den Vektoren, welche die Einheitszelle aufspannen, einen Winkel von 60^o auf und ist um entweder +9^o oder -9^o gegenüber der 1×1-Struktur gedreht. Die Rekonstruktion bleibt bei hohen Temperaturen bis 1700^oC, im abgekühltem Zustand bei Raumtemperatur und selbst an Luft erhalten und erweist sich somit als äußerst stabil [Cha68b, RVVB94]. Bleibt die Rekonstruktion unter Elektronenbeschuss bei einer hohen Substrattemperatur von über 900^oC erhalten, so wird sie jedoch bei niedrigeren Temperaturen vom Elektronenstrahl zerstört [Cha68b]. Ionenbeschuss führt ebenfalls zur Zerstörung der

Rekonstruktion, die jedoch durch anschließenden Heizens auf 800° C wieder hergestellt werden kann [GDPVG91].

Seit Beginn ihrer Entdeckung wurde die Hochtemperatur-Rekonstruktion mit LEED [Cha67, Cha68b, FS70, GDPVG91, GDPV91], Massenspektroskopie [Cha69], XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy), XANES (X-ray-Absorption Near Edge Structure) [GDPVG91, GDPV91] und GIXD [RVVB94] untersucht, wobei bei niedrigen Temperaturen noch drei weitere Übergangs-Rekonstruktionen gefunden wurden: Bei Temperaturen bis etwa 1000^oC bleibt die 1×1-Struktur zunächst erhalten [Cha68b, FS70, GDPV91]. Wird der Kristall bis 1100^oC erhitzt, stellt sich eine ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30^o-Rekonstruktion ein, die bei 1150^oC von einer ($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$)R30^o-Rekonstruktion abgelöst wird [Cha68b, FS70, GDPVG91, GDPV91]. Temperaturen von 1250^oC führen zu einer anschließenden ($3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}$)30^o-Rekonstruktion [VDLR01]. Sobald Temperaturen über 1300^oC erreicht werden, verschwinden alle eben aufgezählten Rekonstruktionen und es stellt sich die Hochtemperatur-Rekonstruktion ein [Cha68b, FS70, GDPVG91].

Die Anzahl der Veröffentlichungen über die Hochtemperatur-Rekonstruktion von αAl_2O_3 ist im Vergleich zur äußerst umfangreichen Literatur über die 7×7-Rekonstruktion auf Si(111) sehr gering. Der Grund liegt zum einen in den schwierig durchzuführenden Messungen mit den oben angegebenen Messmethoden und, vom theoretischen Blickpunkt aus gesehen, in den aufwendigen numerischen Simulationen, die große Rechnerressourcen verlangen [BAF99]. Letzteres zeigt, dass bisher nur eine Veröffentlichung existiert, in welcher die Hochtemperatur-Rekonstruktion numerisch simuliert wurde [VLV97].

Fast alle Veröffentlichungen über die Hochtemperatur-Rekonstruktion haben sich mit der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche beschäftigt und kommen zu dem einheitlichen Ergebnis, dass die Oberfläche von Aluminium abgeschlossen wird. Die ersten Untersuchungen wurden mit einem Massenspektrometer durchgeführt, bei dem während der Bildung der Rekonstruktion desorbierter Sauerstoff nachgewiesen werden konnte [Cha69]. Einen weiteren Hinweis gaben Dosierungsexperimente, bei denen die frisch erstellte Rekonstruktion bei 1000[°]C mit Sauerstoff dosiert wurde und sich die 1×1 -Struktur zurückbildete. Der umgekehrte Vorgang, eine 1×1 -Struktur bei 800°C mit Aluminium zu bedampfen, um so die Hochtemperatur-Rekonstruktion zu erhalten, ist ebenfalls möglich. Beide Vorgänge können nur durch eine Aluminium angereicherte Oberfläche erklärt werden [FS70]. Den direkten Nachweis gaben XPS-Messungen, die einen Ladungstransfer zwischen Aluminium und Sauerstoff nachweisen konnten, wobei zusätzlich durchgeführte EELS-Messungen ebenfalls auf einen metallischen Oberflächencharakter hindeuteten [GDPVG91]. Jüngste Rechnung unterstützen diese Messergebnisse. Die Oberfläche wurde mit verschieden vielen Aluminiumlagen simuliert, wobei sich eine 2/3 lagige Aluminiumoberfläche als energetisch am günstigsten herausstellte [DFN99].

Ist die chemische Zusammensetzung der Hochtemperatur-Rekonstruktion unstrittig, so wurde ihre Struktur in der Literatur im Rahmen zweier Modelle kontrovers diskutiert. Das erste Modell der Hochtemperatur-Rekonstruktion wurde 3 Jahre nach der Entdeckung der Rekonstruktion veröffentlicht und ging von einer kubischen Anordnung der Aluminiumatome aus [FS70]. Aus LEED-Messungen wurde geschlußfolgert, dass aufgrund des metallischen Charakters der Oberfläche und des Ladungstransfers zwischen Aluminium- und Sauerstoffionen das Aluminiumion (Al³⁺) einen Teil seiner Ladung an das Sauerstoff abgibt und entweder als Al²⁺ oder Al⁺ mit einem größerem Ionenradius gegenüber Al³⁺ auftritt. Der größere Ionenradius verhindert, dass die Al²⁺- oder Al⁺-Ionen nicht mehr in die Löcher der dichtest-gepackten Sauerstoffionen hineinpassen. Durch einen Vergleich mit anderen bekannten Ionenkristallen wurde ein Modell einer kubischen Struktur vorgeschlagen, wie sie in der Skizze der Abbildung 7.3a zu sehen ist. Das Modell geht zwar von einer Umorientierung der Aluminiumionen in eine kubische Struktur aus, beinhaltet jedoch keine relaxierte Zellstruktur [RVVB94]. Die Eckpunkte des schwarzen Rhombus in Abbildung 7.3a können zum Beispiel über beliebige Ionen gelegt werden, ohne die Eigenschaften der Rekonstruktion zu ändern.

Es vergingen 24 Jahre in denen das kubische Model akzeptiert wurde GDPVG91, GDPV91], bis 1994 ein neues Modell vorgeschlagen wurde, das eine bessere Beschreibung der Rekonstruktion lieferte [RVVB94]. Hochpräzise GIXD-Messungen belegten, dass die Anordnung der Aluminiumatome mit den Gitterpositionen der Kristallstruktur im Innern des Kristalls übereinstimmen. Die Aluminiumatome können keine kubische Anordnung aufweisen, sondern sind ebenfalls hexagonal angeordnet. Ein genaue Analyse der Paterson-Muster aus den GIXD-Reflexen zeigte, dass eine Relaxation der Aluminiumatome auf der Oberfläche vorhanden ist. Anhand zweier Modelle [NM77, Shi79], die Rekonstruktionen allgemein beschreiben, wurde ein Modell vorgeschlagen, bei dem die Oberfläche aus hexagonalen Domänen besteht, in denen die Aluminiumatome eine geordnete hexagonale Struktur aufweisen [RVVB94]. Die Abstände der Aluminiumatome entsprechen bis auf einen Fehler von 4% den Abständen auf der (111)-Oberfläche von metallischem Aluminium. Die Domänen sind von Domänengrenzen umgeben, in der die hexagonale Anordnung der Ionen gestört ist oder ganz verloren geht. Die Ursache für die Bildung der Domänen liegt im starken Substrat-Potential, das versucht, eine Übergangstruktur zwischen den Grenzstrukturen der Physi- und Chemisorption zu bilden.

Anhand der GIXD-Reflexe wurde auf eine große Menge an Aluminium auf der Oberfläche geschlossen. Nehmen bei der 1×1-Oberfläche nur 1/3 der Aluminiumionen die oktaedrischen Löcher der Sauerstoffionen ein, so sind es bei der Rekonstruktion weitaus mehr. Die Einheitszelle der Rekonstruktion beinhaltet 157 Aluminiumatome, was einer Packungsdichte von $157/(3 \cdot 31) \approx 1.69$ entspricht. Es wurde dabei vermutet, dass während der Präparation der Rekonstruktion die ersten zwei Sauerstofflagen desorbieren, so dass aus dem zurückgebliebenen Aluminium eine ähnliche Packungsdichte von $5/3 \approx 1.67$ resultiert. Wie und warum die ersten zwei Sauerstofflagen desorbieren konnte nicht erklärt werden. Der Packungsdichte entsprechend existieren zwei Aluminiumlagen auf der Oberfläche, bei denen die untere Lage, welche an das Substrat angrenzt, eine größere Unordnung in den Domänengrenzen besitzt als die darauffolgende oberste Lage. Die zwei Aluminiumlagen sind in



Abbildung 7.3: Drei verschiedene Oberflächenmodelle für die Hochtemperatur-Rekonstruktion. a) Skizze der kubischen Anordnung der Ionen [FS70]. Die großen, hellen Kreise symbolisieren die Sauerstoff-, die dunklen Kreise die Aluminiumionen. Der große schwarze Rhombus markiert die Einheitszelle der Rekonstruktion, die kleineren die Einheitszelle der 1×1-Struktur. b) Die anhand von GIXD-Messungen vorgeschlagene Domänenstruktur [RVVB94]. c) Die aus numerischen Simulationen gewonnene Domänenstruktur [VLV97].

Oben wurden die zwei Vektoren \vec{a} und \vec{b} eingezeichnet, die zur Orientierung in den Aufnahmen des experimentellen Kapitels 7.4 dienen. Sie zeigen jeweils entlang einer Kante der zwei Einheitszellen, wobei \vec{a} in die gleiche Richtung zeigt, wie \vec{a} in den Abb. 7.1 und 7.2.

Abbildung 7.3b dargestellt. Links befindet sich die obere Aluminiumlage, rechts die untere. Die eingezeichneten Sechsecke stellen die Domänengrenzen dar, der Rhombus die Einheitszelle der Rekonstruktion.

Das anhand der GIXD-Reflexe erstellte Modell beschreibt die wichtigsten Merkmale von Domänen und Domänengrenzen. Ein Nachteil dieses Modells ist jedoch, dass die GIXD-Reflexe nur das Paterson-Muster und nicht die reale Anordnung der Ionen liefern. Zum anderen macht das Modell keine Angaben zur vertikalen Positionen der Aluminimatome [VLV97]. Zwei Jahre später wurden erste numerische Simulationen der Hochtemperatur-Rekonstruktion veröffentlicht, die eine ähnliche Struktur von Domänen und Domänengrenzen vorhersagen [VLV97]. Die Rechnungen beruhen auf dem Prinzip der Oberflächenenergie-Minimierung und beschreiben die Wechselwirkung zwischen den Aluminiumatomen mit Hilfe des semi-empirischen Sutton-Chen-Potentials, das für den Ladungsaustausch zwischen den Aluminiumlagen und dem Kristall modifiziert wurde. Die besten Resultate wurden mit 157 Atomen pro Einheitszelle gewonnen, wobei sich das Ergebnis verschlechterte, sobald die Anzahl der Atome geändert wurde. Die Rechnungen zeigen, dass in den Domänen die Aluminiumatome ebenfalls die hexagonale Struktur der (111)-Oberfläche von metallischem Aluminium besitzen. Dagegen ist die Unordnung der Aluminiumatome in den Domänengrenzen nicht so stark ausgeprägt, wie in dem ersten Domänen-Modell: Der Übergang von den Domänen zu den Domänengrenzen ist weniger betont, so dass die Domänengrenzen eher breiter erscheinen. Ein weiterer Unterschied zum ersten Domänen-Modell ist, dass die Unordnung der ersten Aluminiumlage fast identisch mit der der zweiten Lage ist. Zum Vergleich sind die zwei Aluminiumlagen in Abbildung 7.3b dargestellt, links befindet sich die obere Lage, rechts ist die untere Lage der Oberfläche erkennbar. Die erste Lage ist flacher als die zweite, wobei kaum Angaben über vertikale Positionen der Aluminiumatome gemacht wurden.

Mit Hilfe des letzteren Domänen-Modells konnte auch nicht erklärt werden, wie es zur Aluminium angereicherten Oberfläche kommt. Es wurde jedoch vorgeschlagen, dass während des Heizens Aluminium zur Oberfläche geht und die Oberfläche anreichert [VLV97]. Es zeigt sich nämlich, dass der Abschluß von zwei Aluminiumlagen an der Oberfläche nicht ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand der (0001)-Oberfläche ist und sich dementsprechend noch weitere Lagen bilden können, was wohl auch experimentell beobachtet aber nie veröffentlicht wurde [VLV97].

7.2 Oberflächenchemie mit Wasser

Die in Kapitel 7.4.3 vorgestellten Messungen zeigen Cluster auf der hochtemperaturrekonstruierten (0001)-Oberfläche von α -Al₂O₃, die aus einer chemischen Reaktion zwischen der Oberfläche und Wasser resultierten. Es existiert keine Literatur, die sich mit solchen Reaktionen auf der rekonstruierten Oberfläche beschäftigt, daher werden im folgenden Untersuchungen vorgestellt, die an pulveresierten Proben und auf der unrekonstruierten 1 × 1-Oberfläche von α -Al₂O₃ sowie auf der (111)-Oberfläche von metallischem Aluminium erstellt wurden.

7.2.1 Al_2O_3 in Pulverform

Die ersten Versuche mit Wasser, wurden an pulverisierten Al_2O_3 -Proben vorgenommen. Wird pulverisiertes Al_2O_3 bei hohem Druck mit Wasserdampf oder flüssigem

Wasser in Verbindung gebracht, so dissoziiert Wasser und chemisorbiert in From von OH auf der Oberfläche. Das Hydroxyl geht dabei mit Al₂O₃ Bindungen ein, die zu γ -Al(OH)₃ oder α -Al(OH)₃ führen [LCS95]. Das erste Endprodukt wird Gibbsit, das zweite Bayerit genannt, beide liegen nach der Reaktion kristallin vor. Bayerit ist eine metastabile Verbindung, die sich allmählich in das stabilere Gibbsit umwandelt. Im Gibbsit-Kristall ist jedes Aluminiumion oktaedrisch von sechs OH-Gruppen umgeben, wobei jede OH-Gruppe auf zwei Aluminiumionen aufgeteilt wird. In der Einheitszelle, die in Abbildung 7.4a dargestellt ist, befinden sich die OH-Gruppen einer Lage direkt über denen der darunterliegenden Lage. In Bayerit sitzen die OH-Gruppen einer Lage in den Löchern der darunterliegenden und sind demnach in einer dichtesten Packung gestapelt. In Abbildung 7.4b ist die Einheitszelle von Bayerit zu sehen.



Abbildung 7.4: a: Einheitszelle von Gibbsit (a = 0.868 nm, b = 0.507 nm, c = 0.972 nm, $\beta = 94.56^{\circ}$), b: Einheitszelle von Bayerit (a = 0.5063 nm, b = 0.8672 nm, c = 0.9425 nm, $\beta = 90.3^{\circ}$). Die Al-, O- und H- Atome sind durch dunkle, mittelhelle und helle Kugeln dargestellt. Für die Modellierung wurden die Positionen der Atome aus Rechnungen in [SW74] bzw. [ZJB78] entnommen. Für beide Einheitszellen deutet die gestrichelte Linie die (001)-Ebene an, welche aus der Zeicheneben heraussteht. Parallel zur Zeichenebene liegt die (100)-Fläche in Gibbsit und die (010)-Fläche in Bayerit. c: REM-Aufnahme von Gibbsit-Kristallen [CAMR99]. Die Kristalle wurden in einer übersättigten Natrium-Aluminat-Lösung bei 65^o C sieben Stunden lang gezüchtet.

Das Gitter ist bei beiden Kristallen monoklin und es befinden sich acht Moleküle in jeder Einheitszelle. Die senkrechten Linien verdeutlichen die Stapelreihenfolge der OH⁻-Gruppen. Gibbsit-Kristalle besitzen eine eher breite Grundfläche und nur kurze Kanten entlang der \vec{c} -Achse. Bayerit-Kristalle dagegen sind entlang der \vec{c} -Achse langgezogen und bilden Prismen [HYVR99]. Rechts ist eine REM-Aufnahme von Gibbsit-Kristallen gezeigt, welche exemplarisch die eckigen Formen der Kristalle verdeutlicht.

7.2.2 Unrekonstruierte (0001)-Oberfläche von Al_2O_3

Aluminiumoxid, das in pulverisierter Form vorliegt, hat auf der Oberfläche eine hohe Defektdichte und weist Oberflächen verschiedener kristallographischer Richtungen auf. Um Reaktionen mit Wasser auf einer reinen Oberfläche, die eine definierte Orientierung aufweist, zu untersuchen, wurden Messungen an Einkristalloberflächen im UHV angestellt. Erste Messungen, bei denen die reine, unrekonstruierte (0001)-Oberfläche von Al_2O_3 bei einem Druck von 10^{-9} mbar mit Wasser dosiert wurde, zeigten eine träge Reaktion der Oberfläche mit Wasser [CJ94]. Weitere Messungen, die mit Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie erstellt wurden, bestätigten die träge Reaktion der Oberfläche bei geringen Drücken [LKB⁺]: Die Oberfläche wurde immer innerhalb einer konstanten Zeit von 3 Minuten bei verschiedenen Drücken dosiert. Bei einem anfänglichem Druck von 10^{-8} mbar waren erste Anzeichen einer Oberflächenreaktion zu beobachten. Wurde der Druck erhöht, so stieg die Geschwindigkeit nur langsam an. Ab einem Druck von 10^{-3} mbar konnten deutlich stärkere Reaktionen beobachtet werden. Diese Erscheinungen wurden auf Reaktionen zwischen Wasser und auf der Oberfläche befindliche Defekte zurückgeführt: Wird der anfänglich niedrige Druck gesteigert, so wird irgendwann der Zustand erreicht, bei dem alle Oberflächendefekte gesättigt sind und die Reaktion mit Wasser nachlässt. Wird ein Druck von 10^{-3} mbar überschritten, so ist das Angebot an Wasser groß und es findet eine Umwandlung von Al_2O_3 zu Gibbsit statt. Dabei wurde vermutet, dass Gibbsit aufgrund seiner zu Al_2O_3 äquivalenten Gitterstruktur einfach in die Oberfläche eingebaut werden kann.

Es wurden mehrere Rechnungen durchgeführt, welche die Reaktionen von Al_2O_3 mit Wasser an Defekten erklärten. Eine vor kurzem veröffentlichte Simulation zeigte, dass bei einem sehr geringen Angebot an Wassermolekülen eine Dissoziation von Wasser auch auf der defektfreien Oberfläche möglich ist [HSCA98]. Gegenüber früheren Rechnungen, berücksichtigten diese Simulationen die Kinetik der Reaktion. Es existieren drei verschiedene Konfigurationen, wie ein Wassermolekül auf der Oberfläche adsorbieren kann. Bei der ersten Konfiguration physosorbiert das Wassermolekül direkt über einem Al-Oberflächenion, wobei die Wasserstoffatome aus der Oberfläche herausstehen und das Al-Oberflächenion herausgezogen wird. Das Herausziehen des Aluminiumions erklärt, dass eine hydroxierte (0001)-Oberfläche keine starken Relaxionen aufweist.

Bei den anderen beiden Konfigurationen, die energetisch günstiger als die erste sind, wird Wasser zu OH⁻ und H⁺ dissoziiert. Das OH⁻ ist bei beiden Konfigurationen über einem Al-Ion gebunden, wohingegen sie sich bezüglich der Lokalisierung



Abbildung 7.5:

Skizzen der 1-2- und 1-4-Konfigurationen des Wasserstoffs auf Al_2O_3 . In der linken Spalte ist eine Draufsicht, in der rechten Spalte eine Seitenansicht der Konfigurationen vorhanden. Schwarze Kreise entsprechen den Aluminiumatomen, dunkelgraue den Sauerstoffatomen und helle kleine Kreise den Wasserstoffatomen. Die Skizzen zeigen nur die wichtigsten Atome der Oberfläche.

des übriggebliebenen H⁺ unterscheiden. Letzteres befindet sich in der Nähe eines O-Oberflächenions und geht entweder eine sogenannte 1-2- oder 1-4- Konfiguration ein, wobei letztere energetisch günstiger als die 1-2-Konfiguration ist. Abbildung 7.5 zeigt Skizzen der 1-2- sowie der 1-4-Konfiguration des Wasserstoffs.

In den gleichen Untersuchungen wurden ebenfalls Simulationen erstellt, bei denen am Anfang der Simulation ein Wassermolekül auf jedem Aluminiumion sitzt. Dieser Ausgangszustand entspricht einer hohen Bedeckung der Oberfläche. Während der Simulation stellte sich heraus, dass nur eins von neun Wassermolekülen dissoziierte. Ein anderes interessantes Ergebnis ist, dass die Bindung zwischen dem Aluminiumion in der Oberfläche und dem darüberbefindlichem Sauerstoffatom des Wassermoleküles bricht. Das Wassermolekül diffundiert dann auf der Oberfläche und katalysiert verschieden adsorbierte Wassermoleküle in die 1-4 Dissoziation.

Bei einem noch höheren Angebot an Wassermolekülen reissen die Bindungen zwischen den Aluminium und Sauerstoffionen in der Oberfläche auf, so dass ein Zugang zur zweiten Aluminiumlage in der Oberfläche geschaffen und damit der Weg für die Bildung von Al(OH)₃ frei wird. Im idealisiertem Modell einer vollständig hydroxierten Oberfläche wird das Aluminiumion durch drei Wasserstoffatome ersetzt, so dass das Al in Form von Al oder Al(OH)₃ frei wird und die Oberfläche vollständig mit OH bedeckt ist. Die Oberfläche weist in diesem Zustand eine komplizierte Struktur auf, bei der 1/3 der Hydroxyle in der Ebene liegen (OH_{||}) und 2/3 aus der Oberfläche herausschauen (OH[⊥]). Andere Simulationen bestätigen diese Hydroxyl-bedeckte Oberfläche [DFN99], die im folgendem mit OH_{||} gekennzeichnet wird. Dabei wurde auf den genauen Prozess zur Bildung von Al(OH)₃ eingegangen: Die folgenden zwei Reaktionen mit Wasser,

$$Al_{1/3} + 3H_2O \longrightarrow OH_{\parallel}^{\perp} + Al(OH)_3$$
 (7.1)

$$2\mathrm{Al}_{1/3} + 3\mathrm{H}_2\mathrm{O} \longrightarrow 2\mathrm{OH}_{\parallel}^{\perp} + \mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3, \tag{7.2}$$

verlaufen exotherm, wobei Al(OH)₃ oder Al entsteht. Dagegen laufen Reaktionen mit Wasserstoff endotherm ab und sind deshalb nicht bevorzugt. Das Al-Atom wird durch den Austausch der drei Al-O Bindungen mit drei O-H Bindungen befreit, wobei die drei Hydroxyle die OH^{\perp}_{$\parallel}-Oberfläche nachbilden. Das freie Al wandert$ entweder als Al(OH)₃ oder als Al-Atom über die Oberfläche, wobei es auf dieser nochgebunden bleibt. Diese Al-Konfiguration kann dann für eine Vielzahl von weiterenReaktionen zur Verfügung stehen, um beispielsweise eine freie Stelle der Al₂O₃- $Oberfläche in eine OH^{<math>\perp$}_{$\parallel}-Oberfläche umzuwandeln.$ </sub></sub>

In einer anderen Untersuchung erlaubte eine Röntgenstrukturanalyse an einem in Wasser gewaschenen Al_2O_3 -Wafer eine präzise Analyse der (0001)-Oberflächenstruktur [ETBJ+00]: Die Autoren passten ihre Messungen an ein Modell an und fanden heraus, dass die Bindungen der Aluminiumatome der reinen Oberfläche ungesättigt und damit sehr reaktionsfreudig mit Wasser sind. Auf der Oberfläche bildet sich eine Schicht aus Gibbsit oder Bayerit, welche die Oberfläche passiviert und vor weiteren Reaktionen schützt.

7.2.3 Metallisches Aluminium

Wird eine frisch präparierte, einkristalline Metallobeflächen im UHV mit Wasser dosiert, so verläuft die Adsorption von Wasser bei Raumtemperatur meistens dissoziativ [TM87]. Der Grund liegt in der Enthalpie von teilweise und vollständig dissoziiertem Wasser auf Aluminium, die etwa -198 kJ/mol bzw. -343 kJ/mol beträgt undsomit geringer als die Enthalpie von molekular adsobiertem Wasser (-50 kJ/mol) [TM87] ist. Andere Messungen, in denen die Oberfläche ebenfalls im UHV mit Wasser dosiert wurde, ergaben, dass die chemische Reaktion von der Dosierung abhängt [SB89]: Führt sie zwischen 700 L und 1500 L zu einem OH⁻-Einbau in die Oberfläche, so findet ab 1550 L eine Oxidation der Oberfläche statt, bei der Al₂O₃ entsteht. Bei tiefen Temperaturen zeigen LEED- und AES-Messungen anderer Untersuchungen zunächst bei 80 K eine molekulare Adsorption auf der (111)-Oberfläche. Nach anschließendem Heizen werden die Wassermoleküle jedoch in OH⁻ dissoziiert, wobei der durch die Dissoziation entstandene Wasserstoff als H₂-Molekül desorbiert [NM83].

Aluminium, das als Al³⁺ auftritt, ist sehr reaktionsfreudig mit Wasser [RR01]. Unter bestimmten Vorraussetzungen können dabei kristalline Nanocluster entstehen: Eine saubere Metalloberfläche wurde zuerst mit reinem Wasser gesäubert und anschließend mit HgCl-Pulver eingerieben, bei dem das Hg⁺ durch Al reduziert wird und eine Amalgan-Film mit einer Al³⁺ charakteresierten Oberfläche entsteht, die unter anschließender Aussetzung mit flüssigem Wasser stark exotherm reagiert. Mit Hilfe von Röntgen-Beugung, Infrarot-Spektroskopie und Transmissionsmikroskopie konnte herausgefunden werden, dass bei der Reaktion AlO(OH) $\cdot \alpha$ H₂O entsteht [RR01]. Dieses liegt kristallin auf der Oberfläche vor und ist ein Resultat der folgenden Reaktionsschritte [RR00]:

$$Al - 3e(A^{3+}) \xrightarrow{OH^-} [Al(OH)]^{2+} \xrightarrow{OH^-} [Al(OH)_2]^+$$
 (7.3)

$$\longrightarrow AlO(OH) + \frac{1}{2}H_2 \xrightarrow{x H_2O} AlO(OH) \cdot xH_2O$$
 (7.4)

Die Reaktionen in die metastabilen Zwischenprodukte $[Al(OH)]^{2+}$ und $[Al(OH)_2]^+$ laufen hintereinander ab, wobei nach Bildung des letzteren Zwischenproduktes zwei konkurrierende Reaktionen ablaufen, aus denen entweder $Al(OH)_3$ oder $AlO(OH) \cdot \alpha H_2O$ entstehen kann. Zur Bildung von AlO(OH) muss nur ein H⁺ abgetrennt werden, was durch eine geringfügige Umverteilung der inneren Energie geschieht. Diese Umverteilung verläuft schneller, als dass $Al(OH)_3$ entstehen kann, so dass letztendlich kristallines $AlO(OH) \cdot \alpha H_2O$ gebildet wird. Die Einheitszelle dieses Kristalles hat fast die gleichen Dimensionen (a = 0.866 nm, b = 0.506 nm, c = 0.983 nm, $\beta = 94.56^{\circ}$) wie bei Gibbsit und besitzt ebenfalls acht Moleküle pro Einheitszelle.

7.3 Stufen auf der Oberfläche

Bevor die Messungen der Hochtemperatur-Rekonstruktion gezeigt werden, werden zunächst Aufnahmen vorgestellt, in denen ein großer Ausschnitt der Oberfläche zu sehen ist. Sie sollen einen Eindruck der Stufenstruktur auf α -Al₂O₃ vermitteln, wie sie nach der Präparation der Rekonstruktion auf der Oberfläche vorliegen. Dazu sind in Abbildung 7.6 zwei Topographie-Aufnahmen zusammengestellt, die nach einer typischen Präparation gewonnen wurden und einen großen Ausschnitt einer mit Stufen überzogenen Oberfläche zeigen.



Abbildung 7.6: Stufen auf der (0001)-Oberfläche von Al₂O₃. Die Größe der Ausschnitte betragen $310 \times 310 \text{ nm}^2$ (a) bzw. $625 \times 280 \text{ nm}^2$ (b). c: Das Histogramm gibt die Höhenverteilung der Stufen in der linken Aufnahme an. Die rechte obere Aufnahme weist ebenfalls Stufenhöhen auf, die ein Vielfaches eines c/6-Abstandes entsprechen. Es kommen 1,2 und $4 \cdot c/6$ -Stufen vor.

In der linken Aufnahme (a) sind mehrere Stufen erkennbar, die insgesamt zehn Terrassen voneinander trennen. Letztere sind ab der untersten Terrasse fortlaufend nummeriert. Das in Abbildung 7.6c dargestellte Histogramm gibt die Höhenverteilung der Stufen an, deren Höhen in folgender Tabelle angegeben sind und aus dem Histogramm ermittelt wurden:

Stufe	Abstand (Å)	Stufe	Abstand (Å)	Stufe	Abstand (Å)
1-2	8.7 $(4c/6 \approx 8.7)$	3-5	$6.9 \; (3c/6 \approx 6.5)$	7-8	$2.5~(1c/6 \approx 2.2)$
2-3	8.9 $(4c/6 \approx 8.7)$	3-6	$10.5~(5c/6 \approx 10.8)$	8-9	$2.4~(1c/6 \approx 2.2)$
3-4	2.8 $(1c/6 \approx 2.2)$	6-7	$2.5~(1c/6 \approx 2.2)$	9-10	8.1 $(4c/6 \approx 8.7)$

Die Stufen sind mit Hilfe der Terrassen-Nummern gekennzeichnet, beispielsweise trennt Stufe (1)-(2) die Terrassen (1) und (2). Die Werte in Klammern geben passende theoretische Werte an, die dem Vielfachen einer Monostufe entsprechen. Eine Monostufe ist durch den Abstand zwischen zwei Sauerstofflagen entlang der \vec{c} -Achse durch $c/6 \approx 2.17$ Å gegeben (siehe Kap. 7.1.1). Die Vielfache n einer Monostufe ist in der Tabelle fett makiert.

Die Werte stimmen innerhalb des Fehlers von ± 0.5 Å mit den theoretischen Werten gut überein. Die Stufen besitzen also Höhen, die einem Vielfachen einer Monostufe entsprechen und Werte zwischen 1 c/6 und 4 c/6 annehmen.

Die Stufen verlaufen über 50 nm bis 150 nm gerade, ändern dann aber um wenige Grad die Richtung, so dass sie einen stumpfen Winkel aufweisen. In beiden Topographie-Aufnahmen ist ein Zusammenlaufen der Stufen zu sehen, bei dem die resultierende Stufe eine Höhe aus der Summe der Ausgangsstufen besitzt. Dieses Zusammenlaufen wird oft beobachtet und als *step bunching* bezeichnet [HBC96, PVKC98]: Wenn der Saphir-Kristall stark geheizt wird, läuft während des Heizens ein komplizierter Massentransport auf der Oberfläche ab, bei dem Stufen mobil sind und aufeinander treffen. Mit steigender Temperatur bilden sich immer höhere Stufen, wobei die Terrassenbreite zunimmt [PVKC98].

Allein aus der Stufenhöhe und den Terrassenbreiten können Rückschlüsse auf die Präperationstemperatur erstellt werden. Erreicht der Kristall Temperaturen zwischen 1300° C bis 1500° C, so besitzen die meisten Stufen eine 2 c/6 bis 4 c/6 Höhe [PVKC98]. Dieser Zusammenhang zwischen den Stufenhöhen und der Präperationstemperatur wird durch die Messung in Abbildung 7.6 bestätigt.

7.4 Abbildung der Hochtemperatur-Rekonstruktion

Alle in diesem Kapitel vorgestellten Aufnahmen wurden mit einer Spitze gewonnen. Für alle Messungen wurde eine Amplitude von 76 nm gewählt, um ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten. Bevor mit den Messungen begonnen wurde, wurde während des Rastern ein Teilchenaustausch zwischen Spitze und Oberfläche erzwungen, um mit einer modifizierten Spitze einen besseren Kontrast zu erzielen (Sie auch Kapitel 3.3). Deshalb kann die chemischen Zusammensetzung des vordersten Teils der Spitze nicht angegegeben werden; es ist jedoch wahrscheinlich, dass die Spitze mit Aluminuim bedeckt war.

Alle Messungen wurden innerhalb von vier Tagen nach der in 2.5.3 beschriebenen Heizprozedur gewonnen. Am ersten Tag konnte die Hochtemperatur-Rekonstruktion atomar aufgelösst werden. Die grobe Struktur der Rekonstruktion wird im Unterkapitel 7.4.1 beschrieben, wobei im Kapitel 7.4.2 die genaue atomare Struktur analysiert und mit den Domänenmodellen aus Kapitel 7.1.3 verglichen wird. Während der Messungen konnten bereits Defekte auf der Oberfläche beobachtet werden, die nach drei Tagen die gesamte Oberfläche bedeckten. Auf diese Aufnahmen wird in Kapitel 7.4.3 eingegangen, wobei die Defekte zum Schluß interpretiert werden.

7.4.1 Die Orientierung der Rekonstruktion

Der Saphir-Kristall wurde geheizt und danach aus dem Probenhalter in das Karussell des Kraftmikroskops gesteckt, damit er ins thermische Gleichgewicht mit der bei Raumtemperatur befindlichen Umgebung kommt. Etwa 5 1/2 Stunden nach dem Heizen wurden die in Abbildung 7.7 dargestellten Aufnahmen gewonnen. Links ist die Frequenzverstimmung (Δf) dargestellt und rechts die Topographie (z). Beide Aufnahmen wurden in zwei verschiedenen Messungen hintereinander bei mittleren Verstimmungen von -46.5 Hz und -36.6 Hz aufgenommen. Während des Rasterns wurde der *loop gain* so eingestellt, dass ein sehr guter Kontrast in der Verstimmung zu erkennen war. Die Abstandsregelung war jedoch noch hinreichend schnell, um die Spitze über die grobe Oberflächentopographie zu führen. Letztere ist von hellen und dunklen Streifen überlagert, die parallel zur Rasterrichtung liegen und ihren Ursprung im relativ geringen *loop gain* des Abstandsregelkreises haben (siehe Kap. 3.1).



Abbildung 7.7: Aufnahmen der Frequenzverstimmung (Δf) und Topographie (z) von der Hochtemperatur-Rekonstruktion. Die kleine Skizze in der Δf -Aufnahme zeigt die Einheitszelle der Rekonstruktion und ihre Lage zur Einheitszelle der unrekonstruierten Oberfläche. Die zwei Vektoren \vec{a} und \vec{b} geben dabei die Orientierung der Einheitszellen an. Sie verlaufen entlang der Kanten der Einheitszellen, so wie es in Abbildung 7.3 zu sehen ist. Beide Aufnahmen wurden durch eine konstante instrumentelle Drift beeinflusst und wurden demnach nachträglich entzerrt. Die Aufnahme der Verstimmung wurde zusätzlich noch Fourier-gefiltert.

Die Aufnahmen zeigen sehr deutlich ein helles rhombisches Gitter, dessen Linien aus der Oberfläche herrausragen, wobei die höchsten Stellen der Aufnahme an den Kreuzungen der Gitterlinien sind. Der Maßtab aller Aufnahmen wurden mit Hilfe von atomar aufgelössten Aufnahmen der CaF₂- und BaF₂-Oberfläche kalibriert. Es zeigt sich, dass die Kantenlänge eines Rhombus (2.9 ± 0.4) nm beträgt, was innerhalb des Fehlers mit dem theoretischen Wert der Hochtemperatur-Rekonstruktion von $\sqrt{31} * 4.759 \approx 2.65$ nm übereinstimmt. Das rhombische Gitter zeigt demnach direkt die Hochtemperatur-Rekonstruktion der (0001)-Oberfläche auf α -Al₂O₃. Eine Einheitszelle wird durch den schwarz eingezeichneten Rhombus in der linken Aufnahme dargestellt, die Vektoren verdeutlichen, dass die Einheitszellen der Rekonstruktion um +9⁰ gegenüber denen der unrekonstruierten Oberfläche gedreht sind.

In der Aufnahme der Frequenzverstimmung ist eine Reihenstruktur zu erkennen, die etwa einen Winkel von 4^0 relativ zur Rasterrichtung einnimmt. Um diese besser aufzulösen, wurde ein kleinerer Rasterausschnitt gewählt und die mittlere Verstimmung auf -55.9 Hz vergrößert, d. h., die Spitze der Oberfläche weiter angenähert. Die Verstimmungs-Aufnahme auf der linken Seite in Abbildung 7.8 zeigt einen Rhombus der Rekonstruktion, dessen Lage durch schwarz gestrichelte Linien verdeutlicht wird.



Abbildung 7.8: Links: Aufnahme der Frequenzverstimmung einer Einheitszelle der Hochtemperatur-Rekonstruktion. Der gestrichelt eingezeichnete Rhombus verdeutlicht die Lage der Zelle. Die Aufnahme unterlag der instrumentellen Drift während des Rastern, so dass sie nachträglich entzerrt wurde. Sie wurde ebenfalls Fouriergefiltert. Rechts ist die oberste Aluminiumlage des Domänen-Modells von Vilfan zu sehen, das aus Abb. 7.3 entnommen wurde.

In der Aufnahme sind deutlich die Reihen zu erkennen, die fast parallel zur Rasterrichtung verlaufen. Sie haben einen mittleren Abstand von 0.25 nm und zeigen an einigen Stellen der Aufnahme etwas von der atomaren Struktur. Wird die Lage der Einheitszelle mit den Reihen verglichen, so treffen zehn Reihen die linke untere Kante der Einheitszelle, wie es durch die kurzen, schwarz gestrichelten Linien dargestellt wird. Zum Vergleich ist die in Kapitel 7.1.3 vorgestellte Einheitszelle der Domänen-Struktur rechts in Abbildung 7.8 abgebildet. Die Einheitszelle wurde aus theoretischen Simulationen gewonnen und stellt die oberste Lage der Aluminiumatome dar [VLV97]. Der Vergleich zeigt eindeutig, dass die Reihenstruktur in den Verstimmungs-Aufnahmen nicht durch eine kubische Anordnung der Aluminiumatome erklärt werden kann, sondern nur durch die hexagonale Struktur des Domänen-Modells. Bei dem kubischen Modell treffen zwölf Reihen die linke untere Kante, wohingegen bei dem Domänen-Modell zehn Reihen die Kante durchqueren.

Alleine aus der Lage der Einheitszelle mit Bezug auf die Reihen, kann auf die Orientierung der Reihen geschlossen werden. Sie verlaufen entlang der $[11\overline{2}0]$ -Richtung, so wie der Kristall auch im Kraftmikroskop orientiert war.

Ist die Lage der Reihen bekannt, so kann auch die Orientierung der Rekonstruktion bezüglich der 1×1-Struktur ermittelt werden. Der Winkel, den die Kanten der Einheitszellen beider Strukturen einnehmen, beträgt $(9 \pm 0.5)^0$ und stimmt somit mit der +9⁰-Orientierung der Rekonstruktion überein [Cha68b]. In allen erstellten Aufnahmen wurde nur die +9⁰-Orientierung beobachtet, was jedoch nicht bedeutet, dass die Rekonstruktion, die um -9⁰ gegeüber der 1×1-Struktur gedreht ist, nicht existiert. In allen Veröffentlichungen wurde berichtet, dass beide Orientierungen der Rekonstruktion mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftreten [Cha68b, FS70, RVVB94]. Wahrscheinlich war der untersuchte Flächenausschnitt von etwa 3 × 3 µm², in dem alle Aufnahmen erstellt wurden, zu klein, um einen Orientierungswechsel der Rekonstruktion zu beobachten. Dies wird durch eine Abschätzung von Chang unterstützt, der den Elektronenstrahl-Durchmessers seiner LEED-Optik mit der Schärfe der LEED-Reflexe verglich [Cha68b]. Er kam zu dem Ergebnis, dass innerhalb eines Bereiches von $0.1 \times 0.1 \,\mu$ m² bis $10 \times 10 \,\mu$ m² die Orientierung der Rekonstruktion erhalten bleibt.

Der starke Kontrast entlang der $[11\overline{2}0]$ -Richtung resultiert nicht aus einer besonderen Eigenschaft der Oberfläche. Aufgrund der hexagonalen Struktur existieren nämlich noch zwei Richtungen ($[10\overline{2}1]$ und $[01\overline{2}1]$), die zur $[11\overline{2}0]$ -Richtung äquivalent sind. Vielmehr handelt es sich um ein Phänomen, das vermutlich durch eine asymmetrische Spitze hervorgerufen wurde.

7.4.2 Die Domänenstruktur

Die Analyse der eben vorgestellten Aufnahmen zeigt, dass die Hochtemperatur-Rekonstruktion durch das aus der Oberfläche stehende, rhombische Gitter dominiert wird. Im folgenden wird mit Hilfe von hochauflösenden Aufnahmen die genaue Anordnung der Aluminiumatome untersucht.



Abbildung 7.9: Atomare Auflösung einer Einheitszelle der Hochtemperatur-Rekonstruktion. Links ist eine Aufnahme der Frequenzverstimmung dargestellt. Sie unterlag der thermischen Drift während des Rasterns und wurde nachträglich entzerrt und anschließend Fourier-gefiltert. Rechts sind die wesentlichsten Merkmale der Aufnahme skizziert.

Um eine höhere Auflösung der atomaren Struktur zu erlangen, wurde ein kleinerer Rasterausschnitt gewält. Abbildung 7.9 zeigt eine Aufnahme der Verstimmung, welche bei einer mittleren Verstimmung von -56 Hz gewonnen wurde.

Auf der rechten Seite der Abbildung befindet sich eine Skizze, in der die wichtigsten Strukturen der Aufnahme skizziert sind. Aufgrund des geringeren Abstandes zwischen Oberfläche und Spitze, war die Spitze einer anderen Wechselwirkung unterworfen, so dass das helle, rhombische Gitter nicht mehr gut zu erkennen ist.

Zur Orientierung wurden die markantesten hellen Stellen der Defekte in die Skizze übernommen und weiss dargestellt. Die Aufnahme zeigt am rechten Rand zwei übereinanderliegende Defekte, die einige atomare Gitterplätze beanspruchen. Ihre Lage wird durch die zwei hellgrauen Flächen am rechten Rand der Skizze dargestellt. Neben den zwei Defekten ist die Reihenstruktur erkennbar, die in einzelne Atome aufgelösst werden konnte. Es existieren drei Bereiche, in denen jeweils Atome zu sehen sind, die ein Hexagon mit einem Zentralatom bilden. Um diese sind jeweils vereinzelt weitere, hexagonal angeordnete Atome zu erkennen. Die Lage der drei Hexagons wurde in die rechte Skizze übernommen. Um die hexagonal angeordneten Atome herum, weichen die Atome von ihren hexagonalen Gitterplätzen ab oder sind kontrastärmer dargestellt. An einigen Stellen verschwindet sogar der atomare
Kontrast vollständig.

Anhand der zuvor gewonnenen Aufnahmen mit größerem Maßstab konnte die Lage des rhombischen Gitters in der Aufnahme von Abbildung 7.9 ermittelt werden. Das rhombische Gitter wird durch das graue, rautenförmige Gitter in der rechten Skizze dargestellt. Die drei geordneten Bereiche in der Aufnahme befinden sich genau in der Mitte der Rhomben, wobei der fehlende vierte Bereich, in dem eine hexagonale Anordnung der Atome zu erwarten wäre, von dem unterem Defekt teilweise bedeckt wird.



Abbildung 7.10: Orientierung des rhombischen Gitters zu den Domänen. Das rhombische Gitter ist schwarz und die hexagonalen Domänen sind hell grau dargestellt. Die grauen Punkte entsprechen den Atomen der ersten Aluminiumlage, wobei deren Positionen aus der numerischen Simulation entnommen wurde (siehe auch linke Skizze in Abbildung 7.3c). Bereiche, in denen die Atome hexagonal angeordnet sind, sind grau unterlegt.

Somit ist die Lage des rhombischen Gitters zur Domänenstruktur, die in Kapitel 7.1.3 beschrieben wird, eindeutig gegeben, wie es Abbildung 7.10 verdeutlicht. Das rhombische Gitter liegt über den Domänengrenzen, wobei die Rhomben, in denen die Atome hexagonal angeordnet sind, die Domänen einschließen. Die in Abbildung 7.9 dargestellte Aufnahme bekräftigt also endgültig, dass nur das vorgestellte Domänen-

Modell für die Beschreibung der Hochtemperatur-Rekonstruktion zutrifft und nicht das kubische Modell.

Es stellt sich jedoch die Frage, ob die atomare Struktur in der Aufnahme im Detail mit dem Domänenstruktur übereinstimmt. Dazu wurden die Atome innerhalb eines Rhombus sowohl in der Aufnahme als auch in der obersten Aluminiumlage des Modells abgezählt. Da es an einigen Stellen innerhalb der Aufnahme schwierig ist, die Lage der Atome zu identifizieren, kann die Anzahl der Atome nur abgeschätzt werden. Im Schnitt beträgt die Anzahl 87 innerhalb eines Rhombus. Diese Anzahl stimmt mit der Anzahl der Atome des Modells recht gut überein, dort wurden etwa 82 gezählt. Eine Abzählung der Atome beider Aluminiumlagen des theoretischen Modells ergibt eine Anzahl von 157 Atomen. Somit hat die Spitze des Kraftmikroskops nach Aussagen des theoretischen Modells nur die oberste Aluminiumlage abgebildet.

Alle vorgestellten Aufnahmen zeigen erstmalig eine neue Eigenschaft der Hochtemperatur-Rekonstruktion, die durch ein zusätzliches Heraustreten der Atome aus der Oberfläche in den Domänengrenzen charakterisiert ist. In den Domänen-Modellen fehlt jedoch diese Eigenschaft, da beide eine Rekonstruktion beschreiben, die nur durch die laterale Anordnung der Atome geprägt ist. Daher muss davon ausgegangen werden, dass die Modelle noch unvollständig sind, obwohl sie die wichtigste Eigenschaft der Oberfläche, nämlich ihre Domänenstruktur, beschreiben.

7.4.3 Defekte auf der Oberfläche

Schon am ersten Tag nach der Präparation konnte beobachtet werden, dass sich die Oberfläche aufgrund der Einwirkung des Restgases veränderte. In Abbildung 7.11 ist links das typisches Massenspektrum zu sehen, dass im Anschluss an die Präperation der Hochtemperatur-Rekonstruktion gewonnen wurde. Neben einem



Abbildung 7.11: Massenspektrum (links) und zeitlicher Verlauf des Gesamtdruckes (rechts) nach Präperation der Hochtemperatur-Rekonstruktion.

hohen Wasserstoff-Anteil bestand das Restgas vorwiegend aus Wasser. Der zeitliche Verlauf des Gesamtdruckes auf der rechten Seite der Abbildung zeigt, dass der Druck kurz nach der Präperation im unteren 10^{-9} mbar-Bereich lag und innerhalb einer Stunde in den mittleren 10^{-10} mbar-Bereich abfiel.

Aufgrund der Reaktionen mit dem Restgas wies die Oberfläche Defekte auf, von denen einer exemplarisch mit weiteren kleinen Defekten in seiner Umgebung in den Aufnahmen der Verstimmung (Δf) und der Topographie (z) in Abbildung 7.12 zu sehen ist. Die Aufnahmen wurden sechs Stunden nach Präperation der Rekonstruktion gewonnen, wobei nach dieser Zeit die Oberfläche einer Dosis von 7L ausgesetzt war.

Der in den Aufnahmen erkennbare große Defekt hat eine laterale Ausdehnung von etwa 8 Å und nimmt daher zwei bis drei Gitterplätze der in den Domänen der Rekonstruktion hexagonal angeordneten Aluminiumatome in Anspruch. Die Topographie-Aufnahme zeigt den Defekt in Form einer scheinbaren Vertiefung von etwa 2 Å. Diese Erscheinung des Defektes ist durch eine besondere chemische Wechselwirkung zwischen dem Defekt und der Spitze entstanden, die in Kapitel 3.4 im Detail erklärt wird.



Abbildung 7.12: Hochauflösende Aufnahmen der Frequenzverstimmung (Δf) und Topographie (z) eines großen Defektes mit kleineren in seiner Umgebung. Das grau eingezeichnete Gitter in der Topographie-Aufnahme verdeutlicht die Lage des rhombischen Gitters. Die Aufnahmen wurden bei einer Verstimmung von -56 Hz aufgenommen.

Ein besonderes Merkmal der Aufnahmen ist, dass sich die Defekte immer in der Nähe der Schnittpunkte des rhombischen Gitters aufhalten. Beispielsweise liegt der große Defekt nicht genau auf einem der Schnittpunkte, sondern erscheint um etwa 8 Å verschoben. Die kleineren Defekte in seiner Umgebung scheinen einen ähnlichen Abstand zu den Schnittpunkten zu haben. Werden die Domänen betrachtet, so ist dort kein Defekt vorhanden. Anhand der Resultate des letzten Kapitels kann also geschlussfolgert werden, dass sich die Defekte an den Domänengrenzen mit ungeordneten Aluminiumatomen aufhalten, nicht dagegen in den Domänen, in denen die Aluminiumatome geordnet sind.

Für die weitere Analyse der Defekte wurden Aufnahmen gewonnen, die einen größeren Ausschnitt der Oberfläche zeigen und in denen die Bewegung einzelner Defekte verfolgt werden konnte. In Abbildung 7.13 sind sechs Aufnahmen der Frequenzverstimmung dargestellt, die direkt hintereinander (1-6) aufgenommen wurden ohne die Rasterparameter zu ändern.

Es wurde nur die Frequenzverstimmung in gleichmässigen Schritten von -35 Hz bis -45.3 Hz vergrößert, wobei das *damping* dabei konstant blieb, was darauf hindeutet, dass sich der vorderste Teil der Spitze während dieser Aufnahmen nicht geändert hat. Alle Aufnahmen zeigen einen 28×30 nm² großen Auschnitt der Oberfläche, in dem die Hochtemperatur-Rekonstruktion in Form des rhombischen Gitters zu erkennen ist. Neben jeder Aufnahme befindet sich eine Skizze, in der das Gitter hellgrau eingezeichnet ist und in der die wesentlichsten Merkmale einer jeden Aufnahme enthalten sind. Zur bessern Orientierung in den Aufnahmen wurden Defekte, die eine Gruppe bilden und in mehreren Aufnahmen erkennbar sind, miteinander verbunden.

Auffallendes Element in den Aufnahmen sind die dunkel abgebildeten Defekte, die mehrere atomare Gitterplätze einnehmen und sich nur in der Nähe der Schnittpunkte des rhombischen Gitters bzw. in den Domänengrenzen aufhalten. Sie liegen einzeln auf der Oberfläche vor oder formieren sich in Gruppen. Werden die Defekte von Aufnahme zu Aufnahme verfolgt, so scheint es, dass sie gleichmässig mit einer Geschwindigkeit von 1.1 nm/s von der oberen Kante zur unteren Kante des Aufnahmerahmens wandern. Der Grund für das Wandern der Defekte liegt in der instrumentellen Drift.

Die Skizzen verdeutlichen, dass sich einige Defekte nicht ändern (\bullet), innerhalb der Aufnahmen verschwinden (\blacktriangle) oder neu auftauchen (\blacksquare). Einige Defekte tauchen neu auf oder verschwinden innerhalb von vier oder acht Minuten, die für das Rastern einer bzw. für zwei Aufnahmen gebraucht wurden. Die Defekte 1 und 2 sind Beispiele für das schnelle Kommen und Gehen von Defekten. Defekt 1 erscheint innerhalb einer Aufnahme und Defekt 2 ist innerhalb von zwei Aufnahmen verschwunden. Auch die Größe der Defekte kann sich von Aufnahme zu Aufnahme ändern. Die Größe des letzten Defektes beispielsweise ist in den ersten drei Aufnahmen konstant, wird kleiner in der vierten Aufnahme und verschwindet vollständig in der darauffolgenden Aufnahme.

Innerhalb von drei Tagen, nach Präparation, d.h. einer Dosierung von 45 L, war die Oberfläche aufgrund ihrer chemischen Reaktion mit dem Restgas von Defekten übersäht. Abbildung 7.14 zeigt eine Aufnahme der Frequenzverstimmung, welche die typischen Merkmale der Oberfläche nach drei Tagen aufweist. Die Oberfläche ist von Defekten übersäht, welche in Form von Ringen mit einem Radius von 0.8 nm angeordnet sind. Ein Ring wird aus fünf bis acht einzelnen Defekten gebildet, die



Abbildung 7.13: Sechs hintereinander aufgenommene Aufnahmen der Frequenzverstimmung (1-6), die Defekte auf der Oberfläche kurz nach der Präperation der Rekonstruktion zeigen. Das rhombische Gitter der Rekonstruktion und die wichtigsten Merkmale der Aufnahmen sind in den Skizzen dargestellt. Die durch die instrumentelle Drift verursachte Bewegung der Defekte wird durch die gestrichelte Linie dargestellt.

jeweils eine Größe von wenigen Ängstrom besitzen. Die Ringe bilden ein rhombisches Gitter, dessen Dimensionen mit der Dimension der Hochtemperatur-Rekonstruktion übereinstimmt. Anhand der Lage der Cluster, die am ersten Tag beobachtet wurden, wird angenommen, dass sich die Cluster drei Tage nach der Präperation ebenfalls in den Domänengrenzen aufhalten und die Ringe, die sie bilden, die Kreuzungpunkte des rhombischen Gitters umgeben. Der in der Aufnahme eingezeichnete Rhombus repräsentiert somit die Einheitszelle der Rekonstruktion. In den Domänen sind fast keine Cluster zu erkennen, was in auf eine träge Reaktion der Atome in den Domänen mit dem Restgas hindeutet.

Ab der Mitte der Aufnahme ist ein deutlicher Kontrastwechsel erkennbar, der innerhalb einer Rasterzeile durch einen Spitzenwechsel zustande gekommen ist. Ab der Hälfte der Aufnahme weisen einige Defekte einen höheren Kontrast auf als andere und erscheinen dunkel. Die Ringe sind nur noch wenig zu erkennen. Auf jedem Ring



Abbildung 7.14:

Oberfläche Die drei Tanach Präperation ge der Hochtemperatur-Rekonstruktion. Die Aufnahme der Frequenzverstimmung wurde bei einer mittleren Verstimmung von $-54 \,\mathrm{Hz}$ gewonnen und zeigt einen Ausschnitt von $19 \times 19 \,\mathrm{nm^2}$ der Oberfläche. Die eingezeichneten Rhomben symbolisieren die Größe der Einheitszelle, wobei die zwei eingetragenen Vektoren ihre Drehung von 9^0 gegenüber der Einheitszelle zeigen, die auf der unrekonstruierten Oberfläche vorliegt. Die Vektoren entsprechen denen in Abb. 7.3.

sitzen in der Regel drei dunkle Defekte, die ein Dreieck bilden.

Nach dieser Aufnahme wurde die Aufnahme der Frequenzverstimmung in Abbildung 7.15 gewonnen, deren Rasterausschnitt kleiner gewählt wurde, um eine höhere Auflösung zu erreichen. Der vorderste Teil der Spitze hatte sich nach dem in Abbildung 7.14 erkennbaren Spitzenwechsel nicht mehr verändert, so dass die Spitze in beiden Aufnahmen die gleiche chemische Sensitivität besaß. Für eine bessere Darstellung wurde die Aufnahme im Kontrast invertiert, helle Stellen entsprechen jetzt geringeren Verstimmungen (geringere Wechselwirkung mit der Spitze) und umgekehrt, die Defekte erscheinen somit hell.

Die Kanten der Defekte weisen eine für den kleinen Maßstab der Aufnahme eine exzeptionelle Schärfe auf und sorgen für ein kontrastreiches Abheben der Defekte vom Untergrund. Eine innere Struktur der Defekte ist nicht vorhanden, und sie konnten nach Erstellen dieser Aufnahme auch nicht atomar aufgelösst werden; dazu war die Oberfläche zu rauh und die Hintergrundkraft zu ungleichmäßig.

Die Kanten haben Längen zwischen 4Å und 8Å. Auf der rechten Seite in Abbildung 7.15 ist die Aufnahme nochmals wiedergegeben, wobei ein skizziertes Gitter der hexagonal angeordneten Aluminiumatome, wie sie in den Domänen der Rekonstruktion vorliegen, unter die Aufnahme gelegt wurde. Es zeigt sich, dass ein Defekt durchschnittlich drei bis vier Gitterplätze beansprucht. Ein weiteres auffälliges Merkmal der Aufnahme ist, dass die Defekte in deutlich voneinander abgesetzten Kontraststufen erscheinen. Zehn Defekte sind insgesamt gleich hell, wohingegen die restlichen Defekte dunkelgrau erscheinen. Einige der letzteren



Abbildung 7.15: Einzelne Defekte drei Tage nach Präperation der Hochtemperatur-Rekonstruktion (links). Rechts befindet sich nochmals die gleiche Aufnahme, doch wurde unter sie eine Skizze des hexagonalen, atomaren Gitters gelegt, wie es in den Domänen der Rekonstruktion vorliegt. Die Atome der Rekonstruktion haben einen nächsten Nachbar-Abstand von etwa 2.9 Å. In der linken Aufnahme ist ein von Defekten gebildeter Ring durch einen gestrichelten Kreis markiert. Die Messung wurde bei einer mittleren Frequenzverstimmung von -48 Hz gewonnen.

bilden die zuvor erwähnten Ringe. Ein Ring wird beispielsweise durch den hellgrau gestrichelten Kreis angedeutet und besitzt einen Radius von 8 Å. Auf ihm befinden sich drei helle, in einem Dreieck angeordnete Defekte.

Die Größe der Defekte in allen Aufnahmen lässt darauf schließen, dass sie nicht von einzelnen sondern von mehreren Molekülen gebildet werden. Der starke Kontrast und die kompakte Form eines Defektes zeigen weiterhin, dass sie in kristalliner Form vorliegen oder sogar Cluster formen.

Anhand der Ergebnisse aus Kapitel 7.2 kann angenommen werden, dass die Cluster auf der Oberfläche aus einer chemischen Reaktion mit Wasser hervorgegangen sind. Die Untersuchungen zeigen, dass Wasser sowohl auf der unrekonstruierten (0001)-Oberfläche von Al_2O_3 als auch auf der (111)-Oberfläche von metallischen Aluminium bei Raumtemperatur nicht als Molekül auf der Oberfläche adsorbiert, sondern in die Bestandteile OH⁻ und H⁺ dissoziiert wird. Nach der Dissoziation wird das Hydroxyl in die eben erwähnten Oberflächen eingebaut, wobei der atomare Wasserstoff als Molekül von den Oberflächen desorbiert. Ähnliche Reaktionen könnten daher auch auf der rekonstruierten Oberfläche von Al_2O_3 ablaufen, die zu einer Dissoziation von Wasser, einem anschließendem Einbau der Hydroxyle in die Oberfläche und zu einer Clusterbildung führen.

Der Grund für die Bildung und Lage der Cluster an den Kreuzungspunkten des rhombischen Gitters liegt auf der Hand und ist zum großen Teil in der Eigenschaft der Domänen-Struktur der Hochtemperatur-Rekonstruktion zu finden: Aufgrund der lateralen Unordnung der Aluminiumatome in den Domänengrenzen und durch ihr Heraustreten aus der Oberfläche ist die Reaktivität der dort befindlichen Aluminiumatome größer als in den Domänen, so dass die Dissoziation der Wassermoleküle und der anschließende Einbau von Hydroxylen dort begünstigt ist. Der Einbau wird noch beschleunigt, wenn die Aluminiumatome in den Domänengrenzen vielleicht in einer ionischen Form vorliegen und demnach ähnlich reaktiv sind wie beispielsweise Al^{3+} (Kap. 7.2.3).

Dagegen ist die Dissoziation von Wasser in den Domänen schwieriger, da am ersten Tag der Messungen keine Cluster und auch nach drei Tagen nur wenige Cluster dort beobachtet wurden. Es ist ein Hinweis darauf, dass die in den Domänen befindlichen Aluminiumatome weniger chemisch reaktiv sind, als die Atome in den Domänengrenzen. Da die atomare Struktur in den Domänen der Struktur der (111)-Oberfläche von metallischen Aluminium ähnelt und die chemische Reaktion der (111)-Oberfläche von metallischen Aluminium mit Wasser sehr träge abläuft [SB89], könnte zwischen diesen beiden Oberflächen vielleicht ein Zusammenhang bestehen.

Werden dennoch Hydroxyle in den Domänen durch eine Dissoziation gebildet, so bleiben sie nicht in den Domänen sondern scheinen zu den Domänengrenzen zu diffundieren, um dort einen energetisch günstigeren Platz einzunehmen. Die Diffusion der Aluminiumatome wird beispielsweise durch Rechnungen auf der unrekonstruierten Oberfläche gestützt [HSCA98].

Die bevorzugte Einbau von Hydroxylen in den Domänengrenzen und das Diffundieren der Hydroxyle von den Domänen zu den Domänengrenzen führt zu einer Clusterbildung in den Domänengrenzen. Die Cluster haben dabei eine bestimmte Größe und bilden eine Ringstruktur, was beides darauf hinweist, dass zwischen den Clustern eine besondere Wechselwirkung besteht. Aufgrund der Eigenschaft der Rekonstruktion, insbesondere des bevorzugten Einbaus in den Domänengrenzen, und aufgrund einer besonderen Cluster-Cluster-Wechselwirkung resultiert die Ringstruktur der Cluster, wobei diese sich der Rekonstruktion entsprechend wiederholt.

Um der Frage nachzugehen, woraus die Cluster bestehen, helfen die in Kapitel 7.2.2 vorgestellten Untersuchungen der (0001)-Oberfläche von Al_2O_3 , die auf $Al(OH)_3$ oder ähnliche Stoffe für die Zusammensetzung hinweisen.

Simulationen auf der unrekonstruierten Oberfläche zeigen, dass das Aluminium aus der Oberfläche befreit wird und in Form von $Al(OH)_3$ auf der Oberfläche diffundiert [HSCA98]. Ähnliches könnte ebenfalls auf der rekonstruierten Oberfläche stattfinden, wo sich ein einzelnes $Al(OH)_3$ -Molekül in den Domänengrenzen mit anderen seiner Sorte treffen könnte, um die Cluster zu bilden. Weiterhin haben Messungen und Simulationen der unrekonstruierten (0001)-Oberfläche gezeigt, dass, sobald die Oberfläche mit flüssigem Wasser in Kontakt gerät, sie eine Schicht bildet, in der die Al_2O_3 -Struktur zu einer Gibbsit/Bayerit-Struktur an der Oberfläche übergeht [ETBJ⁺00]. Andere Untersuchungen zeigen, dass sich Gibbsit dabei besser für den Einbau in die Oberfläche eignet als Bayerit, da Gibbsit eine ähnlichen Kristallaufbau hat wie Al_2O_3 [LKB⁺]. Letztere Untersuchungen ergaben ebenfalls, dass nach Bildung der Schicht keine weiteren Reaktionen mehr mit Wasser statt finden, so dass die Schicht für eine Passivierung der Al_2O_3 -Oberfläche sorgt. Eine ähnliche passivierende Eigenschaft könnten auch die Cluster auf der rekonstruierten Oberfläche besitzen, was erklärt, dass die Rekonstruktion nach der Präperation selbst an Luft noch erhalten bleibt [Cha68b, RVVB94].

Alle eben genannten Hinweise zeigen, dass die Cluster wahrscheinlich aus Al(OH)₃ bestehen. Wird die Größe der Cluster in den Aufnahmen ausgemessen, so fällt auf, dass sie sehr klein sind. Ihre Kantenlängen liegen zwischen 4 Å und 8 Å, und sind mit den Dimensionen der Einheitszellen von Gibbsit oder Bayerit vergleichbar, die bei beiden in etwa gleich sind und $8.7\text{Å} \times 5.1\text{Å} \times 9.5\text{Å}$ betragen. Zum Vergleich ist in Abbildung 7.16 eine Aufnahme vorhanden, in der die Einheitszelle von Gibbsit eingezeichnet ist.





Vergleich zwischen der Cluster-Größe und der Dimension der Einheitszelle von Gibbsit. Die Aufnahme gleicht der aus Abbildung 7.15. Die (100)-Fläche der Einheitszelle liegt in der Zeichenebene.

Der Vergleich der Clustergröße mit der Größe der Gibbsit-Einheitszelle zeigt, dass die Cluster höchstens eine Einheitszelle beinhalten. Wenn also die Cluster aus $Al(OH)_3$ bestehen, so bilden sie wahrscheinlich noch nicht perfekt ausgebildete Kristallite und befinden sich in verschiedenen Stadien der Kristallbildung. Letztere könnte dabei eventuell bis zu einem gewissen Stadium nicht fortgesetzt werden, da die Cluster durch die Eigenschaft der Rekonstruktion und durch ihre gegenseitige Wechselwirkung in ihrer Größe beschränkt bleiben.

Eine andere Frage ist, welche Flächen der Kristalle in den Aufnahmen zu sehen ist.

Dazu könnte die Aufnahme in Abbildung 7.14 helfen, in der eine Spitzenänderung den Kontrast beeinflusste. Vor der Spitzenänderung war die Wechselwirkung der Spitze mit jedem Cluster die gleiche, so dass alle Cluster in der Aufnahme gleich hell erscheinen. Nach der Spitzenänderung wurden einige Cluster jedoch deutlicher als andere abgebildet.

Die Grund für dieses Phänomen könnte darin liegen, dass nach der Spitzenänderung die Clusteroberflächen, die aufgrund verschiedener Orientierungen unterschiedlich geladenen waren, mit der Spitze unterschiedlich abgebildet wurden. Die Annahme, dass die Clusteroberflächen aufgrund ihrer Orientierung verschieden geladen waren, wird dabei durch Untersuchungen gestützt, die einen Unterschied in der Oberflächenladung beispielsweise zwischen der (001)- und die (100)-Oberfläche von Gibbsit bzw. Bayerit zeigen konnten. Bei der ersten Oberfläche sind die Bindungen der Oberflächenionen gesättigt, so dass die Oberfläche neutral ist. Die zweite Oberfläche ist dagegen aufgrund fehlender Bindungspartner der obersten Ionen negativ geladen [HYVR99].

8. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte die atomare Auflösung im dynamischen Modus des Kraftmikroskops auf den Oberflächen von Fluoriden, Calcit und Saphir entwickelt werden. Die Schwerpunkte dieser Arbeit liegen zum einen in der quantitativen Interpretation des atomaren Kontrastes in Aufnahmen der (111)-Oberfläche von CaF₂, zum anderen in der Analyse der atomaren Struktur auf der hochtemperatur-rekonstruierten (0001)-Oberfläche von α -Al₂O₃, wobei auf letzterer Oberfläche nach Dosierung mit Wasser die selbstorganisierte Bildung einer geordneten Clusterstruktur neu entdeckt wurde. Weiterhin wurde die atomare Struktur von Spaltstufen und Clustern auf den Fluoridoberflächen untersucht, wobei eine spitzeninduzierte Bewegung von Clustern beobachtet werden konnte. Ein Einfluss der Spitze tritt ebenfalls auf der (1014)-Oberfläche von Calcit auf, bei dem sich die CO₃²⁻-Gruppen während der Messung bewegen und diese Bewegung wesentlich zur Kontrastbildung beiträgt.

In atomar aufgelösten Aufnahmen der (111)-Oberfläche von CaF_2 ist zunächst die unrelaxierte, hexagonale Anordnung von Ionen zu sehen. Durch einen Vergleich zwischen Experiment und Theorie konnten erstmals anionische und kationische Untergitter eindeutig identifiziert werden.

An jedem Gitterplatz erscheint ein charakteristischer Kontrast, der mit Hilfe von Profilen aus den Aufnahmen entlang ausgezeichneter Oberflächenrichtungen analysiert wird. Es zeigt sich, dass zwei Sorten von Aufnahmen existieren, welche in Abhängigkeit des vordersten Spitzenatoms, genauer des Vorzeichen seines Potentials, spezifische Merkmale aufweisen. Profile entlang der [$\overline{2}11$]-Richtung, die mit einer negativen Spitze gewonnen werden, zeigen ein Maximum über den Ca²⁺-Ionen. In den Aufnahmen erscheinen diese Ionen mit einer runden Form. Dagegen ist in der zweiten Sorte von Aufnahmen, die mit einer positiven Spitze gewonnen werden, das Maximum über den F⁻-Ionen der obersten Lage und es erscheint ein zusätzliches Nebenmaximum in From einer Schulter über den F⁻-Ionen der dritten Lage. Insgesamt erscheinen in diesen Aufnahmen Dreiecke an den Positionen der obersten Fluorionen.

Diese Merkmale der zwei verschiedenen Aufnahmen ändern sich, sobald sich die Spitze nur wenige Ångstrom über der Oberfläche befindet. Die auftretenden Kontraständerungen in Abhängigkeit des Spitzenabstandes zeigen eine hervorragende Übereinstimmung zwischen experimentellen und simulierten Aufnahmen, die auf der Basis eines umfassenden Modells entstanden sind, das sowohl die Hintergrundkräfte zwischen Spitze und Oberfläche, als auch chemische Wechselwirkungen präzise simuliert. Die eindeutige Identifizierung der Untergitter eröffnet die Perspektive, CaF₂ für die Kalibrierung von Spitzen in der dynamischen Kraftmikroskopie einzusetzen, um Aussagen über die Oberflächen anderer Materialien zu gewinnen.

Auf der (111)-Oberfläche der Fluoride wurde weiterhin gezeigt, dass nicht nur auf den flachen Terrassen atomare Auflösung gewonnen werden kann, sondern auch an Defekten, wie beispielsweise an Stufenkanten und an Clustern auf der Oberfläche. An Stufenkanten ist oft ein starker Kontrast erkennbar, der durch eine starke Wechselwirkung zwischen der Spitze und vorzugsweise niedrig koordinierten Ionen an der Stufenkante zustandekommt. Die Kanten der Cluster, die eine Größe von nur wenigen Nanometern aufweisen, sind entlang einfacher Oberflächenrichtungen orientiert. Hoch aufgelöste Aufnahmen zeigen die atomare Struktur der Cluster und belegen, dass die Cluster epitaktisch auf der Oberfläche aufwachsen. Weiterhin kann mit der Spitze eine Bewegung der Cluster auf der Oberfläche induziert werden.

Erstmalig konnte mit der Hochtemperatur-Rekonstruktion von α -Al₂O₃(0001) die Oberfläche eines elektrisch isolierenden Oxidkristalls mit atomarer Auflösung abgebildet werden. Nach der Präparation der Rekonstruktion zeigen die Aufnahmen ein rhombisches Gitter, das von aus der Oberfläche herausragenden Atome gebildet wird und dessen Dimension der von der Hochtemperatur-Rekonstruktion $(\sqrt{31} \times \sqrt{31} R \pm 9^{0})$ entspricht. In atomar aufgelösten Aufnahmen ist innerhalb der Rhomben eine hexagonale Anordnung der Atome klar zu erkennen, wohingegen sich die atomare Struktur an den Rändern der Rhomben zum Teil verliert. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit Vorhersagen aus Röntgenbeugungsmessungen, wonach die Oberfläche aus Domänen aufgebaut ist, in deren Zentren hexagonale Ordnung vorliegt, während die Domänengrenzen durch vermehrte Unordnung gekennzeichnet ist. Mit der Abbildung der rekonstruierten Al₂O₃-Oberfläche wurde die wichtige Materialklasse der nichtleitenden Oxide für die atomar aufgelöste Oberflächencharakterisierung erschlossen.

Weiterhin wird beobachtet, dass sich die Al_2O_3 -Oberfläche im Laufe der Zeit verändert, wenn sie dem Restgas des Vakuums ausgesetzt wird. Nach drei Tagen Dosierung mit Wasser aus dem Restgas bilden sich Cluster, welche die Rekonstruktion nachformen und zusätzlich eine Sub-Struktur in From von Ringen aufweisen, die sich um Stellen größter Unordnung auf der Oberfläche gruppieren. Es ist zu vermuten, dass die aus dem Restgas stammenden Wassermoleküle auf der Oberfläche dissoziieren und sich aus den entstandenen OH⁻-Ionen Al(OH)₃-ähnliche Cluster bilden. Dieser Prozeß erklärt die hohe Stabilität der Rekonstruktion auch an Luft und eröffnet Möglichkeiten, die Struktur als Templat für geordnete Nanostrukturen einzusetzen. Um Oberflächen niedriger Symmetrie und dabei den Einfluss der Spitze auf das Abbilden mit atomarer Auflösung näher zu untersuchen, wurde eine systematische Messserie auf der ($10\overline{1}4$)-Oberfläche von Calcit erstellt. Die Aufnahmen zeigen benachbarte, inäquivalente, Reihen, die entlang der [010]-Richtung verlaufen und von Ionen geformt werden, welche den CO_3^{2-} -Gruppen entsprechen. Die einzelnen Atome der Gruppen können nicht atomar aufgelöst abgebildet werden. Bei Drehung der Rasterrichtung ändert sich sowohl deren Form als auch Position, was ein Resultat einer von der Rasterrichtung abhängigen, Spitzen-induzierten Bewegung der Ionen in der Oberfläche ist.

Diese Arbeit ist die erste, in der die atomare Auflösung in der Abbildung isolierender Oberflächen systematisch entwickelt wurde. Es konnte nicht nur die prinzipiellen Möglichkeiten der Kraftmikroskopie für die Charakterisierung dieser Materialklasse aufgezeigt werden, sondern es gelang auch, die Methodik sehr weit in Richtung einer quantitativen Abbildung zu entwickeln. Das erreichte Verständnis der Strukturen und Reaktivitäten isolierender Oberflächen bietet eine Grundlage für folgende Studien: Zur Strukturierung, zur chemischen Modifikation und zur Funktionalisierung von Isolatoroberflächen.

8. Zusammenfassung

Publikationen, Konferenzen und Preise

Publikationen

M. REICHLING, UND C. BARTH. Scanning Force Imaging of Atomic Size Defects on the $CaF_2(111)$ Surface. *Phys. Rev. Lett.* **83(4)** 768 (1999).

C. BARTH UND M. REICHLING. Resolving ions and vacancies at step edges on insulating surfaces. *Surf. Sci.* **470** L99 (2000).

A. S. FOSTER, C. BARTH, A. L. SHLUGER UND M. REICHLING. Unambiguous Interpretation of Atomically Resolved Force Microscopy Images of an Insulator. *Phys. Rev. Lett.* **86(11)** 2373 (2001)

C. BARTH, A.S. FOSTER, M. REICHLING UND A.L. SHLUGER. Contrast formation in atomic resolution scanning force microscopy on $CaF_2(111)$: experiment and theory. J. Phys.: Cond. Matt. **13** 2061 (2001)

C. BARTH UND M. REICHLING. Imaging the atomic arrangements on the high-temperature reconstructed α -Al₂O₃(0001) surface. *Nature* **414** 54 (2001)

Buchbeitrag

M. REICHLING UND C. BARTH. "Atomic resolution imaging on fluorides", A. L SHLUGER, A. S. FOSTER, C. BARTH UND M. REICHLING "Contrast mechanism in NC-AFM on ionic surfaces" und C. BARTH UND M. REICHLING. "Atomic structure, order and disorder on high temperature reconstructed $Al_2O_3(0001)$ " IN: *Noncontact Atomic Force Microscopy*. S. MORITA, R. WIESENDANGER UND E. MEYER (Hrsg.) Nanoscience and Technology Series, Springer-Verlag Berlin, in Bearbeitung

Konferenzen

Auf den folgenden Konferenzen wurden Vorträge gehalten und Poster präsentiert:

SXM-3-Konferenz, 16.-19. September 1998 (Basel)
DPG-Tagung, 22.-26. März 1999 (Münster)
ECOSS-18, 21.-24. September 1999 (Wien)
NC-AFM-Konferenz 2000, 16.-19 Juli 2000 (Hamburg)
ECOSS-19, 05.-08. September 2000 (Madrid)
ECOSS-20, 04.-07. September 2001 (Krakau)

SXM: Scanning X Microscopy ECOSS: European Conference on Surface Science NC-AFM: Non-Contact Atomic Force Microscopy

Preise

ECOSS-Prize 2001

was awarded to

Clemens Barth

for

the achievements in the Atomic Scale Characterization of bulk insulator surfaces by means of Dynamic Atomic Force Microscopy,

donated by

the Dean of the Faculty of Mathematics and Physics of the Jagiellonian University in Kraków, September 6th, 2001

Abbildungsverzeichnis

2.1	Der statische und dynamische Abbildungsmodus	6
2.2	Aufteilung der Spitze	7
2.3	Gesamtpotential der auf die Spitze wirkenden Kräfte	10
2.4	Das effektive Potential der schwingenden Spitze	11
2.5	Die verwendeten Koordinatensysteme, die für die Beschreibung der	
	Bewegungsgleichung der schwingenden Spitze verwendet werden	12
2.6	Skizzierter, abstandsabhängiger Verlauf der Frequenzverstimmung	14
2.7	Spitzen- und Oberflächenmodell, das für Simulationen von Aufnah-	
	men der $CaF_2(111)$ -Oberfläche verwendet wurde	15
2.8	Technischer Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten Kraftmikroskops	17
2.9	Regelkreis des dynamischen Abbildungsmodus	19
2.10	Eingliederung des digitalen Demodulators in den Abstandsregelkreis .	21
2.11	Messungen zum Rauschen im Signal der Verstimmung: Die zwei De-	
	modulatoren im Vergleich	22
2.12	Das Rauschen der beiden Demodulatoren in Abhängigkeit der Am-	
	plitude	22
2.13	Die zwei Demodulatoren im Vergleich: Atomare Auflösung	23
2.14	Thermische Drift der beiden Demodulatoren	24
2.15	Die UHV-Kammer	25
2.16	Verschmutzte Oberfläche eines Kristalls, verursacht durch das Aus-	
	gasen des Probenklebers beim Heizen	26
2.17	Aufbau des Kelvin-Probe-Regelkreises	27
2.18	Oberflächenladungen nach dem Spalten von $MgO(100)$	28
2.19	Die Saphiraufhängung	30
2.20	Die Saphir-Aufhängung im UHV	31
2.21	REM-Aufnahmen der verwendeten Spitzen	33
0.1		0.0
3.1 2.0	Atomare Auflosung im <i>constant</i> - Δ I-Modus auf CaF ₂	30
3.2	Bewegung der Spitze über der Oberfläche im <i>constant-height-</i> Modus.	31
3.3	Atomare Auflosung im <i>constant-height</i> -Modus auf $CaF_2 \dots \dots$	38
3.4 2.5	Rastern entlang einer geneigten Überflache	39
3.5	Keaktion der tragen Regelung beim Nachfuhren der Spitze entlang	10
0.0	einer geneigten Überflache im <i>constant-height</i> -Modus	40
3.6	Einfluss der Drift des Scanners auf die atomare Auflosung	42

3.7	Vergleich zwischen theoretischen und experimentellen abstands-	
	abhängigen Verstimmungskurven	44
3.8	Spitzenwechsel auf der SrF_2 -Oberfläche	47
3.9	Einfluss eines Spitzenwechsels auf die Positionen der Ionen in einer	
	Aufnahme	48
3.10	Ein in der Topographie nicht erkennbarer Spitzenwechsel	49
3.11	Spitzenmodell zur Erklärung des atomaren Kontrastes in Aufnahmen	
	des damping	50
3.12	Zwei Modelle einer Spitzenänderung	51
3.13	Abbildungsmechanismus für die als Löcher abgebildeten Cluster	52
11	Die Finheitszelle der Flueritstruktur und ihre (111) Oberfläche	56
4.1	Spaltstufon auf CaF	50
4.2 1 9	Spatistulen auf Car_2	50
4.5	Spanstule auf der (111)-Oberfläche auf Dar_2	- 09 - 61
4.4	Spanstule auf der (111)-Obernache auf SrF_2	01 60
4.0	Spitz zulaulende Spaltstulen auf CaF_2	02
4.6	Atomar aufgelösste Stufenkante auf CaF ₂	63
4.7	Stufenverlauf einer spitz zulaufenden Stufe auf CaF_2 mit atomarer	C A
1.0	Auflosung	64
4.8	Das Ende der spitz zulaufenden Plateaus auf CaF_2 in atomarer	65
10	Cluster und Stufenkanten auf der CaEa-Oberfläche	66
4.J	Kanten der Cluster auf CaE	67
1.10	Spitze-Cluster-Wechselwirkungen auf CaFe	68
4.11 A 19	Abbildung von Clustern auf CaF ₂ mit einer schlechten Spitze	60
1 12	Atomara Struktur von Clustern auf der CaE- Oberfläche	70
4.10	Spitzeninduzierte Bewegungen von Clustern auf CaF	70
4.14	Momentanaufnahme der Bewegung mehrerer Atome eines Clusters	72
4.10	Form der Cluster in Abhängigkeit des Abstandes der Spitze zur Ober	15
4.10	förm der Gruster in Abhängigkeit des Abstandes der Spitze zur Ober-	74
		14
5.1	Aufnahmen der Frequenzverstimmung von $CaF_2(111)$ mit atomarer	
	Auflösung	76
5.2	Simulierte Aufnahmen und Profile der Verstimmung auf CaF_2	78
5.3	Atomar aufgelöste Aufnahmen der (111)-Oberfläche von CaF_2 , die	
	in verschiedenen Abstaänden und mit einer asymmetrischen Spitze	
	gewonnen wurden.	81
5.4	Profile aus den experimentellen und simulierten Aufnahmen in Abb.	
	5.3	82
5.5	Auslenkung der Fluorionen in Abhängigkeit des Abstandes zwischen	
	einer Kation-terminierten Spitze und der Oberfläche	83
5.6	Fourier-Analyse von atomar aufgelössten CaF_2 -Aufnahmen	85

5.7	Profile einer Originalaufnahme im Vergleich mit denen aus einer	
	Fourier-transformierten Aufnahme	36
5.8	Skizze einer asymmetrischen Spitze	37
5.9	Abstandsabhängiger Verlauf der Verstimmung, die nach der linken	
	Aufnahme in Abb. 5.1 gewonnen wurde	38
5.10	Atomare Auflösung mit einer Anion-terminierten Spitze auf CaF_2 8	39
5.11	Profile aus den Aufnahmen der Anion-terminierten Spitze in Abb. 5.10)0
5.12	Skizze einer symmetrischen Spitze)1
5.13	Abstandsabhängiger Verlauf der Verstimmung, die nach den Aufnah-	
	men in Abb. 5.10 gewonnen wurden)1
5.14	Spitzenänderung während des Abbildens mit atomarer Auflösung auf	
	CaF_2)3
5.15	Analyse der Verstimmungsaufnahme aus Abbildung 5.14 9)4
6.1	Skizzen der Einheitszelle und der $(10\overline{1}4)$ -Oberfläche von Calcit 9)8
6.2	Die Spaltoberfläche von Calcit)0
6.3	Starke Wechselwirkungen während des Rasterns auf Calcit 10)1
6.4	Die Calcit-Oberfläche nach einem Kontakt mit der Spitze 10)2
6.5	Erste atomar aufgelöste Aufnahmen auf der Calcit-Oberfläche 10)3
6.6	Messserie zur Abhängigkeit der atomaren Auflösung vom Rasterwin-	
	kel auf der Calcit-Oberfläche. Teil 1)4
6.7	Messserie zur Abhängigkeit der atomaren Auflösung vom Rasterwin-	
	kel auf der Calcit-Oberfläche. Teil 2)5
6.8	Messserie zur Abhängigkeit der atomaren Auflösung vom Rasterwin-	
	kel auf der Calcit-Oberfläche. Teil 3)6
6.9	Längenänderung der in den Aufnahmen erkennbaren Zelle auf der	
	Calcit-Oberfläche in Abhängigkeit des Rasterwinkels)8
6.10	Lage der Einheitszelle in atomar aufgelösten Aufnahmen auf der	
0.44	Calcut-Oberfläche)9
6.11	Auslenkung und Rotation der Ca ²⁺ - und CO_3^{2-} -Ionen in der Calcit-	0
	Oberflache durch die Spitze	.0
7.1	Räumliche Darstellungen der Einheitszelle von α -Al ₂ O ₃ im Innern des	
	Kristalls	15
7.2	Die (0001)-Oberfläche von α -Al ₂ O ₃	.7
7.3	Drei verschiedene Oberflächenmodelle der Hochtemperatur-	
	Rekonstruktion	20
7.4	Einheitszelle von Gibbsit und Bayerit	22
7.5	Skizzen der 1-2- und 1-4-Konfigurationen des Wasserstoffs auf $\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$. 12	24
7.6	Die Stufen-Topographie auf der (0001)-Oberfläche	27
7.7	Übersichtsaufnahmen der Hochtemperatur-Rekonstruktion $\ldots \ldots \ldots 12$	29
7.8	Aufnahme einer Einheitszelle der Hochtemperatur-Rekonstruktion $\ . \ . \ 13$	30

7.9	Atomare Auflösung einer Einheitszelle der Hochtemperatur-
	Rekonstruktion
7.10	Orientierung des rhombischen Gitters zu den Domänen 133
7.11	Massenspektrum und zeitlicher Verlauf des Gesamtdruckes nach der
	Präperation
7.12	Hochauflösende Aufnahme eines Defektes auf der rekonstruierten
	Oberfläche von $Al_2O_3(0001)$
7.13	Defektentwicklung kurz nach der Präperation der Rekonstruktion \therefore 137
7.14	Defekte auf der Oberfläche, drei Tage nach Präperation der Rekon-
	struktion auf $Al_2O_3(0001)$
7.15	Einzelne Defekte 3 Tage nach Präperation der Rekonstruktion von
	$Al_2O_3(0001)$
7.16	Größenvergleich: Cluster und Einheitszelle von Gibbsit

Literaturverzeichnis

[AF96]	C. ARGENTO UND R. H. FRENCH. Parametric tip model and force- distance relation for Hamaker constant determination from atomic force microscopy. J. Appl. Phys. 80(11), 6081 (1996). 2.2.1
[AGHR91]	T.R. ALBRECHT, P. GRÜTTER, D. HORNE UND D. RUGAR. Fre- quency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity. <i>J. Appl. Phys.</i> 69 , 668 (1991). 1
[AR97]	J. AHN UND J.W. RABALAIS. Composition and structure of the Al_2O_30001 -(1x1) surface. Surf. Sci. 388, 121 (1997). 7.1.2
[ASSW99]	W. ALLERS, A. SCHWARZ, U. D. SCHWARZ UND R. WIESENDAN- GER. Dynamic scanning force microscopy at low temperatures on a noble-gas crystal: Atomic resolution on the xenon(111) surface. <i>Euro-</i> <i>phys. Lett.</i> 48(3) , 276 (1999). (document), 5
[BAF99]	I. BATYREV, A. ALAVI UND M.W. FINNIS. Ab initio calculations on the $Al_2O_3(0001)$ surface. <i>Faraday Disc.</i> 114 , 33 (1999). 7.1.2, 7.1.3
[Bar98]	CLEMENS BARTH. "Dynamische Kraftmikroskopie an reinen und gas-

- [Bar98] CLEMENS BARTH. "Dynamische Kraftmikroskopie an reinen und gasdosierten Fluoridoberflächen". Diplomarbeit, FU-Berlin (1998). 1, 2.4.1, 2.4.1, 7
- [BFK^{+00]} R. BENNEWITZ, A.S. FOSTER, L.N. KANTOROVICH, M. BAMMER-LIN, CH. LOPPACHER, S. SCHÄFER, M. GUGGISBERG, E. MEYER UND A. L. SHLUGER. Atomically resolved edges and kinks of NaCl islands on Cu(111): Experiment and theory. *Phys. Rev. B* 62(3), 2074 (2000). 4.2, 5, 5.3.2
- [BFRS01] C. BARTH, A. S. FOSTER, M. REICHLING UND A. L. SHLUGER. Contrast formation in atomic resolution scanning force microscopy on CaF₂(111): experiment and theory. J. Phys.: Cond. Matt. 13, 2061 (2001). (document), 2.3.3, 5
- [BLM⁺97] M. BAMMERLIN, R. LÜTHI, E. MEYER, A. BARATOFF, J. LÜ, M. GUGGISBERG, CH. GERBER, L. HOWALD UND H.-J. GÜNTHE-

RODT. True Atomic Resolution on the Surface of an Insulator via Ultrahigh Vacuum Dynamic Force Microscopy. *Probe Microscopy* 1(1), 3 (1997). (document), 1, 4, 5, 7

- [BMW⁺93] G. BEITEL, K. MARKERT, J. WIECHERS, J. HRBEK UND R.J. BEHM. "Characterization of Single-Crystal α-Al₂O₃(0001) and (1120) Surfaces and Ag/Al₂O₃ Model Catalysts by Atomic Force Microscopy". in Adsorption on Ordered Surfaces of Ionic Solids and Thin Films Umbach., E. and Freund, H.-J., Springer-Verlag Berlin, Heidelberg (1993).
 7
- [BQG86] G. BINNIG, C.F. QUATE UND CH. GERBER. Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Lett.* **56(9)**, 930 (1986). 2.1
- [BR00] C. BARTH UND M. REICHLING. Resolving ions and vacancies at step edges on insulating surfaces. *Surf. Sci.* **470**, L99 (2000). (document), 4
- [BR01a] C. BARTH UND M. REICHLING. "Atomic structure, order and disorder on high temperature reconstructed Al₂O₃(0001)". IN: Noncontact Atomic Force Microscopy. S. Morita, R. Wiesendanger UND E. Meyer (Hrsg.), Nanoscience and Technology Series, Springer-Verlag, Berlin, in Bearbeitung (2001). (document)
- [BR01b] C. BARTH UND M. REICHLING. Imaging the atomic arrangements on the high-temperature reconstructed α -Al₂O₃(0001) surface. *Nature* **414**, 54 (2001). (document), 1, 7
- [BRB⁺01] A.K. BATES, M. ROTHSCHILD, T. M. BLOOMSTEIN, T. H. FEDY-NYSHYN, R. R. KUNZ, V. LIBERMAN UND M. SWITKES. Review of technology for 157-nm lithography. *IBM J. Res. Devel.* 45, 605 (2001). 1
- [Cam97] C. T. CAMPBELL. Ultrathin metal films and particles on oxide surfaces: Structural, electronic and chemisorptive properties. *Surf. Sci. Rep.* **27(1-3)**, 1 (1997). 1, 7
- [CAMR99] J.A. COUNTER, J. ADDAI-MENSAH UND J. RALSTON. The formation of Al(OH)₃ crystals from supersaturated sodium aluminate solutions revealed by cryovitrification-transmission electron microscopy. *Col. Surf.* 154, 389 (1999). 7.4
- [CDPR89] M. CAUSÀ, R. DOVESI, C. PISANI UND C. ROETTI. Ab initio characterization of the (0001) and (10 $\overline{10}$) crystal faces of α -Alumina. Surf. Sci. **215**, 259 (1989). 7.1.2

- [Cha67] J.M. CHARIG. Low-energy electron diffraction observations of α -alumina. Appl. Phys. Lett. **10(5)**, 139 (1967). (document), 7.1.3
- [Cha68a] C. C. CHANG. "Proceedings of the Fourth International Materials Symposium". Academic Press, Berkeley, California (1968). 7.1.3
- [Cha68b] C.C. CHANG. LEED Studies of the (0001) Face of α -Alumina. J. Appl. Phys. **39(12)**, 5570 (1968). 2.5.3, 7, 7.1.3, 7.4.1, 7.4.3
- [Cha69] C.C. CHANG. Proceedings of the Conference on the Structure and Chemistry of Solid Surfaces. John Wiley and Sons, New York, N.Y. Seite 77 (1969). 7.1.3
- [CJ94] V. COUSTET UND J. JUPILLE. High-resolution electron-energy-loss spectroscopy of isolated hydroxyl groups on α -Al₂O₃(0001). Surf. Sci. **307-309**, 1161 (1994). 7.2.2
- [DFN99] R. DI FELICE UND J.E. NORTHRUP. Theory of the clean and hydrogenated $Al_2O_3(0001)$ -(1x1) surfaces. *Phys. Rev. B* **60(24)**, R16287 (1999). 7.1.2, 7.1.3, 7.2.2
- [dLP97] N. H. DE LEEUW UND S. C. PARKER. Atomistic simulation of the effect of molecular adsorption of water on the surface structure and energies of calcite surfaces. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 93(3), 467 (1997). 6, 6.1
- [dLPH99] N. H. DE LEEUW, S. C. PARKER UND J. H. HARDING. Molecular dynamics simulation of crystal dissolution from calcite steps. *Phys. Rev. B* **60(19)**, 13792 (1999). **6.1**
- [Dur66] E. DURAND. "Électrostatique II Problêmes Gênêraux Conducteurs". Masson, Paris (1966). 2.2.1
- [EDW00] J.B. ENGELHARDT, H. DABRINGHAUS UND K. WANDELT. Atomic force microscopy study of the $CaF_2(111)$ surface: from cleavage via island to evaporation topographies. *Surf. Sci.* **448**, 187 (2000). 4
- [ETBJ⁺00] P.J. ENG, T.P. TRAINOR, G.E. BROWN JR., G.A. WAYCHUNAS, M. NEWVILLE, S. R. SUTTON UND M.L. RIVERS. Structure of the Hydrated α-Al₂O₃(0001) Surface. Science 288(12), 1029 (2000). 7.2.2, 7.4.3
- [FBSR01] A. S. FOSTER, C. BARTH, A. L. SHLUGER UND M. REICHLING. Unambiguous Interpretation of Atomically Resolved Force Microscopy Images of an Insulator. *Phys. Rev. Lett.* 86(11), 2373 (2001). (document), 1, 5

[FKS01] A. S. FOSTER, L. N. KANTOROVICH UND A. L. SHLUGER. Tip and surface properties from the distance dependence of tip-surface interactions. Appl. Phys. A 72, S59 (2001). 3.2 [FOI97] K. FUKUI, H. ONISHI UND Y. IWASAWA. Atom-Resolved Image of the $TiO_2(110)$ Surface by Noncontact Atomic Force Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **79(21)**, 4202 (1997). (document), 5, 7 [Fos00] A.S. FOSTER. "Theoretical Modelling of Non-contact Atomic Force Microscopy on Insulators". PhD Thesis, University College, London (2000). (document), 2.2.2, 5.3.2 [FRS01] A. S. FOSTER, A. L. ROHL UND A. L. SHLUGER. Imaging problems on insulators: What can be learnt from NC-AFM modelling on CaF_2 ?. Appl. Phys. A 72(7), S31 (2001). 3.2 [FS70] T.M. FRENCH UND G.A. SOMORJAI. Composition and Surface Structure of the (0001) Face of α -Alumina by Low-Energy Electron Diffraction. J. Phys. Chem. 74(12), 34 (1970). 2.5.3, 7, 7.1.2, 7.1.3, 7.3, 7.4.1 [GDPV91] M. GAUTIER, J.P. DURAUD UND L. PHAM VAN. Influence of the $Al_2O_3(0001)$ surface reconstruction on the Cu/Al₂O₃ interface. Surf. Sci. Lett. 249, L327 (1991). 1, 2.5.3, 7.1.3, 7.1.3 [GDPVG91] M. GAUTIER, J.P. DURAUD, L. PHAM VAN UND M.J. GUITTET. Modifications of α -Al₂O₃(0001) surfaces induced by thermal treatments or ion bombardment. Surf. Sci. 250, 71 (1991). 7, 7.1.3, 7.1.3 [Gie95]F.J. GIESSIBL. Atomic Resolution of the Silicon(111)7x7 Surface by Atomic Force Microscopy. Science 267, 68–71 (1995). (document), 1, 5[Gie97] F. J. GIESSIBL. Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy. Phys. Rev. B. 56(24), 16010 (1997). 2.3.1, 2.3.1, 1[GKT01] M. GAUTHIER, L. KANTOROVICH UND M. TSUKADA. "Theory of energy dissipation into surface vibrations in NC-AFM". IN: Noncontact Atomic Force Microscopy. S. Morita, R. Wiesendanger UND E. Meyer (Hrsg.), Nanoscience and Technology Series, Springer-Verlag, Berlin, in Bearbeitung (2001). 3.3.1 [GRBGS96] P. GUENARD, G. RENAUD, A. BARBIER UND M. GAUTIER-SOYER. Determination of the α -Al₂O₃(0001) surface relaxation and termination by measurements of the crystal truncation rods. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 437, 15 (1996). 7.1.2

- [GRBGS97] P. GUENARD, G. RENAUD, A. BARBIER UND M. GAUTIER-SOYER. Determination of the α -Al₂O₃(0001) surface relaxation and termination by measurements of the crystal truncation rods. *Surf. Rev. Lett.* **5(1)**, 321 (1997). 7.1.2
- [GT00] M. GAUTHIER UND M. TSUKADA. Damping Mechanism in Dynamic Force Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **85(25)**, 5348 (2000). **3.3.1**
- [GV93] C. GERTHSEN UND H. VOGEL. "Physik". Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1993). 6
- [Hay74] W. HAYES. "Crystals with the Fluorite Structure: Electronic, Vibrational and Defect Properties". Clarendon Press, Oxford, Oxford (1974). 4.1, 4.1
- [HBC96] J.R. HEFFELFINGER, M.W. BENCH UND C.B. CARTER. Steps and the structure of the (0001) α -alumina surface. Surf. Sci. **370**, L168 (1996). 7.3
- [HC94] V. E. HENRICH UND P. A. COX. "The surface science of metal oxides". Cambridge University Press, Cambridge (1994). 1, 7
- [HGMH92] P. E. HILLNER, A. J. GRATZ, S. MANNE UND P. K. HANSMA. Atomic-scale imaging of calcite growth and dissolution in real time. *Geog.* 20, 359 (1992). 6
- [HHL⁺94] L. HOWALD, H. HAEFKE, R. LÜTHI, E. MEYER, G. GERTH, H. RUDIN UND H.-J. GÜNTHERODT. Ultrahigh-vacuum scanning force microscopy: Atomic-scale resolution at monatomic cleavage steps. *Phys. Rev. B* 49(8), 5651 (1994). 4, 6, 7
- [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). 2.4.1
- [HSCA98] K. C. HASS, W. F. SCHNEIDER, A. CURIONI UND W. ANDREONI. The Chemistry of Water on Alumina Surfaces: Reaction Dynamics from First Principles. *Science* **282(9)**, 265 (1998). 7.1.2, 7.2.2, 7.4.3
- [HW95] A.F. HOLLEMAN UND E. WIBERG. "Lehrbuch der Anorganischen Chemie". Walter de Gruyter, Berlin, New York (1995). 6, 7.1.1
- [HYVR99] T. HIEMSTRA, H. YONG UND W. H. VAN RIEMSDIJK. Interfacial Charging Phenomena of Aluminium (Hydr)oxides. *Langmuir* **15**, 5942 (1999). 7.2.1, 7.4.3

- [Isr91] J.N. ISRAELACHVILI. "Intermolecular and Surface Forces". Academic Press, London (1991). 2.2.1
- [JHGB99] M. S. JEAN, S. HUDLET, C. GUTHMANN UND J. BERGER. Van der Waals and capacitive forces in atomic force microscopies. J. Appl. Phys. 86(9), 5245 (1999). 2.2.1
- [KFSS00] L. N. KANTOROVICH, A. S. FOSTER, A. L. SHLUGER UND A. M. STONEHAM. Role of image forces in non-contact scanning force microscope images of ionic surfaces. *Surf. Sci.* **445**, 283 (2000). 2
- [KH91] Y. KIM UND T. HSU. A reflection electron microscopic (REM) study of α -Al₂O₃(0001) surfaces. *Surf. Sci.* **258**, 131 (1991). 7.1
- [KN01] T. KUBO UND H. NOZOYE. Surface Structure of $SrTiO_3(100)-(\sqrt{5} \times \sqrt{5})-R26.6^0$. Phys. Rev. Lett. 86(9), 1801 (2001). (document), 5
- [LCS95] D.H. LEE UND R.A. CONDRATE SR. An FTIR spectral investigation of the structural species found on alumina surfaces. *Mater. Lett.* 23, 241 (1995). 7.2.1
- [LHvS^{+00]} M. A. LANTZ, H. J. HUG, P. J. A. VAN SCHENDEL, R. HOFF-MANN, S. MARTIN, A. BARATOFF, A. ABDURIXIT, H.-J. GÜNTHE-RODT UND C. GERBER. Low temperature scanning force microscopy of the Si(111)-(7 x 7) surface. *Phys. Rev. Lett.* 84(12), 2642 (2000). (document), 5
- [LKB⁺] P. LIU, T. KENDELEWICZ, G.E. BROWN, E.J. NELSON UND S. A. CHAMBERS. 7.2.2, 7.4.3
- [LLBE96] Y. LIANG, A. S. LEA, D. R. BAER UND M. H. ENGELHARD. Structure of the cleaved CaCO₃(1014) surface in an aqueous environment. Surf. Sci. 351, 172 (1996). 6, 6.1
- [LSRF99] A. I. LIVSHITS, A. L. SHLUGER, A. ROHL UND A. S. FOSTER. Model of noncontact scanning force microscopy on ionic surfaces. *Phys. Rev. B.* 59(3), 2436 (1999). 2.3.3, 5
- [MA01] MOHSEN MOZAFFARI-AFSHAR. "Magnetische Eigenschaften von Metallteilchen auf Oxidoberflaechen - Eine FMR Studie". Dissertation, Fritz-Haber-Institut Berlin (2001). 2.5.3
- [MDVG93] I. MANASSIDIS, A. DE VITA UND M.J. GILLAN. Structure of the (0001) surface of α -Al₂O₃ from first principles calculations . *Surf. Sci.* **285(3)**, L517 (1993). 7.1.2
- [Mey92] E. MEYER. Atomic Force Microscopy. Progres in Surface Science 41, 3–49 (1992). 2.2.2

- [NGC97] M.A. NYGREN, D.H. GAY UND C.R.A. CATLOW. Hydroxylation of the surface of the corundum basal plane. *Surf. Sci.* **380**, 113 (1997). 7.1.2
- [NM77] A. D. NOVACO UND J.P. MCTAGUE. Orientational Epitaxy-the Orientational Ordering of Incommensurate Structures. *Phys. Rev. Lett.* **38(22)**, 1286 (1977). 7.1.3
- [NM83] F.P. NETZER UND T.E. MADEY. Adsorption of H₂O on Al(111) Author. *Surf. Sci. Rep.* **127**, L102 (1983). 7.2.3
- [Nol98] W. NOLTING. "Theoretische Physik 2: Analytische Mechanik". Vieweg-Verlag, Braunschweig (1998). 2.3.1
- [NOW91] M NONNENMACHER, M.P. O'BOYLE UND H.K. WICKRAMASING-HE. Kelvin probe force microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2921 (1991). 2.5.2, 2.5.2
- [OB93] F. OHNESORGE UND G. BINNIG. True Atomic Resolution by Atomic Force Microscopy Through Repulsive and Attraktive Forces. *Science* **260**, 145 (1993). 6
- [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). 4
- [OMU⁺99] S. ORISAKA, T. MINOBE, T. UCHIHASHI, Y. SUGAWARA UND S. MORITA. The atomic resolution imaging of metallic Ag(111) surface by noncontact atomic force microscope. *Appl. Surf. Sci.* 140(3-4), 243 (1999). 5
- [PE01] J. B. PHETICA UND R. EGDELL. The insulator uncovered. *Nature* 414, 27 (2001). 1, 7
- [PGS⁺97] V.E. PUCHIN, J.D. GALE, A.L. SHLUGER, E.A. KOTOMIN, J. GÜNSTER, M. BRAUSE UND V. KEMPTER. Atomic and electronic structure of the corundum (0001) surface: comparison with surface spectroscopies. Surf. Sci. 370, 190 (1997). 7.1.2
- [PPHR01] V. E. PUCHIN, A. V. PUCHINA, M. HUISINGA UND M. REICHLING. Theoretical modelling of steps on the CaF₂ surface. J. Phys: Condens. Matter 13, 2081 (2001). 4.2
- [PRHT00] C.L. PANG, H. RAZA, S.A. HAYCOCK UND G. THORNTON. Growth of copper and palladium on α -Al₂O₃(0001). *Surf. Sci.* **460**, L510 (2000). 7

- [PVKC98] L. PHAM VAN, O. KURNOSIKOV UND J. COUSTY. Evolution of steps on vicinal (0001) surfaces of α -alumina. *Surf. Sci.* **411**, 263 (1998). 2.5.3, 7.3
- [RB99] M. REICHLING UND C. BARTH. Scanning Force Imaging of Atomic Size Defects on the CaF₂(111) Surface. *Phys. Rev. Lett.* **83(4)**, 768 (1999). (document), 2.4.2, 3.1, 4, 5
- [RB01] M. REICHLING UND C. BARTH. "Atomic resolution imaging on fluorides". IN: Noncontact Atomic Force Microscopy. S. Morita, R. Wiesendanger UND E. Meyer (Hrsg.), Nanoscience and Technology Series, Springer-Verlag, Berlin, in Bearbeitung (2001). (document)
- [RPHT99] H. RAZA, C. L. PANG, S. A. HAYCOCK UND G. THORNTON. Noncontact atomic force microscopy imaging of TiO₂(100) surfaces. Appl. Surf. Sci. 140, 271 (1999). (document), 5
- [RR00] S. RAM UND S. RANA. Synthesis os mesoporous clusters of AlO(OH) $\cdot \alpha$ H₂O by a surface hydrolysis reaction of pure Al-metal with nascent-surface in water. *Matter. Lett.* **42**, 52 (2000). 7.2.3
- [RR01] S. RANA UND S. RAM. X-Ray Diffraction and IR Spectrum for Activated Surface Hydrolysis of Al Metal into AlO(OH)·αH₂O Nanocrystals in a New Monoclinic Crystal Structure. J. Sol. St. Chem. 157, 40 (2001). 7.2.3
- [RVVB94] G. RENAUD, B. VILLETTE, I. VILFAN UND A. BOURRET. Atomic Structure of the α -Al₂O₃(0001) ($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$) $R \pm 9^{0}$ Reconstruction. *Phys. Rev. Lett.* **73(13)**, 1825 (1994). (document), 7, 7.1.3, 7.1.3, 7.3, 7.4.1, 7.4.3
- [SB89] P.B. SMITH UND S.L. BERNASEK. Electron Loss Spectroscopy of Water Adsorption on Aluminium(111) and (100). J. El. Spec. Rel. Phen. 49, 149 (1989). 7.2.3, 7.4.3
- [SEN94] S. L. S. STIPP, C. M. EGGLESTON UND B. S. NIELSEN. Calcite surface structure observed at microtopographic and molecular scales with atomic force microscopy (AFM). *Geochim. Cosmo. Acta* 58(14), 3023 (1994). 6, 6.2
- [SFBR01] A. L. SHLUGER, A.S. FOSTER, C. BARTH UND M. REICHLING. "Contrast mechanism in NC-AFM on ionic surfaces". IN: Noncontact Atomic Force Microscopy. S. Morita, R. Wiesendanger UND E. Meyer (Hrsg.), Nanoscience and Technology Series, Springer-Verlag, Berlin, in Bearbeitung (2001). (document), 6.3

- [Shi79] H. SHIBA. The Nonregistered-Registered Phase Transition of Rare Gas Monolayers Adsorped on Graphite. J. Phys. Soc. J. 46(6), 1852 (1979). 7.1.3
- [SHJ91] S. L. S. STIPP UND M. F. HOCHELLA JR. Structure and bonding environments at the calcite surface as observed with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and low energy electron diffraction (LEED). *Geochim. Cosmo. Acta* 55, 1723 (1991). 6
- [SHOS99] T. SUZUKI, S. HISHITA, K. OYOSHI UND R. SOUDA. Structure of α -Al₂O₃(0001) surface and Ti deposited on α -Al₂O₃(0001) substrate; CAICISS and RHEED study. *Surf. Sci.* **437**, 289 (1999). 7.1.2
- [SLFC99] A.L. SHLUGER, A.I. LIVSHITS, A.S. FOSTER UND C.R.A. CAT-LOW. Models of image contrast in scanning force microscopy on insulators. J. Phys.: Condens. Matt. 11, R295 (1999). 2.2.2, 4, 6, 7
- [SLJ94] A. J. SKINNER, J. P. LAFEMINA UND H. J. F. JANSEN. Structure and bonding of calcite: A theoretical study. *Am. Min.* **79**, 205 (1994). 6
- [ST00] N. SASAKI UND M. TSUKADA. Effect of Microscopic Nonconservative Process on Noncontact Atomic Force Microscopy. Jpn. J. Appl. Phys. 39, L1334 (2000). 3.3.1
- [STMR88] J.E. STERN, B.D. TERRIS, H.J. MAMIN UND D. RUGAR. Deposition and imaging of localized charge on insulator surfaces using a froce microscope. *Appl. Phys. Lett.* **53(26)**, 2717 (1988). 2.4.2
- [SUO00] A. SASAHARA, H. UETSUKA UND H. ONISHI. Noncontact-Mode Atomic Force Microscopy Observation of α -Al₂O₃(0001) Surface. Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 3773 (2000). 7
- [SW74] H. SAALFELD UND M. WEDDE. Refinement of the crystal structure of gibbsit, Al(OH)₃. Zeit. Krist. **139**, 129 (1974). 7.4
- [TCH87] P. THOMPSON, D.E. COX UND J.B. HASTINGS. Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃. J. Appl. Cryst. 20(2), 79 (1987). 7.1
- [TM87] P.A THIEL UND T.E. MADEY. The Interaction of Water with Solid Surfaces: Fundamental Aspects. *Surf. Sci. Rep.* 7, 211 (1987). 7.2.3
- [TW89] J. TOOFAN UND P.R. WATSON. The termination of the α -Al₂O₃(0001) surface: a LEED crystallography determination. Surf. Sci. 401, 162 (1989). 2.5.3, 7.1.1, 7.1.1

- [VDLR01] I. VILFAN, T. DEUTSCH, F. LANÇON UND G. RENAUD. Structure determination of the $3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}$ reconstructed α -al₂o₃(0001). *eingereicht in Surf. Sci. Lett.* (2001). 1, 7, 7.1.3
- [VLV97] I. VILFAN, F. LANÇON UND J. VILLAIN. Rotational reconstruction of sapphire (0001). *Surf. Sci.* **392**, 62 (1997). (document), 7, 7.1.3, 7.3, 7.1.3, 7.4.1
- [WMSVH00] C.F. WALTERS, K.F. MCCARTY, E.A. SOARES UND M.A. VAN HOVE. The surface structure of α -Al₂O₃ determined by lowenergy electron diffraction: aluminium termination and evidence for anomolously large thermal vibrations. *Surf. Sci.* **464**, L732 (2000). 7.1.2
- [WSH00] A. WANDER, B. SEARLE UND N.M. HARRISON. An ab initio study of α -Al₂O₃(0001): the effects of echange and correlation functionals. Surf. Sci. 458, 25 (2000). 7.1.2
- [ZJB78] F. ZIGAN, W. JOSWIG UND N. BURGER. Die Wasserstoffpositionen im Bayerit, Al(OH)₃. Zeit. Krist. **148**, 255 (1978). 7.4

Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei denjenigen bedanken, die einen sehr großen Beitrag zur Arbeit geliefert haben:

Dem größten Dank gilt meinem Professor, Michael Reichling, der mich innerhalb meiner Doktorandenzeit ausgezeichnet betreut und unterstützt hat. Die vielen anregenden und fruchtbaren Diskussionen, seine ständige Begeisterung für meine Messungen und die äußerst hilfreichen Hinweise und Ratschläge für meine Vorträge sowie für das Schriftliche, das ich verfasst habe, haben wesentlich zu dieser Arbeit beigetragen. Desweiteren werde ich die nette Atmosphäre bei Tee und auf Konferenzreisen nie vergessen! :-)

Alex Shluger from the UCL in London and Adam Foster from the University in Helsinki did all the theoretical simulations on CaF_2 and Calcite which brought us much confidence in our measurements. Thanks a lot! Additionally, thanks for the nice time in London and for all the discussion we had together during tee and biscuits.

Desweiteren danke ich allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Reichling für das sehr freundliche Klima in der Gruppe: Insbesondere gilt mein Dank unseren zwei Sekretärinnen, mit denen man immer nette und interessante Gespräche führen kann, Janis Sils für das Aufrechterhalten sämtlicher Berlin-Nostalgien, meinem Diplomanden Sebastian Gritscheneder für die ersten Schritte im Erlernen der Bayrischen Sprache und für die sonst auch nette Atmosphäre. Bei den neu hinzugekommenen (Ex-) Diplomanden und Doktoranden (Mike Bodner, Christian Motzer, Natalia Friha und Lutz Tröger) möchte ich mich ebenfalls bedanken, insbesondere bei Lutz Tröger für sein ausdauerndes Korrekturlesen.

Innerhalb des Hauses der Physikalischen Chemie an der LMU gilt ebenfalls Ken Yasuda mein besonderer Dank, nicht nur, da wir viele Diskussionen miteinander hatten, sondern auch wegen der vielen Zeit, die wir gemeinsam im Haus und auch außerhalb miteinander verbracht haben. Chris Cecco und Jake Reder sollten in diesem Zusammenhang ebenfalls erwähnt werden.

Es gibt 'ne Menge von Leuten, die nicht in München sondern in Berlin ansässig sind und mir jeholfen haben:

Mohsen Mozaffari-Afshar und Thomas Risse danke ich für die Saphirkristalle, deren Aufhängung und für die Diskussionen und hilfreichen Hinweise für die Präperation der Rekonstruktion auf Saphir.

Desweiteren haben im ersten Jahr meiner Doktorandenzeit in Berlin die Techniker der Elektronik, Herr Jornitz und Herr Küsel, bei dem Einbinden des neuen Demodulators in den Abstandsregelkreis des Kraftmikroskops sehr geholfen, vielen Dank. Desweiteren gilt mein Dank den Mitgliedern der alten Gruppe für die nette Atmosphäre im ersten Jahr.

Neben den eben erwähnten Leuten waren meine Familie und Freunde, die mir selbst durch diverse Besuche, Telefongespräche und e-mails gezeigt haben, dass es außer der Wissenschaft immer noch einen gesellschaftlichen Teil meines Lebens gibt, eine große Stütze für mich. Es tut mir leid, dass ich aufgrund der vielen Arbeit kaum Zeit für sie hatte.

Zum Schluß möchte ich meine Eltern erwähnen und mich bei ihnen im besonderen Maße bedanken, denn sie haben mal wieder, wie zu Zeiten des Diploms, mich während meiner Doktorarbeit hervorragend unterstützt!

Lebenslauf

CLEMENS BARTH Langerstrasse 2 81675 München



Nachname	Barth
Vorname	Clemens
Geburtsdatum	26.06.1972
Geburtsort	Berlin
Nationalität	Deutsch

1979 - 1985	Grundschule: Victor-Gollancz-Grundschule Berlin
1985 - 1992	Gymnasium: Humboldt-Gymnasium Berlin
	Abschluss Abitur
01.10.1992 - 12.10.1992	12 Tage Militärdienst
	Grund für Ausmusterung: Rückenprobleme (Skoliose)
10.1992 - 10.1998	Physikstudium an der Freien Universität Berlin
	Titel der Diplomarbeit: Dynamische Kraftmikroskopie an
	reinen und gasdosierten Fluoridoberflächen
07.1996 - 09.1996	<i>reinen und gasdosierten Fluoridoberflächen</i> Werkstudent bei Siemens in München
07.1996 - 09.1996 07.1997 - 09.1997	<i>reinen und gasdosierten Fluoridoberflächen</i> Werkstudent bei Siemens in München Werkstudent bei Siemens in München
07.1996 - 09.1996 07.1997 - 09.1997 01.1999 - 01.2002	reinen und gasdosierten Fluoridoberflächen Werkstudent bei Siemens in München Werkstudent bei Siemens in München Doktorand in der Arbeitsgruppe von Prof. Reichling
07.1996 - 09.1996 07.1997 - 09.1997 01.1999 - 01.2002 01.1999 - 01.2000	reinen und gasdosierten Fluoridoberflächen Werkstudent bei Siemens in München Werkstudent bei Siemens in München Doktorand in der Arbeitsgruppe von Prof. Reichling 1. Teil: Doktorand an der Freien Universität Berlin
07.1996 - 09.1996 07.1997 - 09.1997 01.1999 - 01.2002 01.1999 - 01.2000 01.2000 - 01.2002	 reinen und gasdosierten Fluoridoberflächen Werkstudent bei Siemens in München Werkstudent bei Siemens in München Doktorand in der Arbeitsgruppe von Prof. Reichling Teil: Doktorand an der Freien Universität Berlin Teil: Doktorand an der Physikalischen Chemie der