

Atomar aufgelöste Rasterkraftmikroskopie
an Luft: Aufbau, Technik, Optimierung
und Anwendung auf Graphit, Graphen,
Kaliumbromid, Calcit und Molekülfilmen



Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) der Fakultät für
Physik
der Universität Regensburg

vorgelegt von

Daniel Sebastian Wastl

aus Zwiesel

im Jahr 2015

Die Arbeit wurde von Prof. Dr. Franz J. Gießibl angeleitet.
Das Promotionsgesuch wurde am 04.12.2014 eingereicht.
Das Promotionskolloquium fand am 06.05.2015 statt.

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Milena Grifoni
1. Gutachter: Prof. Dr. Franz J. Gießibl
2. Gutachter: Prof. Dr. Dominique Bougeard
weiterer Prüfer: Prof. Dr. Dieter Weiss

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| Abkürzungsverzeichnis | 1 |
| Einleitung | 3 |
| 1 Rastersondenmikroskopie bei Umgebungsbedingungen | 7 |
| 1.1 Umgebungsbedingungen | 9 |
| 1.2 Kräfte bei der Rasterkraftmikroskopie an Luft | 12 |
| 1.2.1 Van-der-Waals-Kraft: Phänomenologie | 14 |
| 1.2.2 Elektrostatische-Doppellagen-Kräfte | 21 |
| 1.2.3 Hydrationsabstoßung | 31 |
| 1.2.4 Hydrophobe Anziehung | 34 |
| 1.2.5 Kapillar- oder Meniskus-Kraft | 36 |
| 1.2.6 Kurzreichweitige Kräfte: Atomare chemische Kräfte und Pauli-Repulsion | 41 |
| 1.3 Frequenzmodulations-Rasterkraftmikroskopie | 42 |
| 1.3.1 Der FM-AFM Federbalken als gedämpfter Oszillator | 43 |
| 1.3.2 Rasterkraftmikroskop für den FM-Modus | 50 |
| 1.3.3 Rauschen in der Rasterkraftmikroskopie | 55 |
| 2 Sensoren für die Rasterkraftmikroskopie | 61 |
| 2.1 Der qPlus-Sensor | 64 |
| 2.2 Spitzenmaterialien und ihre Eigenschaften | 66 |
| 2.2.1 Metallische Spitzen: Wolfram und Platiniridium | 69 |
| 2.2.2 Nichtmetall Spitzen: Saphir und Silizium | 73 |
| 3 Messaufbau und Erweiterungen der Systeme an Luft | 79 |

| | |
|--|------------|
| 4 Ionenkristalle an Luft | 87 |
| 4.1 Messungen auf Kaliumbromid | 88 |
| 4.1.1 Auswirkung der Umgebungsbedingungen am Beispiel Ka- liumbromid : Kondensatfilm und Hydratlagen | 90 |
| 4.1.2 Effekt des Kondensats und der Hydratlagen auf die Dämp- fung | 95 |
| 4.1.3 Signal-zu-Rausch Verhältnis bei Umgebungsbedingungen . | 102 |
| 4.1.4 Signal-zu-Rausch-Verhältnis Optimierung für ein spezifi- sches Experiment (Q -Spektroskopie) | 105 |
| 4.1.5 Zusammenfassung KBr | 109 |
| 4.2 Messungen auf Calcit | 111 |
| 4.2.1 Hintergrund Calcit | 111 |
| 4.2.2 Die Calcit($10\bar{1}4$)-Spaltfläche | 111 |
| 4.2.3 Vorwissen über die Calcit($10\bar{1}4$)-Spaltebene | 113 |
| 4.2.4 Hydratlagen auf Calcit | 114 |
| 4.2.5 Hochauflösung auf Calcit an Luft | 116 |
| 4.2.6 Zusammenfassung Erkenntnisse auf Calcit | 120 |
| 4.3 Zusammenfassung der Erkenntnisse auf Ionenkristallen | 122 |
| 5 Graphitische Oberflächen an Luft | 125 |
| 5.1 Probensystem: graphitische Oberflächen | 127 |
| 5.2 Reaktivität und Gasanlagerung | 130 |
| 5.2.1 Nicht-interkaliertes Graphen auf SiC(0001) | 130 |
| 5.2.2 Wasserstoff-interkaliertes Graphen auf SiC(0001) | 144 |
| 5.3 Atomare Auflösung auf graphitischen Proben | 150 |
| 5.4 Zusammenfassung graphitische Oberflächen | 164 |
| 6 Moleküladsorbatfilme an Luft | 165 |
| 6.1 Proben und Präparation | 166 |
| 6.2 Messungen von TCPP auf HOPG | 167 |
| 6.3 Zusammenfassung der Messungen auf Moleküladsorbatschichten . | 176 |
| 7 Zusammenfassung und Ausblick | 177 |

| | |
|----------------------------------|------------|
| 8 Appendix | 187 |
| 8.1 Derjaguin Näherung | 187 |
| 8.2 Kontaktwinkel | 188 |
| 8.3 Makrostufen | 188 |
| 8.4 Molybdändisulfid | 190 |
| | |
| Literaturverzeichnis | 192 |
| | |
| Publikationsliste | 227 |
| | |
| Danksagung | 230 |

Abkürzungsverzeichnis

AFM Rasterkraftmikroskop, engl. atomic force microscope

BL Bilage

BLG Bilagen Graphen, eng: bilayer graphene

CA Kontaktwinkel, eng. contact angle)

LEED eng. low energy electron diffraction

LEEM eng. low energy electron microscopy

MD molecular dynamics

ML Monolage

MLG Monolagen Graphen, eng: monolayer graphene

PES Photoelektronenspektroskopie, eng. photo electron spectroscopy

QFMLG quasi freistehendes Monolagen Graphen, engl: quasi freestanding monolayer graphene

RH Relative Luftfeuchtigkeit, eng: relativ humidity

SFA eng. surface force apparatur

SPM Rastersondenmikroskop, eng. scanning probe microscope

STM Rastertunnelmikroskop, eng. scanning tunneling microscope

STS Rastertunnelspektroskopie, eng. scanning tunneling spectroscopy

UHV Ultrahochvakuum, eng. ultra high vacuum

VdW Van-der-Waals

WW Wechselwirkung

Einleitung

Vor nun mehr als drei Dekaden begann mit der Entwicklung der Rastersondenmikroskopie eine neue Ära in der Oberflächen- und Grenzflächenphysik. Rastersondenmikroskope (SPM, eng: scanning probe microscopy) sind heutzutage in vielen Laboren der Chemie, Physik und auch Biologie zu finden. Seit den ersten Tagen haben sich verschiedene SPMs etabliert und sind nun als mächtige Werkzeuge für die Oberflächenanalytik im Labor nicht mehr wegzudenken. Mit ihnen stehen Wissenschaftlern für Oberflächen und Grenzflächen Analysetechniken im atomaren Bereich zur Verfügung. Sie stellen eine Möglichkeit dar, ganze Oberflächen und oberflächennahe Strukturen im Realraum abzubilden und zu manipulieren. Dies steht im Gegensatz zum Feldionenmikroskop (eng. field ion microscope, FIM), welches nur kleine Bereiche (Spitzen) im Realraum abbilden kann, und zu den periodisch mittelnden Verfahren (wie z.B. LEED, eng: low energy electron deffraction) gehört.

Die Grundlage der SPM Familie bildet das 1982 von Binnig and Rohrer entwickelte Rastertunnelmikroskop (STM, eng: scanning tunneling microscope).¹ Die Tragweite dieser Erfindung spiegelte sich bereits vier Jahre nach seiner Vorstellung durch die Auszeichnung mit dem Nobelpreis wider. Das STM misst die elektronische Zustandsdichte der Oberfläche, wodurch atomare Auflösung erreicht werden kann. Es besteht nicht nur durch die hohe Auflösung. Mit dem STM ist es möglich einzelne Atome auf Oberflächen zu manipulieren² und Wellenfunktionen (stehende Oberflächenzustände) im Realraum abzubilden.^{3,4} Das STM beruht auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt und daher auf dem Fließen eines Tunnelstromes zwischen Spitze und Probe. Dies ist auch der größte Nachteil dieser Technik, sie ist auf leitfähige Proben beschränkt. Um auch Halbleiter und Isolatoren atomar im Ortsraum abbilden zu können, entwickelten Binnig *et al.* 1985 das Rasterkraftmikroskop (AFM, eng: atomic force microscope).⁵

Das erste AFM arbeitete im statischen Modus. Heutzutage werden dynamische Modi, wie die Amplitudenmodulations- oder Frequenzmodulations-AFM (FM-AFM⁶) verwendet, bei denen die Messspitze oszilliert. Das AFM findet seine Anwendung auf leitenden, wie auch nichtleitenden Probensystemen mit beliebigen Eigenschaften.^{7,8,9} Prinzipiell kann alles gemessen werden, von sehr weichen, fragilen Zellen und Polymeren, bis hin zu sehr harten Oberflächen, wie Diamant und Saphir. Somit sind auch die Forschungsbereiche von Physik, Chemie, Pharmazie, Medizin und Biologie weit gestreut und kommerzielle Geräte in beliebigen Modi erhältlich.

Mit einem FM-AFM erreichte Gießibl 1995 erstmals atomare Auflösung auf der Silizium (111)-(7×7)-Oberflächenrekonstruktion im Ultrahochvakuum (UHV).¹⁰ Das UHV wird benötigt, um Verschmutzungen der Oberfläche zu verhindern und somit wohldefinierte Probensysteme auch über Tage zu erhalten. Die herausragendsten Resultate werden meist in UHV und bei tiefen Temperaturen erzielt. Die Proben bleiben länger sauber, das Rauschen und die thermische Drift werden minimiert und dadurch hoch präzise, sehr zeitaufwendige Messungen möglich.

Problematisch für UHV Anwendungen sind jedoch nach wie vor biologische und chemische Proben. Die hohen Dampfdrücke des in den Proben enthaltenen Wassers führen zur Zerstörung der Proben oder sind mit sehr hohem Präparationsaufwand verbunden (Kryoschneiden von Bakterien).

Um die Natur in ihrer fundamentalsten Art zu ergründen (Zellen, Zellmembranen, Bakterien, Viren und deren Wechselwirkung mit Oberflächen) werden Werkzeuge benötigt, die in bio-kompatiblen Umgebungen höchste Auflösungen erreichen.^{11,12,13} Im Idealfall sollten diese Werkzeuge atomare und intermolekulare Auflösung auch unter Umgebungsbedingungen, d. h. direkt an Luft, liefern.

Während mit dem STM leitfähige Oberflächen an Luft mit wahrer atomarer Auflösung abgebildet werden können, wurde dies bis zum Zeitpunkt dieser Arbeit mit dem AFM noch nicht gezeigt.^{14,15} Wahre atomare Auflösung, abseits des UHV, wurde mit dem AFM bisher nur in wohldefinierten ionischen Flüssigkeitsbädern (Pufferlösungen)^{16,17,18,19} auf schwerlöslichen Ionenkristallen, wie Muscovite Mica ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) oder Calcit (CaCO_3) gezeigt. Hierbei wird normalerweise der komplette Sensor in das Flüssigkeitsbad eingetaucht, wodurch ungewollte Kräfte ausgeschaltet, kompensiert oder auf ein Minimum verringert werden. Pro-

blematisch ist in diesem Zusammenhang die Löslichkeit des Probenmaterials in der Messumgebung. Ionenkristalle, die leicht löslich sind, können mit dieser Methode nur schwer oder gar nicht untersucht werden, da das Flüssigkeitsreservoir (für biologische Proben Wasser bzw. eine Elektrolytlösung) zu Problemen führt. Zu dieser Kategorie zählen die einfachen Salze wie Chloride (NaCl , KCl , CaCl_2), Bromide (KBr) oder Fluoride (CaF_2).

In dieser Arbeit wird die atomare Auflösung unter Umgebungsbedingungen (auch in natürlich vorkommenden ultradünnen Flüssigkeits- bzw. Kondensatfilmen) realisiert. Hierfür werden sehr steife Kraftsensoren (qPlus-Sensoren) kombiniert mit kleinsten Amplituden verwendet.^{14,20,15} Im Folgenden werden erst die Umgebungsbedingungen mit ihren Eigenschaften erklärt und ihre Auswirkung auf einen Federbalken mit Spitze theoretisch betrachtet. Durch die Analyse der Rauschquellen und des in der Messung erhaltenen Signales wird anhand des Beispiels Kaliumbromid (KBr , leicht löslich) eine Technik eingeführt, die es ermöglicht die optimalen Abbildungsparameter für die atomare Auflösung an Luft zu ermitteln (Q-Spektroskopie).¹⁴ Der Effekt des Wasserkondensatfilmes auf die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe und die Schwingungseigenschaften des Sensors werden hierzu analysiert. In diesem Zusammenhang wird der große Einfluss des Wasserkondensatfilmes auf Oberflächen an Luft deutlich demonstriert. Die Fähigkeit von Wasser an Oberflächen bei Raumtemperatur eisartige Strukturen zu bilden (eng. ice-like-layers),²¹ sogenannte Hydratlagen, wird demonstriert und deren Abbildung realisiert.

Anhand von Messungen auf Calcit wird die Reproduzierbarkeit und Anwendbarkeit der Technik demonstriert und die Eignung von Saphir-Spitzen als Messsonden an Luft für wahre atomare Auflösung bestätigt.

Erkenntnisse, die auf Ionenkristallen erworben wurden, werden sodann auf die Probensysteme hochorientiertes pyrolytisches Graphit (HOPG), epitaktisch gewachsenes Wasserstoff-interkaliertes und nicht-interkaliertes ein- und zweischichtiges Graphen auf $\text{SiC}(0001)$ angewendet. Im Zuge der Arbeit wurden diese Probensysteme atomar aufgelöst und neue Erkenntnisse über ihre Eigenschaften an Luft präsentiert.¹⁵ Es wird ein Vergleich von Daten des nicht-interkalierten, epitaktisch gewachsenen, einlagigem und zweilagigem Graphen auf $\text{SiC}(0001)$ ²² mit Wasserstoff-interkaliertem monolagen Graphen auf $\text{SiC}(0001)$ (sog. QFMLG)^{23,24,25}

an Luft erfolgen.^{20,15} Hierbei wird der Fokus auf einer selbst-organisierten Streifenstruktur liegen, welche sich auf einer wenig reaktiven, mit Graphen bedeckten, hydrophoben Oberflächen in Anwesenheit von Kondensatfilmen (Flüssigkeit) bildet.^{20,15} Diese Strukturen werden mit theoretischen Vorhersagen²⁶ und experimentellen Ergebnissen weiterer Forschungsgruppen²⁷ verglichen und eine These zu deren Entstehung aufgestellt. Auf Wasserstoff-interkaliertem Graphen und HOPG wird eine nur mit UHV Aufnahmen vergleichbar hohe Auflösung mit verschiedenen Spitzenmaterialien präsentiert. Es wird insbesondere eine Gegenüberstellung von hydrophoben Saphir- und hydrophilen Silizium-Spitzen erfolgen. Frequenzverschiebungs- (Δf) gegen Abstands (z)-Spektren zeigen ein stark unterschiedliches Verhalten der Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Spitzenmaterialien und Oberflächen. Für die Interpretation der Daten wird ein Modell vorgestellt, welches die Spektroskopiekurven in Verbindung mit der Anwesenheit oder Abwesenheit eines Wasserkondensatfilmes auf Spitze und Probe erklärt. Die Erkenntnisse zur Optimierung der Sensoren, Spitzenmaterialien und der Wechselwirkung mit Wasserlagen wird zuletzt auf molekülerterminierte HOPG Oberflächen angewendet. Es werden Grundlagen zur intermolekularen und intramolekularen Auflösung an Luft mit dem qPlus-Sensor gezeigt. Zum Abschluss sollen Ausblicke und weitere Neuerungen gezeigt werden, die revolutionäre Überlegungen für die Oberflächenanalyse an Luft und in Flüssigkeiten bieten. Hierzu gehört unter anderem eine Hypothese beruhend auf Messdaten zur hochauflösenden Abbildung von Ionenkristallen und graphitischen Oberflächen mit molekülerterminierten Platiniridium-Spitzen an Luft. Um die Hintergründe dieser Arbeit zu verstehen und dem Leser die Schwierigkeiten beim Arbeiten unter Umgebungsbedingungen darzulegen, soll nun mit den Erklärungen der Grundlagen der Rastersondenmikroskopie begonnen werden.

1 Rastersondenmikroskopie bei Umgebungsbedingungen

Bei der Rastersondenmikroskopie wird eine scharfe Spitze (im Idealfall ein Atom an vorderster Front des Spitzenapex) über eine Oberfläche gerastert. Hierbei wird das Signal des Sensors an jedem Punkt des Rasters aufgenommen. Im Falle des Rastertunnelmikroskops beruht das Messprinzip auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt¹ und daher auf dem Fließen eines Tunnelstromes zwischen einer leitfähigen Spitze und einer leitfähigen Oberfläche. Der Tunnelstrom stellt hierbei das Messsignal dar. Das Rasterkraftmikroskop ist in den abbildbaren Proben-systemen nicht derart eingeschränkt, da das gemessene Signal mit den Kräften zwischen der Spitze am Kraftsensor und der Oberfläche korreliert.⁵ Das Kontrollieren der Spitzenposition in vertikaler Richtung (z-Richtung) erlaubt es, das Messsignal durch einen Regelkreis an einen Referenzwert (Sollwert) anzugleichen. Die Informationen über die Spitzenposition und die des Regelkreises, die beim Abrastern der Probe gesammelt werden, erzeugen ein dreidimensionales Abbild der Probe.

Wird mit aktiver Regelung gearbeitet, wird dies als topographischer Modus bezeichnet und die Oberfläche durch die vertikale Positionierung der Spitze abgebildet. In diesem Fall wird das Sensorsignal so nahe wie möglich an einen Sollwert angepasst.

Wird mit inaktiver Regelung gemessen, dient nur das Sensorsignal der Bildgebung. Die Spitze bewegt sich in einer parallelen Ebene zur Oberfläche. Dies wird als Modus konstanter Höhe (eng: constant height) bezeichnet. Der Modus wird wegen der Anfälligkeit auf thermische Drift meist nur bei Tieftemperatur-Systemen verwendet.

Für das Arbeiten bei Umgebungsbedingungen (Normaldruck und Raumtempe-

atur) existiert eine dritte sehr effiziente Methode, welche als Modus „quasi konstanter Höhe“ (eng: quasi constant height) bezeichnet wird.¹⁵ In diesem Modus wird die Regelung sehr langsam gestellt und die Spitze folgt nur noch der groben Struktur der Oberfläche, bzw. die thermische Drift wird ausgeglichen, wodurch das abbildende Signal das Sondensignal ist. Es wird so ermöglicht den Modus konstanter Höhe an Luft nachzuahmen. Wie im echten Modus konstanter Höhe, beinhaltet das Sondensignal die volle Information über die Feinstruktur der Probe (z. B. atomare oder intermolekulare Struktur, siehe Kap. 5 und Kap. 6).

Die aufgezeigten Modi sind unter Beachtung der Einschränkungen, die durch die Messumgebung erfolgen, beliebig anwendbar. Die meist bevorzugte Messumgebung, für höchste Auflösung, ist das UHV. Hier sind Kontaminationen der Spitzen und Probenⁱ auf ein Minimum reduziert und damit alle Phänomene wohldefiniert. Dies steht in starkem Kontrast zu Messungen in Umgebungsbedingungen, in der die Probe direkt in Kontakt mit Luft, d.h. mit Gasen, Wasser, beliebigen Molekülen und Aerosolen, sowie Schmutzpartikeln kommt. Die Zersetzung und Rekristallisation der dabei verwendeten Materialien kann nicht vermieden werden.

Die Wahl der Messumgebung ist vom Probensystem abhängig. Das UHV wird für hoch reaktive Oberflächen (z. B. nicht passiviertes Silizium¹⁰) benötigt, oder in Fällen, in denen die Abwesenheit von Sauerstoff und Flüssigkeiten (z. B. Wasser) Voraussetzung für das Gelingen des Experimentes ist. Hierbei können Messungen bei Umgebungsbedingungen nicht konkurrieren.

Die Probleme, die sich aus einer bestimmten Messumgebung für eine Art von Probensystemen ergeben, weist jedoch sofort auf die vortrefflichen Stärken eines hochauflösenden Rasterkraftmikroskops bei Umgebungsbedingungen hin. Interessante Fragestellungen aus den Fachbereichen Biologie, Chemie, Pharmazie und auch in weiten Teilen der Physik sind meist nur unter großem Aufwand im UHV zugänglich oder gar unmöglich zu realisieren. Gründe dafür sind niedrige Dampfdrücke der Proben (z. B. Lipidstrukturen oder Polymere), das Enthalten von Flüssigkeiten (z. B. Liposome oder Zellen) oder einfach die Notwendigkeit einer lebensnahen Umgebung, wie zum Beispiel für Viren, Bakterien und Zellen. Auch

ⁱz. B. die Anlagerung unerwünschter Adsorbate, die mit den Proben in Wechselwirkung treten können

die Wechselwirkung zwischen Mikroorganismen und Molekülen mit Zellmembranen oder Oberflächen kann so untersucht werden. Ein sehr wichtiges Einsatzgebiet ist das Erforschen von Oberflächen und ihr Verhalten in der Umgebung, in der wir leben und in der wir sie später als Bauteile verarbeiten und nutzen wollen (z. B. Graphen Kap. 5 , Molybdändisulfid, Kap. 8.4).²⁰ Das Studium von Oxidation, Adsorption von Fremdstoffen und von Korrosion macht weitaus mehr Sinn in der Umgebung, in der sie stattfindet und in der sie genutzt oder verhindert werden soll.

Hierzu werden hochauflösend abbildende Methoden auch an Luft und in Flüssigkeit benötigt. Idealerweise sollte man mit Hilfe von verschiedenen Methoden dazu in der Lage sein, grundsätzliche Phänomene in den unterschiedlichen Forschungsdisziplinen und das Verhalten bzw. die Eigenschaften von Stoffen in den für den Menschen typischen Lebensbedingungen zu studieren.

Um die Voraussetzungen für einen Aufbau und die Methodik dieser Art aufzuzeigen, wird im Folgenden nun auf die Beschreibung der Umgebungsbedingungen, also die Messumgebung, die wir verwenden, eingegangen und ihre Eigenschaften und Zusammensetzung näher erläutert. Anschließend wird die Vielzahl an Kräften, die in dieser Umgebung konkurrieren, aufgezeigt und ihre Phänomenologie betrachtet.

1.1 Umgebungsbedingungen

Wenn wir von Messungen in Umgebungsbedingungen (eng. ambient conditions) sprechen, bezeichnen wir damit im Großen und Ganzen das Messen an Luft mit all ihren Störquellen. Wir wollen zu jeglicher Zeit ohne Eingriff in die Messumgebung, wie Filtern der Luft oder Verringern von Wasser oder Gasanteilen, arbeiten. Ein Ziel dieser Arbeit war also das Erreichen und Optimieren der atomaren Auflösung mit dem Rasterkraftmikroskop an Luft. Das bedeutet eine Messumgebung mit variabler, relativer Feuchtigkeit (RH), variabler Temperatur (T), so wie ihrer partiellen Zusammensetzung (O_2 , N_2 , CO_2 , CO und den Edelgasen) mit beliebigen Verunreinigungen und Aerosolen, wie sie im Labor auftreten. Im Allgemeinen wurden für die in dieser Arbeit vorgestellten Daten keine Filter, Pumpen oder ähnliche Zusatzmodifikationen im Labor vorgenommen. Falls eine

Modifikation oder Manipulation der Messumgebung stattfand (z.B. Heizen mit einer Heißluftpistole), wird diese ausdrücklich im experimentellen Teil aufgeführt (Kap. 4.1). Prinzipiell sind die drei aufgebauten und/oder modifizierten Mikroskope, die während dieser Arbeit entstanden sind, an beliebigen Standorten mit beliebigen Umgebungsbedingungen und Luftfeuchtigkeiten sofort und ohne Einschränkungen einsatzbereit.

Durch das Vorhandensein einer relativen Luftfeuchtigkeit größer als Null, wird auf jeder Oberfläche, beruhend auf ihren Eigenschaften und denen der Umgebung, eine Kondensation von Wassermolekülen stattfinden. Jede flache Oberfläche (nicht unbedingt Spitze), ob hydrophil oder hydrophob die normaler Luft ausgesetzt ist, wird mit einem ultradünnen Wasserfilm bedeckt.^{14,28,29,20} Die Dicke der Wasserlagen, die auf der Probenoberfläche adsorbieren, sind von der relativen Feuchtigkeit,^{14,30,31,32,33} der Hydrophobizität, wie auch der Beschaffenheit (z.B. Rauigkeit) der Oberfläche^{32,33} und der Zeit, die sie der Umgebung ausgesetzt ist, abhängig. Die Wasserlagendicke kann von Monolagendicke (einige hundert Pikometer) bis zu mehreren zehn Nanometern variieren.¹⁴

Wir wollen die allgemeinen Probleme, die speziell an Luft auftreten, nun erläutern. Phänomene, die einzelne Oberflächen bzw. Kristallklassen betreffen, werden direkt in den Messkapiteln erfolgen. In Luft (ohne das gezielte Aufbringen einer Flüssigkeit) ist im Gegensatz zur Rasterkraftmikroskopie in Flüssigkeiten, das Volumen der Flüssigkeit nicht klar bestimmbar, da wie bereits erläutert, die Dicke des Flüssigkeitsfilms auf der Probe von zahlreichen Parametern abhängt. Ändert sich die Luftfeuchtigkeit oder Temperatur, wird sich auch der kondensierte Wasserfilm auf der Probe und auf der Spitze (falls vorhanden) ändern (Kondensation und Verdunstung von Teilen des adsorbierten Wasserfilmes). Hierdurch wird auch das Gleichgewicht einer zuvor gesättigten Lösung auf der Probe (mit Ionenkonzentration C_0) gestört. Wenn das Volumen des Kondensatfilmes auf löslichen oder partiell löslichen Proben (Ionenkristalle, Silizium in Wasser, siehe Kapitel 5) zunimmt (Kondensation), wird mehr Material in Lösung gehen (Erhöhung der Anzahl freier Ionen $C_0 < C$). Falls das Volumen geringer wird (Verdunstung), kann es zum Ausfallen der gelösten Ionen kommen (Verminderung der Anzahl der freien Ionen $C_0 > C$). In beiden Fällen werden die Oberfläche, das Oberflächenpotential und die Flüssigkeitseigenschaften geändert. Von der Oberfläche

und dem Oberflächenpotential werden die elektrostatischen Kräfte beeinflusst. Die sich verändernden Flüssigkeitsparameter, wie Viskosität, Brechungsindex n und Permittivität ϵ des Mediums ändern die Meniskus- bzw. Kapillarkräfte und Van-der-Waals-Kräfte, da sich mit n und ϵ auch die Hamaker-Konstanten A_H ändert (siehe hierzu Kap. 1.2.1). Dies bedeutet, dass sich Kräfte konzentrationsabhängig ändern werden und sie können auch zeitlich variieren.

Für die im Folgenden gezeigten Experimente kennen wir die Konzentration und ihre Änderung nie genau. Eine exakte Vorhersage von Kräften ist daher sehr schwierig.

Auch bei unlöslichen Probenoberflächen (z. B. HOPG in Wasser) ist die Ionenkonzentration C_0 im Kondensat nicht Null, aber im Gegensatz zu Ionenkristallen sehr viel geringer. Die Ionenkonzentration im Kondensatfilm wird durch das Lösen von Gasen, wie Kohlendioxid und die Autoprotolyse des Wassers ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$) bestimmt.³⁴ Kohlenstoffdioxid CO_2 führt dabei zu einer Versauerung des Kondensatfilmes.³⁵ Diese Versauerung kommt zustande, da sich Kohlenstoffdioxid mit Wasser in geringen Maße zu Kohlensäure H_2CO_3 umsetzt ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$).³⁵ Auf Ionenkristallen fällt dies kaum ins Gewicht. Der Einfluss dieser Ionenquellen sollte aber nicht außer Acht gelassen werden, da er zur Erklärung möglicher Phänomene in den Frequenzspektren wichtig sein kann. Als Beispiel dienen hierbei vor allem die dielektrischen Doppellagen, die auf Spitzenoberflächen (z. B. Silizium) und Probenoberflächen (z. B. HOPG) aus Oxonium- Ionen (auch Hydronium oder Hydroxonium genannt) H_3O^+ und Hydroxid-Ionen OH^- ausgebildet werden (vgl. Kap. 5). Nicht nur an der fest-flüssig-Grenzfläche können diese Doppellagen vorhanden sein. Auch direkt an der Oberfläche der Wasserkondensatfilme, der gas-flüssig-Grenzschicht werden die dielektrischen Doppellagen ausgebildet.^{36,37,38,39,40} Bisher ist die Ladung der gas-flüssig-Grenzschicht, ob nun positive oder negative Ladung der Doppellagen in Richtung Luft, unter starker Diskussion. Unstrittig ist jedoch die Existenz der Doppellagen im Falle von reinem Wasser.^{36,37,38,39,40} Wie auch immer die Grenzschicht geladen ist, wird es bei Annäherung zweier, nur mit reinem Wasser bedeckter Körper, zu einer elektrostatischen Abstoßung kommen, da die beiden Wasser-Luft-Grenzflächen gleich geladen sind. Durchdringen sich die Doppellagen, wird durch ihr Aufbrechen eine starke Repulsion (dielektrische

Doppellagenkraft, Kap. 1.2) erfolgen. Das Aufbrechen führt zu einer Mischung der Ionen, der vorher statisch getrennten Systeme. Das Gesamtsystem befindet sich sodann im Ungleichgewicht.¹⁵

All diese Faktoren und Einflüsse bedeuten nicht zuletzt, dass wir die Konzentration C der Ionen in unseren Versuchen an Luft nicht kennen. Falls konzentrationsabhängige Kräfte berechnet werden sollen, muss die Konzentration abgeschätzt werden. Berechnung bzw. Vorhersage der Konzentrationsänderungen, sind im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich und daher auch die Berechnungen der Kräfte schwierig.

Es wird sich zeigen, dass sobald Flüssigkeiten oder Kondensatfilme, welche Variationen der Messumgebung und das Vorhandensein von Grenzflächen zur Folge haben, auftreten, die Betrachtung und Diskussion von Kräften bei der Rasterkraftmikroskopie weitaus schwieriger als im Vakuum ist. Oft überlagern sich die Kräfte so stark, dass sie nicht explizit unterschieden werden können. Es treten Bereiche auf, in denen eine definitive Aussage über die wirkende Kraft nicht möglich ist. Auf die Kräfte, die im AFM unter Umgebungsbedingungen wichtig sind, und auf die Modelle zu ihrer Berechnung soll nun eingegangen werden.

1.2 Kräfte bei der Rasterkraftmikroskopie an Luft

In der Rasterkraftmikroskopie sind kleine Kräfte zwischen Spitze und Probe die Basis des Abbildungsprozesses. Diese Kräfte hängen stark von den Eigenschaften der Spitze, sowie der Probe und auch der jeweiligen Messumgebung ab. Einige Kräfte werden erst durch die Wahl der Messumgebung zugänglich oder können ausgeschlossen werden. Die Kombination der am Experiment beteiligten Materialien ist sehr wichtig für die Interpretation und die Beschreibung der am Abbildungsprozess und an den Messungen beteiligten Kräften.¹⁵ Dies wird speziell aus den Kräften hervorgehen, die durch die Anwesenheit von Flüssigkeiten (z.B. Wasser) hervorgerufen oder modifiziert werden. Experimente hierzu werden in Kapitel 5 gezeigt.

Im AFM Experiment wird die Summe aller Kräfte zwischen Spitze und Probe

gemessen. Die Summe aller langreichweitiger und kurzreichweitiger Kräfte wird mit F_{ts} bezeichnet. Die Gesamtkraft F_{ts} kann über ein zugrundeliegendes Wechselwirkungspotential V_{ts} mit $F_{ts} = -\frac{\partial V_{ts}}{\partial z}$ beschrieben werden. Werden die Kräfte als additiv angenommen, kann aus F_{ts} auf die beteiligten Kräfte rückgeschlossen werden.

Im UHV sind diese Kräfte meist auf kurzreichweitige chemische Kräfte und langreichweitige elektrostatische- oder wohldefinierte Van-der-Waals- (auch Casimir-Lifshitz-) Kräfte (bei magnetischen Materialien auch zusätzlich magnetische Kräfte) beschränkt. Die Anzahl der Kräfte, die zu berücksichtigen sind, ändert sich dramatisch beim Wechsel zu Umgebungsbedingungen durch die Existenz von Luft, Wasser und Grenzflächen. Zusätzlich zu den Kräften im Vakuum treten neue Kräfte auf. Kräfte, die im Vakuum wohl definiert sind, müssen durch die Existenz von Wassermolekülen und ihrer Wechselwirkung (WW) mit der Oberfläche, sowie der Anwesenheit von Ionen (gelöst aus der Oberfläche oder der Luft im Flüssigkeitsfilm) modifiziert werden. Weitere Modifikationen der Kräfte treten durch die Existenz von Grenzflächen auf.

Im Folgenden werden die wichtigsten Kräfte beim Arbeiten an Luft dargelegt. Hierbei beginnen wir mit den modifizierten und auch neu auftretenden, langreichweitigen Kräften (ein bis mehrere hundert Nanometer), zu denen die Van-der-Waals-(Casimir-Lifshitz-), elektrostatische- und dielektrische Doppellagenkraft (eng. dielectrical doublelayer force), Hydrationsabstoßung, hydrophobe Anziehung und die Meniskus- oder Kapillarkraft zählen. Bei diesen hat die Geometrie der makroskopischen Spitze einen starken Einfluss. Im Anschluss wird auf die kurzreichweitigen Kräfte, wie Paulirepulsion und chemische Bindungen eingegangen, bei denen im Wesentlichen der Spitzenapex (bzw. das vorderste Atom der Spitze) die Kraft bestimmt. Kurzreichweitige Kräfte haben eine starke laterale Variation, sie ermöglichen daher die atomare Auflösung.

Langreichweitige Kräfte sind, falls ein Experiment nicht gerade deren Detektion zum Ziel hat, eine Störquelle. Sie führen auch bei Abständen von bis zu mehreren hundert Nanometern zu messbaren Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe.^{15,9} Das gesamte gemessene Signal ist eine Summe aus langreichweitigen und kurzreichweitigen Kräften. Dies bedeutet, dass die langreichweitigen Kräfte die kurzreichweitigen Kräfte, welche die atomare, intramolekulare oder intermole-

kulare Auflösung ermöglichen, überlagern, und daher eher parasitär als nützlich sind. Langreichweitige Kräfte sind stark von der Geometrie,⁴¹ aber vor allem von den Materialeigenschaften¹⁵ der makroskopischen und mikroskopischen Spitze, sowie der Probe abhängig. Wenn die makroskopische Spitze aus Material A (gewähltes Spitzenmaterial) besteht und die mikroskopische Spitze von Material B (Probenmaterial) geformt wird, ist dies für die Interpretation der Daten und somit für die Kräfte ebenso ausschlaggebend, wie das Medium (Material C; z. B. Luft, Wasser, etc.) auf der Oberfläche (Material D), in dem man misst. Dies wird sich nun mit der Betrachtung der Van-der-Waals-Kräfte, vor allem unter Einbeziehung eines Mediums zwischen Spitze und Probe, deutlich zeigen.

1.2.1 Van-der-Waals-Kraft: Phänomenologie

Es wurde vorhergesagt, dass eine immer attraktive Kraft, zwischen allen Atomen, Molekülen und kleinsten Partikeln wirkt, die Van-der-Waals-(VdW-) Kraft. Sie sei bedingt durch die zufälligen Fluktuationen in der Elektronenwolke der Teilchen.⁴² Die VdW-Kraft galt bereits 1930 durch die quantenmechanische Theorie von Fritz London⁴³ als vollständig erklärt.

In den vierziger Jahren des zwanzigsten Jahrhunderts wurden von Overbeek und Verwey sensitive Messungen zur VdW-Kraft durchgeführt.⁴⁴ Sie beobachteten, dass die Stärke der Anziehung nach einigen Nanometern Abstand schneller abfällt, als London's Theorie⁴³ das vorhersagte. Overbeek vermutete korrekt, dass sich das Phänomen auf der endlichen Geschwindigkeit des Lichtes begründete.⁴⁴ Der Einfluss (Fluktuation des elektromagnetischen Feldes), den ein Körper auf einen Zweiten ausübt, kann von diesem nicht schneller gespürt werden als die Zeit, die die elektromagnetische Welle zum Propagieren zwischen den beiden Körpern braucht.⁴³ Dadurch müssen auch die elektromagnetischen Fluktuationen des Vakuums berücksichtigt werden.

Der theoretischen Ausarbeitung, wie sich die Zeitverzögerung auf die attraktive Kraft auswirkt (Retardierung), nahm sich Henrik Casimir in Zusammenarbeit mit Dik Polder an.⁴⁵ Die Casimir-Kraft resultierte aus der Theorie von Casimir zur Anziehung zweier idealer metallischer, perfekt reflektierender Platten, die durch eine Vakuumlücke (Lücke gefüllt mit Vakuum) getrennt sind.⁴⁵

Formal gesehen ist die Casimir-Kraft die langreichweitige ($> 10\text{nm}$), retardierte Erweiterung der London/Van-der-Waals-Wechselwirkung (VdW-WW) zwischen zwei Objekten. Sie resultiert aus der endlichen Geschwindigkeit des Lichtes und der Heisenberg'schen Unschärferelation.^{45,46,47,48}

Die Casimir-Kraft, wie sie zwischen ideal reflektierenden Platten definiert wurde, ist jedoch wiederum nur ein Spezialfall. Kein existentes Material kann diesem entsprechen (nichts reflektiert ideal).

In den fünfziger Jahren hat Lifshitz eine Generalisierung der Beschreibung zur Casimir- und damit der Van-der-Waals-Kraft vorgenommen. Lifshitz und seine Mitarbeiter erweiterten die Theorie von Casimir um die Möglichkeit, dass Licht von einem Körper absorbiert werden kann. Somit wurde sie auf eine breite Klasse von Materialien, inklusive Halbleiter, anwendbar.^{49,50}

Die Theorie beschreibt die im Vakuum attraktive Wechselwirkung (die aus den Quanten-Fluktuationen resultiert) für alle Abstände und deckt beide Regime ab, das (langreichweitigere bis zu $6\mu\text{m}^{51}$) Casimir-Regime und das (kurzreichweitigere) London/Van-der-Waals-Regime.⁴⁴

Dzyaloshinskii, ein Mitarbeiter Lifshitz, erweiterte dessen theoretisches Konzept auf die Möglichkeit, dass die Lücke zwischen zwei Körpern mit einem Medium (z. B. Flüssigkeiten) gefüllt sein kann. Hierbei fand er, dass es auch zu repulsiver Van-der-Waals-/ Casimir-Kraft kommen⁵² kann. Eine allgemein gültige Beschreibung der Van-der-Waals-Kraft und der dazugehörige Formalismus, der alle Bereiche und Umgebungen (Vakuum, Luft und Flüssigkeiten) in Betracht zieht, soll im Folgenden aufgezeigt werden.

Theorie zur Van-der-Waals-Kraft

Die allgemeinste Version zur Beschreibung der Van-der-Waals-Kräfte, die zwischen allen Atomen und Molekülen wirken, ist eigentlich die Summe aus drei verschiedenen Kräften, welche alle eine $1/r^6$ Proportionalität aufweisen, hierbei bezeichnet r den Abstand zwischen den Atomen oder Molekülen.⁵³

Die zugrundeliegenden Potentiale sind das Keesome-Potential (Dipol-Dipol-WW) $V_K(r)$, das induzierte oder Debey-Potential $V_D(r)$ (Dipol-induzierter Dipol-WW), und das Dispersions- oder London-Potential (Induzierter Dipol-induzierter Dipol-WW) $V_L(r)$. Die aus dem London Term resultierende Kraft wird, wie vorher

angesprochenen, als normale VdW-Kraft bezeichnet.

Das Keesom-Potential entspricht der winkelgemittelten Dipol-Dipol-WW und ist gegeben durch:⁵³

$$V_K(r) = -\frac{C_K}{r^6} = -\frac{u_1^2 u_2^2}{3(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 k_B T r^6} . \quad (1.1)$$

Hierbei sind u_1 und u_2 die Dipolmomente der Moleküle, ϵ die Dielektrizitätskonstante des Mediums, k_B ist die Boltzmann Konstante und T die Temperatur.

Das Debye-Potential ist die winkelgemittelte Dipol-induzierter Dipol-WW zwischen zwei Atomen oder Molekülen:

$$V_D(r) = -\frac{C_D}{r^6} = -\frac{\alpha_{01} u_1^2 + \alpha_{02} u_2^2}{(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 r^6} , \quad (1.2)$$

wobei α_{01} und α_{02} den Polarisierbarkeiten der Atome oder Moleküle entsprechen. Die Dispersionskraft ist der wichtigste Beitrag zur VdW-Kraft, weil dieser zwischen allen Atomen und Molekülen wirkt. Die Dispersionskraft ist die Wechselwirkung zwischen zwei induzierten Dipolen, das zugehörige Potential ist das von Fritz London 1930 berechnete Potential der Form:⁴³

$$V_D(r) = -\frac{C_L}{r^6} = -\frac{\alpha_{01}\alpha_{02}u_1^2 + u_2^2}{(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 r^6} \frac{h\nu_1\nu_2}{\nu_1 + \nu_2} . \quad (1.3)$$

Hierbei sind $h\nu_1$ und $h\nu_2$ die ersten Ionisationspotentiale der Moleküle und h das Plank'sche Wirkungsquantum. Das gesamte VdW-Potential ist die Summe aus den drei dargelegten Termen und kann als $V_{\text{VdW}}(r) = -(C_K + C_D + C_L)/r^6 = -C/r^6$ geschrieben werden oder auch:⁵⁴

$$V_{\text{VdW}}(r) = -\frac{3k_B T}{(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 r^6} \left(\frac{u_1^2}{3k_B T} + \alpha_{01} \right) \left(\frac{u_2^2}{3k_B T} + \alpha_{02} \right) - \frac{3}{2} \frac{\alpha_{01}\alpha_{02}}{(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 r^6} \frac{h\nu_1\nu_2}{\nu_1 + \nu_2} . \quad (1.4)$$

Der erste Term in Gl. (1.4) beinhaltet die Keesom und Debye Energien. Dieser Term wirkt nur zwischen polaren Molekülen (z. B. Wassermoleküle als Medium oder adsorbiert auf Spitze und Probe) und wird daher als polarer oder entropischer Beitrag bezeichnet. Der zweite Term wird als Dispersionsbeitrag bezeichnet und wirkt zwischen allen Atomen und Molekülen.

Bisher wurde angenommen, dass die Moleküle so nahe zusammen sind, dass die Dauer der Propagation des elektromagnetischen Feldes zu vernachlässigen und

die Wirkung instantan ist. Wie bereits erläutert, ist dies aber nicht zuletzt für den London-Term nicht notwendigerweise richtig.

Um dies nun zu veranschaulichen, soll ein beliebiges, spontan auftretendes Dipolmoment in einem Molekül oder Atom betrachtet werden, welches ein elektrisches Feld erzeugt. Das elektrische Feld (E_1), welches sich mit Lichtgeschwindigkeit c ausbreitet, polarisiert ein zweites Molekül oder Atom im Abstand r , dessen Dipolmoment wiederum ein elektrisches Feld (E_2) erzeugt. Dieses zweite Feld erreicht das erste Molekül wieder mit Lichtgeschwindigkeit c . Um den Abstand r zwischen den Molekülen zu überwinden, benötigt es die Zeit $\Delta t = \frac{r}{c}$. Wenn sich nun das erste Dipolmoment schneller ändert als Δt , dann wird die Wechselwirkung schwächer ausfallen (E_1 klingt ab, bevor E_2 mit ihm wechselwirkt). Die Zeit, in der sich ein Dipolmoment ändert, ist in der Größenordnung $1/\nu$, wobei ν bezogen auf die Ionisation von Molekülen typischerweise etwa 3×10^{15} Hz beträgt.⁵⁵ Dies wiederum bedeutet, dass eine Wechselwirkung nur stattfinden kann, wenn gilt $r/c < 1/\nu$. Das bedeutet, dass die VdW-Energie für Abstände $r > c/\nu \approx 10$ nm steiler abfällt, als durch London (kleine Abstände) beschrieben und wir uns hier im Casimir-Bereich befinden (ab 10 nm, für Moleküle ergibt sich eine $1/r^7$ Abhängigkeit).^{55,50} Dieser Effekt ist als Retardierung bekannt und bis jetzt nur im Vakuum betrachtet.

Für die Experimente an Luft und in Flüssigkeiten muss nun natürlich die VdW-Kraft zwischen Atomen oder Molekülen mit den Dielektrizitätskonstanten ϵ_1 und ϵ_2 , die sich in einem Medium mit der Dielektrizitätskonstante ϵ_3 befinden, berechnet werden. Auch die Variation des Mediums (z.B. von Luft zu Kondensatfilm) sollte mit einbezogen werden.

In diesem Falle wird es nötig, die Austauschpolarisierbarkeit α_{exc} der Moleküle im Medium mit Radius R_m zu betrachten. Diese ist durch die Clausius-Mossotti-Gleichung beschrieben:⁵⁶

$$\alpha_{\text{exc}}(\nu) = 4\pi\epsilon_3(\nu) \frac{\epsilon_1(\nu) - \epsilon_3(\nu)}{\epsilon_1(\nu) + 2\epsilon_3(\nu)} R_m^3 \quad . \quad (1.5)$$

Um nun die in der Rasterkraftmikroskopie auftretenden Wechselwirkungen zu modellieren, ist es notwendig makroskopische Objekte und nicht nur einzelne

| Geometrie | Kraft |
|--------------------------------|---|
| zwei planare Ebenen | $f = -\frac{A_H}{6\pi D^3}$ |
| zwei Kugeln | $F = -\frac{A_H}{6D^3} \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}$ |
| Kugel gegen planare Oberfläche | $F = -\frac{A_H R}{6D^2}$ |
| Kegel gegen planare Oberfläche | $F = -\frac{A_H \tan^2 \Theta}{6D}$ |

Tabelle 1.1: Kraftgesetze zur Beschreibung der VdW-WW zwischen verschiedenen Geometrien.⁵⁸ A_H ist die Hamakerkonstante, D ist der Abstand zwischen zwei Körpern (Oberfläche und Spitze), R ist der Radius der Kugel, Θ ist der Öffnungswinkel des Kegels. Hamakerkonstante $A_H = \pi^2 C \rho_1 \rho_2$, hierbei ist C die Konstante im Atom-Atom Paar Potential und ρ_1 und ρ_2 sind die Anzahl der Atome pro Einheitsvolumen.⁵⁷

Atome zu betrachten. Die VdW-Energien zwischen makroskopischen Objekten können durch eine Integration nur dann berechnet werden, wenn die Näherung gemacht wird, dass die VdW-Kräfte additiv und nichtretardierend sind. Derartig ging auch Hamaker vor; Sind nämlich zwei makroskopische Körper in einem Abstand, der größer ist als die Atomabstände im Gitter, kann die Addition in ein Volumenintegral umgewandelt werden.⁵⁷ Diese Näherung wird als Hamakerintegration bezeichnet. (Kraftgesetze für gängige Spitzengeometrien siehe Tabelle 1.1)

Alle gezeigten Kraftgesetze sind von den geometrischen Eigenschaften der Körper (Spitze und Probe) und ihrer Hamakerkonstante A_H abhängig. Diese beinhaltet alle physio-chemischen Informationen.^{57,58} Jedes Material und jede Materialkombination besitzt seine eigene Hamakerkonstante. Diese kann durch die Kenntnis materialspezifischer Parameter berechnet werden:

$$A_H = \pi^2 C \rho_1 \rho_2 \quad , \quad (1.6)$$

hierbei ist C die Konstante im Atom-Atom Paar Potential und ρ_1 und ρ_2 sind die Anzahl der Atome pro Einheitsvolumen.

Wird nun aber nur Additivität der VdW-Kräfte angenommen, werden Einflüsse von nahegelegenen Atomen in den Körpern auf die Wechselwirkung vernachlässigt.⁵⁸ In kondensierter Materie bewirken die Nachbaratome eine essentielle Änderung der Eigenschaften der Elektronenhülle (z. B. das Entstehen von Bändern

in Festkörpern). Ebenso ist die Anwesenheit eines Mediums zwischen den wechselwirkenden Atomen zweier Körper von entscheidender Bedeutung, da es das elektromagnetische Feld, aus dem sich die Wechselwirkung begründet, essentiell beeinflusst.⁵⁰ Ein großer Fehler bei der Berechnung von A_H ist dabei die Folge. Dieses Problem wurde von Lifshitz und Mitarbeitern^{59,60,61} durch einen alternativen Ansatz, indem sie jeden Körper als Kontinuum mit bestimmten dielektrischen Eigenschaften ansahen, gelöst. Dadurch wurden automatisch Vielteilchen-Effekte miteinbezogen und die Theorie von seinen Mitarbeitern in den folgenden Jahren erweitert (Quantenfeld-Theorie basierende Generalisierung), so dass auch die Wechselwirkung von Körpern aufeinander durch ein Medium hindurch berechnet werden kann.⁶⁰ Alle Ausdrücke zur Berechnung der Kräfte, wie sie in Tabelle 1.1 angegeben sind, bleiben auch nach Anpassung gültig.^{58,60}

Letztlich ändert sich nur die Berechnung der Hamakerkonstante.⁵⁸ In der Theorie von Lifshitz und Dzyaloshinskii ist die Berechnung der Hamakerkonstante die Wechselwirkung, die der Körper 1 (Material 1) auf den Körper 2 (Material 2) durch das Medium (Material 3) hindurch ausübt, durch folgende Gleichung berechenbar:

$$A_H = \frac{3}{4}k_B T \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_3}{\epsilon_1 + \epsilon_3} \right) \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\epsilon_2 + \epsilon_3} \right) + \frac{3h\nu_e}{8\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)(n_2^2 - n_3^2)}{\sqrt{|n_1^2 - n_3^2|}\sqrt{|n_2^2 - n_3^2|} \left[\sqrt{n_1^2 - n_3^2} + \sqrt{n_2^2 - n_3^2} \right]} \quad (1.7)$$

Hierbei bezeichnet k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur, ν_e die Hauptabsorptionsfrequenz, h das Plancksche Wirkungsquantum und $\epsilon_{1,2,3}$ die jeweilige Dielektrizitätskonstante und $n_{1,2,3}$ den jeweiligen Brechungsindex der Medien. Für zwei identisch zusammengesetzte Körper, d. h. aus gleichem Material in einem homogenen Medium ($\epsilon_1 = \epsilon_2 \neq \epsilon_3, n_1 = n_2 \neq n_3$), wird Gl. (1.7) zu:

$$A_H = \frac{3}{4}k_B T \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_3}{\epsilon_1 + \epsilon_3} \right)^2 + \frac{3h\nu_e}{16\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)^2}{\sqrt{(n_1^2 + n_3^2)}^3} \quad (1.8)$$

Betrachten wir nun Gl. (1.7), ergeben sich drei wichtige Konsequenzen, die uns bei Messungen immer begleiten werden:

1. Die VdW-Kraft zwischen zwei gleichen Körpern (derselben Komposition ($\epsilon_1 = \epsilon_2, n_1 = n_2$)) in einem beliebigen Medium ist immer attraktiv, da die Hamakerkonstante positiv ist.
2. Für zwei Körper unterschiedlicher Komposition im Vakuum oder in sauberer und trockener Luft (RH=0 %, $n_3 = 1, \epsilon_3 = 1$) ist die Hamakerkonstante immer positiv und dadurch die VdW-Kraft zwischen ihnen attraktiv.
3. Die VdW-Kraft zwischen zwei Körpern unterschiedlicher Komposition ($\epsilon_1 \neq \epsilon_2, n_1 \neq n_2$) in einem Medium (z. B. Flüssigkeit) kann sowohl attraktiv als auch repulsiv sein.

Diese drei Fälle sind sehr wichtig bei Messungen an Luft im Vergleich zu Messungen in Vakuum oder direkt in Flüssigkeit. Attraktive Van-der-Waals-Kräfte werden seit Langem in beliebiger Umgebung, im langreichweitigen und kurzreichweitigen Bereich, berücksichtigt. Die Möglichkeit der repulsiven VdW- Wechselwirkung wird oft nicht in Betracht gezogen, obwohl sie im nicht-retardierte VdW-Bereich (<10 nm) bereits in vielen Experimenten nachgewiesen wurde.^{62,63,64,65,66} Im retardierten (Casimir-) Bereich konnte sie schließlich 2009 mit dem AFM gezeigt werden.⁵²

Wir werden an Luft oft Kontaminationen an der Spitze haben, die wir nicht genau kennen, daher ist Fall eins, mit großer Sorgfalt zu betrachten. Die Luft bzw. die Umgebung, in der wir arbeiten, wird nie komplett sauber oder trocken sein, somit ist auch Fall zwei in der Realität nicht anwendbar.

Fall drei gibt uns den richtigen Weitblick, um in Experimenten an Luft beliebiger Komposition und mit beliebigen, auch wechselnden Materialien zu agieren. Es können während einer Messung mit ein und derselben Spitze sowohl attraktive als auch repulsive VdW-Kräfte auftreten. Bei der AFM an Luft müssen zusätzlich zum Wechsel der Regime auch das Wechseln der partiellen Umgebungen berücksichtigt werden, z. B. beim Annähern der Spitze an die Probe von Luft (Medium 1) in einen kondensierten Flüssigkeitsfilm (Medium 2) auf der Probe. Hierbei ändert sich natürlich auch die Wechselwirkung durch die Änderung der Hamakerkonstanten. Auch dünne Kondensat- und Adsorbatfilme auf den Proben müssen bei der Arbeit an Luft berücksichtigt und die Theorie daher erweitert und

angepasst werden.^{67,68} Neben den VdW-Kräften sind vor allem langreichweitige elektrostatische Kräfte dominant. Ihre Kopplung und damit die Stabilität von kolloidalen Systemen wird von der DLVO-Theorie^{69,70,71} (benannt nach Derjaguin, Landau,^{69,70} Verwey und Overbeek⁷¹) beschrieben.

1.2.2 Elektrostatische-Doppellagen-Kräfte

Elektrostatische Kraft im Vakuum Betrachten wir zuerst zwei Metalle (Spitze und Probe). Die gute Leitfähigkeit von Metallen ergibt sich dadurch, dass sich eine große Zahl von Elektronen im Material frei bewegen können. Sind zwei Metalle verbunden und liegt zwischen ihnen ein elektrisches Potential an, so werden einige Elektronen von einer Oberfläche auf die andere wandern. Dadurch wird sich die eine Oberfläche negativ aufladen, während die abwandernden Elektronen eine positive Nettoladung auf der zweiten Oberfläche hinterlassen (die positiven Atomrümpfe werden nicht mehr genügend abgeschirmt um Ladungsneutralität zu gewährleisten).

Es gibt viele Möglichkeiten, dass eine solche Potenzialdifferenz in AFM Versuchen auftritt. Die einfachste ist das Anlegen einer Spannung zwischen Spitze und Probe, wobei verschiedene Austrittsarbeiten (CPD, contact potential difference), Nettoladungen auf gespaltenen Ionenkristallen oder anderen nicht leitfähigen Proben ebenfalls zu Potenzialdifferenzen führen. Im Vakuum und an Luft ($RH = 0\%$) führt eine Spannung U zwischen Spitze und Probe immer zu einer attraktiven Kraft, die man über das Coulombsche Gesetz beschreiben kann.

Bei einer sphärischen Spitze mit Radius R im Abstand z zu einer flachen Probe für die $z \ll R$ gelte, ist die elektrostatische Kraft im Vakuum und an Luft ($RH = 0\%$) gegeben durch:⁷²

$$F_{\text{elec}} = -\pi\epsilon_0 \frac{RU^2}{z} . \quad (1.9)$$

In dieser Näherung ist U die Potentialdifferenz und z der Abstand zwischen Spitze und Probe, ϵ_0 die elektrische Feldkonstante im Vakuum (näherungsweise auch Luft, $\epsilon = 1.00059$).

Elektrostatische Kraft bei Umgebungsbedingungen Wenn zwei Oberflächen durch einen Flüssigkeitsfilmⁱⁱ (oder Mehrschichtsystem) getrennt sind, wird das System weitaus komplexer. In Flüssigkeiten treten meist Störladungen in Form von Ionen oder gelösten Gasen auf, die sich frei bewegen können. Die Dissoziation von Oberflächen oder Adsorption von geladenen oder polarisierbaren Bestandteilen der Umgebung ist ein wohlbekanntes Phänomen, das bei den Betrachtungen miteinbezogen werden sollte.^{14,15} Die für uns wichtigste Flüssigkeit ist Wasser. Durch seine hohe dielektrische Konstante ist Wasser ein gutes Lösungsmittel für Ionen. Aus diesem Grund sind auch die meisten Oberflächen in Wasser geladen (z. B. Si oder SiO₂). Im einfachsten Sinne können Ionen auf einer Oberfläche adsorbieren oder werden von der Oberfläche dissoziiert.⁷³ Eines der wichtigsten Materialien, da es kommerziell für Federbalken verwendet wird, ist Silizium bzw. Siliziumoxid (Silica). Silizium wird an Luft unter normalen Umständen immer in oxidierter Form vorliegen. Es wurde gezeigt, dass auf einer Silicaoberfläche in Wasser die fest-flüssig-Grenzschicht durch deprotonierte Silanolgruppen geladen ist,^{74,75} und dass positive Konterionen (z. B. H₃O⁺) durch das Oberflächenpotential angezogen werden,^{74,75} die wiederum negative Anionen (z. B. OH⁻) anziehen. Es entsteht in diesem System eine sogenannte dielektrische Doppellage. Die Ladung der Oberfläche kann wie vorher besprochen durch eine Vielzahl von Faktoren ausgelöst werden. Wie Oberflächen schlussendlich geladen sind, ist von der jeweiligen Oberfläche und den beteiligten Substanzen abhängig. Wir wollen das Konzept, das wir anhand des Beispiels SiO₂ betrachtet haben, nun verallgemeinern.

Oberflächenladungen erzeugen ein elektrisches Feld. Dieses elektrische Feld zieht Konterionen an. Die Lage von Oberflächenladungen und Konterionen wird als dielektrische Doppellage bezeichnet.⁷³

Im einfachsten Modell der dielektrischen Doppellage sind die Konterionen direkt an die Oberfläche gebunden. Dies wird als Helmholtzlage bezeichnet. Dieses einfache Modell wurde von Stern erweitert. Er nutzte eine Kombination aus Helmholtzstatischer Ideen und einen diffusen Bereich (siehe Abb. 1.1).⁷⁶ Hier wird die Doppellage in den Sternbereich und in den diffusen Bereich zerlegt. Im Endeffekt ist der Sternbereich ein Bereich, in dem die Ionen direkt an die Oberfläche gebunden

ⁱⁱoder Luft mit $RH \neq 0\%$

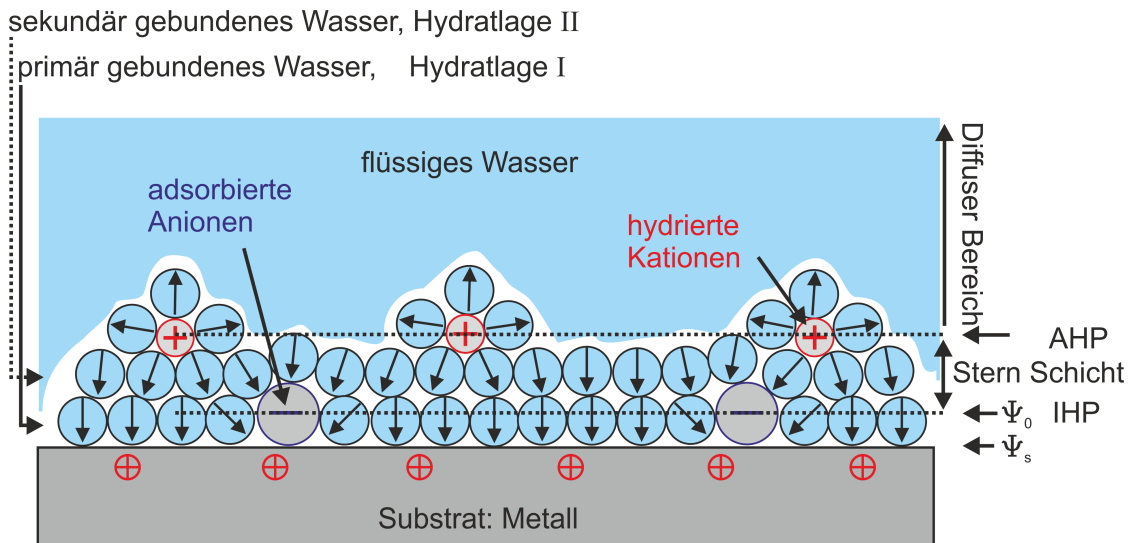


Abbildung 1.1: Dielektrische Doppellage und Sternschicht auf einer Metalloberfläche. Durch die hohe elektrische Leitfähigkeit ist das elektrische Potenzial Ψ_s bis zur Oberfläche konstant. Die äußere (AHP) und innere (IHP) Helmholtz-Ebene sind markiert. Abb. nach Ref. [73].

sind. Die Ionen in diesem Bereich sind unbeweglich (statisch). Der diffuse Bereich hingegen besteht aus mobilen Ionen, welche der Poisson-Boltzmann-Statistik gehorchen.

Statische Ionen an der Oberfläche erhalten wir durch das Adsorbieren von Ionen. Diese Ionen binden stark in geringer Entfernung von der Oberfläche. Nehmen wir der Einfachheit halber als Beispiel ein positiv geladenes Metall. Die Ladung der Oberfläche kann hier durch ein externes Potential oder durch Dissoziation erfolgen. Anionen werden zur Oberfläche gezogen (vgl. Abb. 1.1). Die meisten Anionen binden stark in wässriger Lösung an Metalle.⁷³ Wassermoleküle zeigen eine deutliche Vorzugsorientierung in Anwesenheit von Ladungen. Damit erhalten wir ausgerichtete Wasserschichten mit stark reduzierter Dielektrizitätskonstante. Anionen und primär gebundenes Wasser (Hydratlage I) bilden die innere Helmholtz-Ebene (IHP).

Anschließend existiert in wässriger Lösung eine Lage adsorbierter Konterionen mit einer Hydratschicht (Hydratlage). Die Permittivität ist auch in dieser Schicht noch stark reduziert, da die Wassermoleküle nicht frei rotieren können. Diese Lage wird als äußere Helmholtz-Ebene (AHP) bezeichnet. Schließlich treffen wir noch auf den diffusen Bereich, welcher eine beliebige Anzahl von gelösten Ionen enthal-

ten kann. Auch im flüssigen Wasserbereich (diffuser Bereich) ist die Permittivität ϵ abhängig von der Ionenkonzentration. Die Permittivität ϵ von Wasser wird mit steigender gelöster Salzkonzentration C_i der Ionen der Art „i“ abgesenkt. Ionen binden Wassermoleküle in ihrer Hydrathülle (Modell Abb. 1.1), wodurch diese Wassermoleküle im Bezug zu einem externen elektrischen Feld nicht mehr frei rotieren können.⁷⁷

Für monovalente Salze (KBr, NaCl, KCl)ⁱⁱⁱ gelöst in Wasser, mit Konzentration C , wurde die empirische Formel $\epsilon = 25 + 55 \times 10^{-0.192C}$ gefunden,^{78,79} welche noch heute als gute Näherung angewendet wird.^{58,80,81} Bereits durch diese Variation der Dielektrizitätskonstanten wird ersichtlich, wie schwierig das Abschätzen der zuvor besprochenen Hamakerkonstanten und daher der VdW-Kräfte an Luft ist. Durch die Anwesenheit von Flüssigkeiten oder eines Kondensatfilmes auf löslichen Proben erhalten wir Lösungen auf der Oberfläche, die sich ständig, abhängig vom Flüssigkeitsangebot, ändern. Das Zersetzen der Oberfläche und das dadurch in Lösung Gehen oder Adsorbieren von Ionen ist eine Sache, aber auch an der Oberfläche verändert sich die Oberflächenladung durch das Herauslösen einzelner geladener Teilchen oder ganzer Gruppen und Schichten.

In einem Gleichgewichtszustand entsteht eine Balance zwischen Anziehung gelöster Konterionen (eng. counter-ions) durch das elektrische Feld der Oberfläche (erzeugt durch Oberflächenladungen) und der Abstoßung dieser Konterionen von der Oberfläche, zum Erhöhen der Entropie.^{58,82,71,83} Wenn sich eine Oberfläche an eine Oberfläche mit Doppellage annähert, wird die Doppellage und dadurch die Balance, die sich eingestellt hat, gestört. Die resultierende Kraft ist bekannt als Doppellagen-Kraft (eng. double-layer force)^{iv}. Im weiteren Verlauf wird dies anhand einer Doppellage aufgezeigt. Falls zwei Doppellagen wechselwirken, ist das System weitaus komplizierter, wie beispielsweise von Chan *et. al*⁸⁴ gezeigt wurde.

Zuerst werden wir nun die Phänomenologie der Doppellagen-Kraft betrachten

ⁱⁱⁱDie Dielektrizitätskonstante ϵ von Wasser ist abhängig von der Ionenkonzentration C , da Ionen Wassermoleküle in ihrer Hydrathülle binden. Hierdurch können Wassermoleküle nicht mehr frei rotieren in Bezug auf ein externes elek. Feld.

^{iv}Die Kraft eine stabile Doppellage zu stören/zerstören, aber auch zwei sich gegenseitig störenden Doppellagen.

und anschließend die theoretische Beschreibung vornehmen.

Bei großen Abständen fällt die Doppellagen-Kraft nahezu exponentiell mit dem Abstand. Die zugehörige Abklinglänge (engl. decay length) ist die sogenannte Debye-Länge λ_D (es gilt: $\lambda_D = \kappa_D^{-1}$).^{85,58} Elektrische Doppellagen-Kräfte zwischen Oberflächen (oder Grenzflächen) können attraktiv oder repulsiv sein, es ist aber auch der abstandsabhängige Wechsel von attraktiv zu repulsiv oder umgekehrt möglich.⁵⁸ Dies ist vom Ladungszustand der Oberflächen, der beteiligten Flüssigkeit und der Anzahl an zu Verfügung stehenden (gelösten) freien Ladungen (bei Ionen von deren Valenzen) in der Flüssigkeit abhängig.^{73,58}

Diese drei Faktoren sind an Luft und oft auch in Flüssigkeiten schwer zu kontrollieren. Somit kann die elektrostatische Kraft nicht wie im Vakuum einfach kontrolliert werden. Die elektrostatische Kraft in diesen Fällen ist nicht nur vom Potential oder einzelnen Ladungen abhängig, sie ist eine vom Oberflächen-Doppellagen-System abhängige Kraft. Dieses System wird wiederum vom Oberflächenpotential, dem Angebot freier und hydrierter Ionen und der Struktur der Doppellage, die wir nicht genau kennen, bestimmt. Vor allem an Luft variiert die Höhe der Wasserlage und damit das zur Verfügung stehende Flüssigkeitsvolumen, wodurch die Ionenkonzentration nicht konstant ist.

Durch Anwendung einer Kontinuumstheorie kann eine Näherung der elektrostatischen Doppellagen-Kraft erfolgen. Diese geht zurück auf Gouy, Chapman,^{86,87} Debye und Hückel.⁸⁸ Hierzu wird zuerst die Potentialverteilung zwischen den Oberflächen berechnet (siehe hierzu Ref. [73, 80, 53, 89, 58]). In der Kontinuumstheorie wird die Potentialverteilung mit der Poisson-Boltzmann-Gleichung bestimmt, welche eine Differentialgleichung zweiter Ordnung darstellt.^{90,58,81,91,92,93,94,95} Um die Gleichung zu lösen, müssen bestimmte Randbedingungen erfüllt werden. Folgende zwei Randbedingungen werden oft verwendet: Entweder wird angenommen, dass beim Annähern die Oberflächenladungen konstant bleiben, was dem Modell konstantem Ladung (eng. constant charge, CC) entspricht oder, dass das Oberflächenpotential gleich bleibt. Hierbei spricht man vom Modell konstanten Potentials (eng. constant potential, CP).^{80,81} Es sollte erwähnt werden, dass die meisten Experimente zwischen den beiden Extremfällen konstanter Oberflächenladung und konstantem Oberflächenpotential (CC und CP) liegen^v.

^v(z.B. bei Oxide)

Für eine höhere Genauigkeit könnte ein sogenanntes Ladungsregulierungsmodell eingesetzt werden.⁹⁶ Bei Oxiden sind bei der Annäherung der Spitze zur Oberfläche oft weder das Oberflächenpotential, noch die Oberflächenladung konstant. Eine quantitative Aussage kann jedoch mit dem CP-Modell und dem CC -Modell erhalten werden.^{97,98} Alle drei Modelle weichen erst bei sehr kleinen Abständen voneinander ab.^{97,98}

Das Ladungsregulierungsmodell kommt zu genaueren Ergebnissen, vorallem wenn die Oberflächenladung/das Oberflächenpotential durch Dissoziation der Oberfläche oder Dissoziation (Absorption) von Ionen aus (auf) oberflächennahen Gruppen (z.B. Silizium oder Oxide) hervorgerufen wird. Das Ladungsregulierungsmodell (eng. charge regulation, CR) ist grundlegend anders als das CP-Modell und das CC -Modell, da es weder konstantes Oberflächenpotential, noch konstante Oberflächenladung annimmt.^{99,98,100} Statt der Annahme von Randbedingungen werden die elektrostatischen Gleichungen selbst-konsistent für jeden Abstand gelöst. Hierbei wird die Feldstärke in Relation mit den Eigenschaften der Oberflächen-Flüssigkeit-Grenzfläche gesetzt.

Für kleine Abstände zwischen Probe und Oberfläche ist bekannt, dass die Bedingung konstanter Ladung nicht mehr gültig ist.⁸¹ Werden zwei Oberflächen dazu gezwungen sich sehr nahe zu kommen, dann re-adsorbieren die Konterionen auf ihrer ursprünglichen Oberflächenposition. Dies bedeutet, geht der Abstand zwischen Spitze und Probe gegen Null, wird die Oberflächenladungsdichte verringert. Die Dissoziationskonstante und dadurch auch die Oberflächenladungsdichte hängt vom Oberflächenpotential ab, was wiederum die Konzentration der Konterionen nahe der Oberfläche beeinflusst.⁹⁶ Dies wiederum erklärt die oft beobachtete Abhängigkeit der Oberflächenladung vom pH -Wert und somit der Salzkonzentration C (in mol/L). Das Ladungsregulierungsmodell kann in vielen Fällen erfolgreich angewendet werden, vorallem bei Oberflächen-Flüssigkeitssystemen, bei denen die Oberflächenladung maßgeblich vom pH -Wert bestimmt wird. Zu diesen zählen Oxide, Siliziumnitride, Mica und biologische Probensysteme.^{97,101,84,102}

Das CR-Modell wird durch den hohen Rechenaufwand, der diesem zugrunde liegt meist nur in Spezialfällen, in denen alle anderen Kräfte ausgeschlossen werden, verwendet. In unserem Falle konkurrieren eine Vielzahl von Kräften. Deshalb wollen wir uns auf die meist verwendeten Modelle konstanter Ladung oder konstan-

ten Oberflächenpotentials beschränken. Dies ist legitim, da die drei Modelle erst bei Abständen von wenigen Nanometern (abhängig von der Ionenkonzentration) voneinander abweichen, wobei die vorhergesagte Abstoßung in der Reihenfolge $CC \rightarrow CR \rightarrow CP$ abnimmt.¹⁰³

Bei Abständen von wenigen Nanometern zwischen Spitze und Probe existieren weitere Phänomene und Kräfte^{vi}, die dort dominieren. Es ist daher meist ausreichend die CC- und CP-Modelle und ihre Randbedingungen zu verwenden.

Theoretische Beschreibung der Doppellagen-Kraft

In Materie müsste eigentlich die erste Maxwell-Gleichung $\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \vec{\nabla} \cdot (\epsilon \vec{E} + \vec{P}) = \rho$ gelöst werden, um das elektrische Feld, beziehungsweise das elektrische Potential zu erhalten.

Im Wesentlichen basieren alle drei Modelle CC, CP, CR auf der Annahme einer nicht veränderlichen, immer konstanten Permittivität^{vii} und einer Polarisierung von Null, was die erste Maxwell-Gleichung zur Poisson(-Boltzmann)-Gleichung, vereinfacht:

$$\nabla E = -\Delta\phi = -\frac{1}{\epsilon_0\epsilon_r} F \sum_i z_i c_i \quad . \quad (1.10)$$

Hierbei ist ϕ das elektrische Potential, ϵ_r die relative Permittivität (für Wasser $\epsilon_r = 78$, bei $T=27^\circ\text{C}$), ϵ_0 die Permittivität des Vakuums ($8.854 \times 10^{-12} \text{ C/Vm}$), F ist die Faraday Konstante (96485 C/mol), z_i die Valenz, also die Ladungszahl einer Ionenart i und C_i die Konzentration dieser Ionen (mol/m^3). Die Summe läuft über alle beteiligten Ionen.

Für thermodynamisch ideale Systeme im Gleichgewicht wird die Ionenkonzentration für jede Art i beschrieben durch die Boltzmann-Verteilung:

$$C_i = C_{i,\infty} \exp(-z_i e \phi / k_B T) \quad , \quad (1.11)$$

^{vi}Zu diesen gehört die Hydrationsrepulsion ($D < 2nm$), sie wird im nächsten Abschnitt noch genauer erläutert.

^{vii}gültig für Feldstärken E unter 20 MV/m , dies entspricht einer Oberflächenladung von $\sigma = 14 \text{ mC/m}^2$).¹⁰⁴

hier bezieht sich C_i, ∞ auf die (neutrale) Flüssigkeit weit weg von der Probe, e ist die Elementarladung.

Um ϕ zu bestimmen sind die oben angesprochenen Randbedingungen für die verschiedenen Modelle CC, CP und CR nötig.⁸¹ Für leitende Spitzen und Probenmaterialien (z.B. STM) wird das elektrische Potential auf der Spitze ϕ_2 und auf der Oberfläche ϕ_1 als konstant angenommen (d. h. CP-Modell). In AFM Experimenten sind Probe und Spitze oft Isolatoren. Für nicht leitende Spitzenmaterialien beschreibt die Laplace-Gleichung $\nabla\phi_2 = 0$ das Potential in der Spitzenregion, da keine freien elektrischen Ladungen vorhanden sind. In diesem Fall wird die Oberflächenladungsdichte der Spitze σ_2 als konstant angenommen. An den Grenzflächen zwischen Spitze und Elektrolyt gelten dann die Randbedingungen:¹⁰⁵

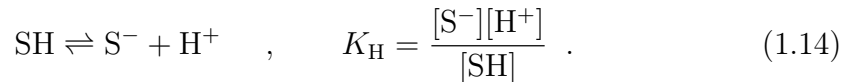
$$\phi_2 = \phi_3 \quad , \quad \epsilon_2 \frac{d\phi_2}{dn} + \epsilon_3 \frac{d\phi_3}{dn} = -\frac{\sigma_2}{\epsilon_0} \quad . \quad (1.12)$$

$\frac{d\phi_2}{dn}$ und $\frac{d\phi_3}{dn}$ sind die Ladungen des elektrischen Potentials senkrecht (normal zu) zur Grenzfläche von Spitze und Elektrolyt. ϵ_2 ist die statische Permittivität des Spitzenmaterials (für Siliziumoxid 4.0) und ϵ_3 die statische Permittivität des Elektrolyt zu diesem Zeitpunkt^{viii}. Für Isolatoren als Probe, sind die Randbedingungen für die Proben-/Elektrolytgrenzfläche:

$$\frac{d\phi_1}{dz} = -\frac{\sigma_1}{\epsilon_3\epsilon_0} \quad , \quad (1.13)$$

hierbei ist σ_1 die Oberflächenladungsdichte der Probe.

Wie bereits angesprochen ist für sehr geringe Abstände eine Ladungsregulierung oft angebracht, aber sehr umständlich. Der Vollständigkeit halber und dem Verständnis für die Berechnung der oberflächennahen Konzentration der Hydronium-Ionen, soll diese jedoch hier anhand der Ladung der Oberfläche durch die Dissoziation eines Protons von einer Oberflächengruppe S gezeigt werden:



Hierbei sind $[\text{S}^-]$ und $[\text{SH}]$ die Zahl der freien und der belegten Plätze an der Oberfläche pro Einheitsfläche, $[\text{H}^+]$ ist die lokale Konzentration der Protonen^{ix}

^{viii}vgl. Kap. 1.1, ϵ_3 kann sich mit der Konzentration C der gelösten Ionen ändern. ϵ_3 kann deshalb zeitlich variieren die statische Permittivität bei 22 °C von Wasser liegt bei 79⁸⁰

^{ix}durch $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+$ auch lokale Konzentration der Hydronium-Ionen

auf der Oberfläche und K_{H} die Dissoziationskonstante.⁸¹ Sind mehrere Dissoziationsreaktionen beteiligt (vier oder mehr sind keine Seltenheit), müssen diese extra berücksichtigt werden. Wenn wir nun S_0 als die totale Anzahl an zur Verfügung stehenden Oberflächenplätze pro Einheitsfläche setzen, dann schreibt sich die Ladungsdichte zu:

$$\sigma = -\frac{eS_0}{1 + [\text{H}^+]/K_{\text{H}}}. \quad (1.15)$$

$[\text{H}^+]$ wird durch Gl. (1.11) mit dem Oberflächenpotential und mit der Konzentration der Hydroniumionen H_3O^+ in der flüssigen Phase verbunden.

Da die numerische Berechnung in dieser Weise für viele Reaktionsprozesse oder der Dynamik in AFM Experimente (oszillierende Spitze) sehr umständlich und kompliziert ist, ist sie für die direkte Anwendung ungeeignet. Im Folgenden soll eine einfache Näherung der elektrostatische Doppellagen-Kraft gezeigt werden.^{80,81} Das Modell für die gesamte elektrostatische Kraft basiert auf der elektrostatischen Kraft pro Einheitsfläche zwischen zwei planaren Flächen, die sich in einem Abstand z befinden. Parsegian und Gingell¹⁰⁶ haben diese 1972 unter den Annahmen berechnet, dass erstens das Oberflächenpotential ϕ , das durch die Grahame-Gleichung^{73,107,80} nach

$$\sigma = \sqrt{8C\epsilon_0\epsilon_3k_{\text{B}}T} \sinh\left(\frac{ez_i\phi}{2k_{\text{B}}T}\right) \rightarrow \sigma^2 - 2\epsilon_0\epsilon_3k_{\text{B}}T \sum_i n_{i,\infty}(e^{-\frac{z_i e\phi}{k_{\text{B}}T}} - 1) = 0 \quad (1.16)$$

mit der Oberflächenladung σ verknüpft ist, klein ist ($e\phi \ll k_{\text{B}}T$);

zweitens, dass ihr Abstand z größer ist als die Debye-Länge κ_{D}^{-1} , gegeben durch:⁸³

$$\kappa_{\text{D}} = \sqrt{\frac{e^2}{\epsilon_0\epsilon_3k_{\text{B}}T} \sum_{i=0}^N C_{i,\infty} z_i^2}. \quad (1.17)$$

Hierbei ist i der Parameter, z_i die Valenz und C_i die Konzentration der i -ten Ionen in der Lösung.

Mit diesen Annahmen erhielten sie für konstante Potentiale eine Kraft pro Einheitsfläche

$$f_{\text{el}}^{\text{CP}} = 2\epsilon_0\epsilon_3\kappa_{\text{D}}^2 [\phi_1\phi_2 e^{-\kappa_{\text{D}}z} - (\phi_1^2 + \phi_2^2) e^{-2\kappa_{\text{D}}z}] , \quad (1.18)$$

wobei ϕ_1 das konstante Potential der Oberfläche und ϕ_2 das der Spitze ist.

Für konstante Ladungsdichten gilt:

$$f_{el}^{CC} = \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon_3} [\sigma_1 \sigma_2 e^{-\kappa_D z} + (\sigma_1^2 + \sigma_2^2) e^{-2\kappa_D z}] . \quad (1.19)$$

Hierbei sind σ_1 die konstante Ladungsdichten der Oberfläche und σ_2 die der Spitze.

Um nun die Kraft zwischen einer flachen Probe und einer beliebigen Spitzenform zu erhalten, benutzen wir die Derjaguin Approximation¹⁰⁸ (siehe für detaillierte Erklärung Kap. 8.1) und integrieren die Kraft pro Einheitsfläche f_{el} über kleine kreisförmige Querschnitte von $2\pi r dr$:^{107,81,80}

$$F_{el}(D) = 2\pi \int_D^\infty f_{el}(z) r(z) \frac{dr(z)}{dz} dz . \quad (1.20)$$

Hierbei ist D die Distanz zwischen Spitze und Probe, $r(z)$ der Radius der Spitze in einer beliebigen Höhe z . Für beliebige Spitzengeometrien, auch Zusammensetzungen verschiedener geometrischer Körper mit Rotationssymmetrie zur z -Achse, kann somit die Kraft berechnet werden. Hierzu muss nur r als Funktion des Abstandes D beziehungsweise der Variablen z ausgedrückt werden. In einem AFM Experiment, im Modell für konstante Potentiale, für eine glatte Oberfläche und eine Spitze die parabolisch, mit einem Krümmungsradius R endet, wird die Kraft mit Gl. (1.20) und Gl. (1.18) berechnet zu:

$$F_{el}^{CP} = 2\pi R \epsilon_0 \epsilon_3 \kappa_D [2\phi_1 \phi_2 e^{-D\kappa_D} - (\phi_2^2 + \phi_1^2) e^{-2D\kappa_D}] , \quad (1.21)$$

wobei ϕ_1 das konstante Potential der Oberfläche und ϕ_2 das der Spitze ist. Diese finden wir durch Berechnung mit Gl. (1.20), wie auch in anderen Publikationen.^{109,81,58,107}

Für das Modell konstanter Ladung erhalten wir mit Gl. (1.20) und der Verwendung der Kraft pro Einheitsfläche und Gl. (1.19) für die parabolischen Spitzenform die elektrostatische Doppellagen Kraft^{81,106,107}

$$F_{el}^{CC} = \frac{2\pi R}{\epsilon_0 \epsilon_3 \kappa_D} [2\sigma_1 \sigma_2 e^{-D\kappa_D} + (\sigma_1^2 + \sigma_2^2) e^{-2D\kappa_D}] , \quad (1.22)$$

wobei σ_1 und σ_2 die Oberflächenladungsdichten von Spitze und Probe sind.

In beiden Fällen (Näherung) werden die Oberflächenpotentiale als klein (ϕ_1 ; $\phi_2 \leq 50\text{mV}$) angenommen, was der Herleitung der Kräfte pro Einheitsfläche zu Grunde liegt. Zusätzlich zur Forderung, dass die Potentiale klein sein müssen,

gibt es zwei weitere Einschränkungen: Der Krümmungsradius R der Spitze muss groß sein ($R \gg \lambda_D = \kappa_D^{-1}$) und die Gleichungen (1.22) und (1.21) sind nur gültig für $D \geq \lambda_D$.

Für sehr große Abstände ($D \gg \lambda_D$) zwischen Spitze und Probe ergibt sich eine einfachere Gleichung und der Unterschied zwischen konstanter Ladung und konstantem Potential wird vernachlässigbar.⁵⁸

$$F_{\text{el}} = \frac{4\pi R\sigma_1\sigma_2\lambda_D}{\epsilon_0\epsilon_r} e^{-D/\lambda_D} = \frac{4\pi R\epsilon_0\epsilon_r\phi_1\phi_2}{\lambda_D} e^{-D/\lambda_D}. \quad (1.23)$$

Für Berechnungen, die auch höhere Potentiale zulassen und die genaue Geometrie der Körper mit einbeziehen, sowie eine Bedeckung der Oberfläche mit einer zusätzlichen Schicht, siehe auch Ref. [110, 111, 112, 113, 114, 115].

Die Beschreibung von elektrostatischen Kräften, ebenso wie von Van-der-Waals-Kräften, ist durch die Anwesenheit von Flüssigkeiten und deren Eigenschaften geprägt und dadurch schwieriger als im Vakuum.

Zusätzlich zu den Kräften, die modifiziert werden müssen, treten auch weitere Kräfte, die direkt im Zusammenhang mit der Anwesenheit von Wasser (oder anderen Flüssigkeiten) als Medium stehen, auf. In der AFM an Luft kommen sie durch den Hydrat-/Kondensationsfilm zustande. Im Folgenden wird auf die Hydrationsabstoßung eingegangen, die nicht mit der DLVO-Theorie und damit mit der Konkurrenz zwischen Van-der-Waals-Kraft und elektrostatischer Doppellagenkraft beschrieben werden kann.

1.2.3 Hydrationsabstoßung

Unter Hydrationsabstoßung (eng. hydration repulsion) verstehen wir im Allgemeinen die Repulsion zwischen hydrophilen Oberflächen.

Werden zwei hydratisierte Oberflächen angenähert, so kann eine repulsive Kraft mit einer Reichweite von 1 – 6 nm in Wasser oder wässrigen Lösungen¹¹⁶ gemessen werden. Diese Abstoßung kann nicht mit der im Vorherigen behandelten Kontinuumstheorie (DLVO-Theorie), d. h. der Konkurrenz zwischen VdW-Wechselwirkung und elektrostatischer Wechselwirkung, beschrieben werden.^{116,117} Oberflächen, die dieses Verhalten zeigen, sind zum Beispiel Mica, Silica, so wie Lipide (Fettschichtsysteme) oder auch DNA.^{116,117} Dass die DLVO-Theorie bei

Abständen von wenigen Moleküldurchmessern nicht mehr zutreffend ist, ist nicht verwunderlich, da das beteiligte Medium bereits für die Doppellagenkraft als Kontinuum beschrieben wurde (und nicht als diskrete Moleküle), ebenso wie in der VdW-Theorie. Es werden also keine Struktureffekte berücksichtigt. Die Strukturierung der Wassermoleküle nahe Oberflächen wurde in einer Vielzahl von theoretischen^{118,119,120} und experimentellen^{21,121,122,123,14} Arbeiten, auch bei Raumtemperatur (und im UHV) gezeigt. Es wird beobachtet, dass die primären Hydrationskräfte im Allgemeinen repulsiv sind. Ohne Struktureffekte fallen sie exponentiell mit dem Abstand ab.¹¹⁶ Für diesen Fall gilt:

$$F_{\text{hyd,P}} = A_{\text{P}} e^{-z/\lambda_{\text{P}}} \quad . \quad (1.24)$$

Charakteristische Abklinglängen λ_{P} , die mit SFA (eng. surface force apertures) oder mit dem AFM bestimmt wurden, liegen in einem Bereich von 0.2-1.4 nm,¹¹⁶ typische Werte für den Vorfaktor A_{P} sind im Bereich $10^{-3} - 10 \text{ J/m}^2$.^{58,73} Dieses exponentielle Verhalten gilt bis zu den Ausnahmefällen von molekular und atomar flachen Oberflächen, bei denen Kraftoszillationen^{124,125} beobachtet werden. Hier spielen die Struktureffekte eine große Rolle und müssen mitberücksichtigt werden. Bei einer Verallgemeinerung der Hydrationsabstoßung wird die abstoßende Kraft zum Einen von primär (und sekundär) hydratisiertem Wasser und zum Anderen von der Struktur der Hydrationslagen hervorgerufen (vgl. Abb 1.1). Auch andere auf der Oberfläche adsorbierte Moleküle,^x sowie hydrierte Ionen nahe der Oberfläche können einen Effekt zeigen. Die Strukturkräfte führen zu einer Oszillation im Kraftverlauf^{xi} bzw. in Frequenzverschiebung-gegen-Abstands-Spektren (vgl. Kap. 4.2). Beide Anteile und auch Nebeneffekte werden allgemein als Hydrationskräfte bezeichnet.^{125,126,127} Ihr Ursprung ist nach heutigem Wissensstand nicht vollständig geklärt. In kontrollierbaren System, beispielsweise Elektrolytlösungen mit definierten Konzentrationen auf schwerlöslichen Ionenkristallen, konnten jedoch experimentelle Daten mit Kraftgesetzen belegt werden, die zu guter Übereinstimmung führten.¹²⁸ Eine empirische Formel für die Hydrationskraft für Elektrolytlösungen auf Mica wurde von Kilpatrick *et.*

^xwird als sekundär Hydration, eng. second hydration bezeichnet

^{xi} Wird die Struktur des Wassers gestört, kommt es zu einer Repulsion, welche als Strukturkraft bezeichnet wird.

al angewendet, um konzentrationsabhängige Oszillationen in den Kraftspektren zu beschreiben:

$$F_{hyd} = 2\pi R (A_S \cos [2\pi(z + \phi)/\sigma_S]) e^{-D/\lambda_S} + A_P e^{-z/\lambda_P} + \delta \quad (1.25)$$

Hierbei sind A_S und A_P die Stärke der Struktur- und Primären Hydrationskräfte, ϕ ist eine Phasenverschiebung, welche dem Fakt Rechnung trägt, dass der Nullabstand nicht bekannt ist, σ_S ist der (Struktur) Abstand der Hydratlagen, λ_S und λ_P sind die Abklinglängen der strukturellen- und der primären Hydrationskraft, R ist der Spitzenradius und δ ist ein Parameter, der einen Offset beschreibt (zur Korrektur der Kräfte bei maximalen Abstand). Hierbei beschreibt der erste Term die Oszillationen durch die Struktur der Hydrationssschichten, der zweite dient zur Beschreibung einer beliebigen, monoton abfallenden repulsiven Kraft beliebigen Ursprungs. Letzterer bezieht sich hier auf die primäre Hydrationskraft.

Im Gegensatz zur elektrostatischen Doppellagenkraft werden Hydrationskräfte, außer für bivalente Kationen,⁵⁸ stärker und langreichweitiger mit Erhöhung der Salzkonzentration. Der Ursprung der Hydrationskräfte ist, wie angesprochen noch nicht komplett aufgeklärt und es werden viele mögliche Effekte in der Literatur diskutiert.^{129,130,131} Wichtig scheint, dass wenigstens eine Molekülschicht Wasser an der Oberfläche gebunden (hydriert) ist.^{58,124,125,130} Diese Bindung der Wassermoleküle führt zu eisähnlichen Strukturen an Oberflächen und wird im Kapitel 4.1 noch genauer behandelt. Die Struktur ist abhängig vom zugrunde liegenden Kristall (Beispiele in dieser Arbeit KBr und Calcit, vgl. Kap. 4.1). Die Dicke der messbaren Hydratlagen ist abhängig von den Eigenschaften der Oberfläche (siehe Kap. 4.1). In Frequenzverschiebungs-gegen-Abstands-Spektren können diese Hydratlagen bzw. die Repulsion als Oszillation gezeigt werden und dadurch ihre Dicke bestimmt werden. In dieser Arbeit wurden bis zu drei Hydratlagen auf Ionenkristalloberflächen gemessen (Kapitel 4) und ihre Struktur abgebildet. Die Hydrationskräfte übersteigen mit ihrer Reichweite jedoch leicht die Dicke von ein bis mehreren Hydratlagen, wenn in Betracht gezogen wird, dass die Dicke einer adsorbierten Wasserlage zu 200 – 345 pm gemessen wurde.^{14,124,132,133,134} Die Hydratlagen spielen noch eine wichtige Rolle in der Optimierung der atomaren Auflösung an Luft auf Ionenkristallen.

Dass mehr als nur eine Lösung zu den relativ kurzreichweitigen abstoßenden Kräf-

ten oder eben Hydrationskräften beitragen, ist vor allem auf biologischen Systemen möglich. Oft reicht zur Erklärung der Daten ein einzelner Kraftbeitrag nicht aus, daher müssen mehrere bzw. eine Kombination von Hydrationskräften bei der Interpretation der Daten und deren Erklärung herangezogen werden (z.B. Hydrathüllen von Molekülen, hydratisierte Ionen, Osmotischer Effekt).^{135, 136, 137} Es soll auch erwähnt werden, dass in der Literatur auch Spezialfälle mit attraktiven Hydrationskräften berichtet werden.^{127, 138} Für die Hydrationskräfte wurden zwei Bereiche gefunden, der eine wurde mit geringerer Reichweite von $\lambda_{HR} = 0.1 - 1.4$ nm zwischen gleich geladenen Oberflächen, und der andere relativ langreichweitig mit einer Abklinglänge von $\lambda_{HR} = 4 - 9$ nm zwischen verschiedenen geladenen, hydrophilen Oberflächen in starker Elektrolytkonzentration gemessen.^{127, 58} Dies wiederum würde darauf hinweisen, dass die Oberflächenladungen die Hydrationskräfte beeinflussen, was bisher in keiner Theorie erklärt werden kann.⁵⁸ Beim Arbeiten in Flüssigkeiten und an Luft konkurrieren eine Vielzahl von Kräften, somit ist es nicht einfach sie genau zu trennen.¹⁵

Es ist daher nicht verwunderlich, dass Kraftmessungen mit dem AFM in wässriger Lösung so gut wie nie auf Hydrationskräfte eingehen. Dies heißt nicht, dass sie nicht auftreten, sie werden meist von anderen Kräften überdeckt oder können nicht klar zugeordnet werden, was vor allem bei biologischen Proben, die leicht deformiert werden können, der Fall ist.^{139, 81, 58} Neben der Hydrationsabstoßung in Flüssigkeiten existiert auch eine Attraktion, die durch die Anwesenheit von Wasser oder wässrigen Lösungen generiert wird, die hydrophobe Anziehung. Auf diese soll im nächsten Abschnitt eingegangen werden.

1.2.4 Hydrophobe Anziehung

Im Allgemeinen ziehen sich hydrophobe Oberflächen in Wasser an.^{140, 141, 58} Dies wird als hydrophobe Anziehung bezeichnet. Sie wird zwischen Oberflächen mit einem Kontaktwinkel^{xii} (CA, eng. contact angle) von 90° oder höher beobachtet. Eine Oberfläche gilt als hydrophob bei einem Kontaktwinkel um 90° . Zwischen einer

^{xii}Unter Kontaktwinkel Θ bezeichnet man den Winkel, den ein Flüssigkeitstropfen auf der Oberfläche eines Feststoffs oder einer anderen Flüssigkeit zu dieser Oberfläche bildet. Das Kontaktwinkelmessen ist eine gängige Methode um die Oberflächenenergie zu bestimmen. Weiterführende Erklärung siehe Anhang 8.2

hydrophilen und einer hydrophoben Oberfläche wird keine langreichweitige Anziehung dieser Art beobachtet^{142,143}. Der erste direkte Beweis, dass die Wechselwirkung zwischen zwei hydrophoben Oberflächen stärker als die Van-der-Waals-Anziehung sein kann, wurde von Israelachvili und Pashley geführt.^{144,100,145} Den Nachweis führten sie, indem sie eine exponentiell abfallende attraktive Kraft zwischen zwei Mica Oberflächen, welche mit einer Monolage Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) bedeckt war, gemessen haben.^{144,100,145} Es existieren viele experimentelle Belege der hydrophoben Anziehung^{146,147,148,149,150} auf verschiedenen Oberflächen, die mit diversen Adsorbaten versehen sind.^{144,100,145,142,151,152,153} Soweit zum jetzigen Zeitpunkt bekannt, existiert keine allgemeine Beschreibung oder Theorie, die alle oder einen Großteil der experimentell beobachteten Phänomene erklärt. Vielmehr widersprechen sich Resultate in ähnlichen Systemen sogar, was das Finden einer einheitlichen theoretischen Beschreibung sehr erschwert⁵⁸. Den tatsächlichen Ursprung dieser Kraft zu beschreiben ist deshalb zum jetzigen Zeitpunkt nicht möglich. Wichtig anzumerken ist jedoch, dass in vielen Fällen zwei Komponenten der attraktiven Kraft auftreten.^{146,154,155,156,157} Eine davon ist nahezu exponentiell abfallend mit der Abklingkonstante $\lambda_{HR} = 2 - 6$ nm und die andere Komponente mit noch höheren Reichweiten von bis zu 100 nm (durch gelöste Gase und Gasblasen).^{146,154,155,156,157,58,158,159,160}

Es gibt einige Hypothesen zur hydrophoben Anziehung die kurz erläutert werden sollen:

1. Oberflächeninduzierte Änderung der Struktur des Wassers zwischen den Oberflächen beim Annähern,^{161,162,163} ähnlich der hydrophilen Abstoßung. Diese wäre aber nur in der Lage kurzreichweitige Anteile zu erklären, da die Simulation zeigt, dass die Strukturänderungen für Flüssigkeiten nur für Reichweiten von wenigen Moleküldurchmessern gilt.
2. Einige Theorien behaupten, dass Elektrolytfluktuationen, elektrostatische Korrelation oder korrelierte Ladungsdomänen für die Anziehung verantwortlich sind. Diese Theorien sagen wiederum einen exponentiellen Abfall vorher und eine Abklinglänge der halben Debey-Länge. Experimente zeigen jedoch, dass die hydrophobe Anziehung nicht von der Ionenstärke bzw. Konzentration der Lösung abhängt.^{164,165,166}

3. Anziehung durch abstandsabhängige (oder induzierte) Kavitation.^{167,168,169} Hier liegt eine thermodynamische Berechnung zu Grunde welche zeigt, dass für Oberflächen, deren Kontaktwinkel über 90° liegt, eine Dampfbrücke bis zu Abständen von mehreren 100 nm ¹⁷⁰ existiert und stabil ist (siehe auch Kap. 1.2.5). Diese führt dann zu einer Anziehung.¹⁷¹ Die Frage ist nur, ob sich eine solche Kavitation spontan zwischen zwei sich annähernden Oberflächen ausbildet.
4. Eine letzte Hypothese, gestützt durch experimentelle Beobachtungen¹⁶⁰ beschäftigt sich mit submikrometer Gasblasen, die auch als Nanobubbles bezeichnet werden. Hierbei sollen vorhandene Blasen auf hydrophoben Oberflächen während des Annäherns Brücken bilden, wodurch es zu einer Attraktion kommt. Wenn die Blasen in Kontakt kommen, fusionieren sie oder wirken als Nukleationspunkte für die Formation von Kavitäten^{172,171} und bewirken eine starke attraktive Wechselwirkung durch Meniskuskräfte.

Wie gesehen gibt es viele Ansatzpunkte und Theorien bei dem Versuch die hydrophobe Anziehung zu erklären, jedoch keine, die sowohl den langreichweitigen und den kurzreichweitigen Beitrag beschreibt.^{158,58} Wie man sie definiert oder genau berechnet, konnte in den letzten Jahrzehnten nicht geklärt werden.¹⁵⁹ Deren genauere Analyse und Klärung würde weit über den Rahmen dieser Arbeit hinaus gehen, dass sie existiert und zur Erklärung von Kraftkurven an Luft in Zusammenhang mit dünnen Filmen herangezogen werden können, wollen wir jedoch festhalten. Eine wohl verstandene Kraft, die auch in Zusammenhang mit Flüssigkeitsfilmen steht, ist die Kapillarkraft oder auch Meniskuskraft. Mit dieser beschäftigen wir uns im nächsten Abschnitt.

1.2.5 Kapillar- oder Meniskus-Kraft

In Luft hat man immer eine natürlich vorkommende Luftfeuchtigkeit, d. h. Wasser in Gasphase. Zuerst wird nun eine Spitze und eine Oberfläche in Luft betrachtet, auf der noch kein Flüssigkeitsfilm gebildet wurde. Die Probe ist als Ebene anzusehen, während die Spitze im weitesten Sinne meist als sphärisch (Kugel) mit Radius R_t angesehen werden kann. Damit nähert man eine gekrümmte Fläche an

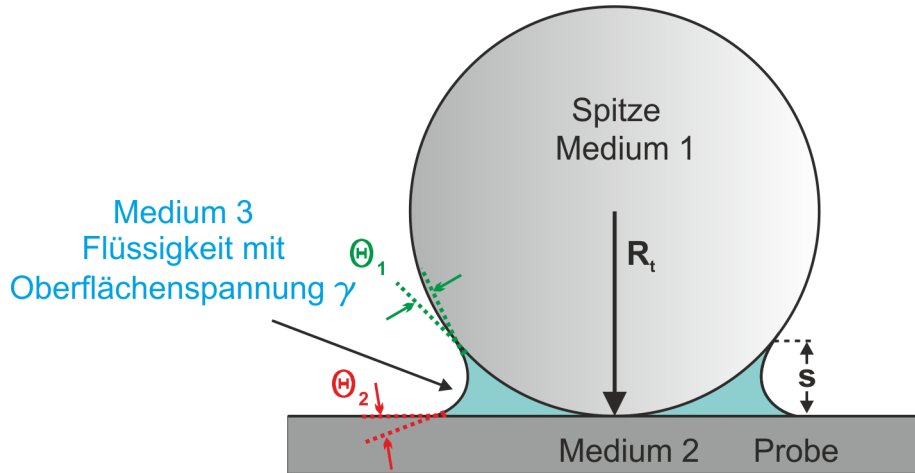


Abbildung 1.2: Meniskusbildung durch Kondensation einer Flüssigkeit in einem sehr kleinen Spalt (Mikrokapillaren) zwischen einer Kugel (Medium 1) mit Radius R_t und einer Ebene (Medium 2). Die beiden Winkel θ_1 und θ_2 entsprechen den CA der Materialien von Kugel und Fläche gegenüber der Flüssigkeit mit Oberflächenspannung γ_L . Die Höhe des Meniskus wird mit s bezeichnet.

eine planare an.

Bei Anwesenheit von kleinen Poren oder Rissen (vergleichbar mit zwei Körpern in sehr geringem Abstand) könnten Flüssigkeiten spontan von der Gasphase in die Flüssigphase kondensieren.^{173,174} Die Kelvin-Gleichung^{175,176} verknüpft den Gleichgewichtsdampfdruck P_0 einer Flüssigkeit auf einer planaren Ebene mit der Krümmung der Flüssigkeits-Dampf-Grenzfläche:^{177,178,179}

$$\ln\left(\frac{P_0}{P_{1,2}}\right) = \frac{M}{RT} \frac{\gamma_L}{\rho_l} \left(\frac{1}{R_t} + \frac{1}{R_s}\right). \quad (1.26)$$

Hierbei ist $P_{1,2}$ der Druck, der außerhalb der gekrümmten Oberfläche wirkt. Die Radien R_t und R_s stellen die Krümmungsradien der Spitze und der Oberfläche (vgl. Abb. 1.2, für die Ebene ist $R_s = \infty$) dar. Die Oberflächenspannung der Flüssigkeit wird mit γ_L bezeichnet, ihre Dichte mit ρ_l . In dieser Gleichung wurde bereits angenommen, dass sich der Flüssigkeitsdampf wie ein ideales Gas der Dichte ρ_v unter dem Umgebungsdruck P verhält (außerdem: $\rho_v \ll \rho_l$), also $\rho_v/P = M/RT$, wobei M die molekulare Masse, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur ist.¹⁷⁷ Die Gleichung sagt voraus, dass ungesättigte Dämpfe in Kanälen, die hinreichend klein sind kondensieren.^{178,179} In anderen Worten ist die Konsequenz der Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Krümmung der

Oberfläche das Phänomen der Kapillarkondensation. Ein Kanal, der hinreichend klein ist, wird in unserem Fall durch die Spitze nahe der Probe gegeben. Durch diese Abhängigkeit ist der effektive Dampfdruck zwischen der gebogenen Oberfläche der Spitze (für Kugel siehe Abb. 1.2) gegenüber einer glatten Oberfläche reduziert und eine Kondensation kann bereits bei relativ niedrigen Feuchtigkeiten (weitaus geringer als 100 %) statt finden. Die Ausbildung eines Meniskus durch Kapillarkondensation führt zu einer anziehenden Wechselwirkung.⁵⁸

Die resultierende Kapillarkraft zwischen einer sphärischen Spitze und einer flachen Oberfläche in sehr geringen Abstand (siehe Abb. 1.2), in deren Spalt Wasser kondensiert, wurde im Falle für:

- zwei gleiche Materialien ($\theta_1 = \theta_2 = \theta_{1,2}$) von McFarlane und Tabor zu:¹⁸⁰

$$F_{\text{cap}} = 4\pi R_t \gamma_L \cos(\theta_{1,2}) \quad (1.27)$$

- und zwei ungleiche Materialien ($\theta_1 \neq \theta_2$) von O'Brien and Hermann zu:¹⁸¹

$$F_{\text{cap}} = 2\pi R_t \gamma_L (\cos(\theta_1) + \cos(\theta_2)) \quad , \quad (1.28)$$

bestimmt und ihre Gültigkeit experimentell nachgewiesen. In beiden Fällen sind R_t der Krümmungsradius der Spitze, γ_L die Oberflächenspannung der Flüssigkeit und θ_1 , sowie θ_2 sind die Kontaktwinkel der beiden Oberflächen mit der Flüssigkeit.

Im Falle unserer Versuche müssen wir noch zwei weitere Fälle betrachten: 1) kondensierter Meniskus mit großen Proben-Spitzen-Abstand D (vgl. Abb. 1.3 a)) und 2) bei der kontinuierlichen Bedeckung der Oberfläche mit einem Wasserfilm (vgl. Abb. 1.3 b)).

Bisher wurde angenommen, dass sich Spitze und Probe sehr nahe beieinander befinden ($s \gg D$). Die Gl. (1.28) bedarf jedoch einer Korrektur im Falle eines Abstandes D zwischen Spitze und Probe, die nicht als sehr klein abgegolten werden kann¹⁸² (vgl. Abb. 1.3 a)). Hier lautet die gültige Gleichung:¹⁸²

$$F_{\text{cap}} = -\frac{2\pi R_t \gamma_L (\cos(\theta_1) + \cos(\theta_2))}{1 + \frac{D}{s}} \quad , \quad (1.29)$$

welche für $D \ll s$ in Gl. (1.28) übergeht. Wir haben somit eine Gleichung für wachsende Abstände unter der Annahme konstanter Kontaktwinkel θ_1 und θ_2

(partiell statisch).

Es bleibt nun noch zu erwähnen, dass wir im Allgemeinen an Luft bereits einen kondensierten Wasserfilm mit der Höhe h auf der Probenoberfläche haben können. In diesem Falle benötigen wir eine Gleichung, die die Höhe des Flüssigkeitsfilmes und den Abstand zur Probe in Betracht zieht (vgl. Abb. 1.3 b)). Wird ein Körper an eine Oberfläche angenähert, die mit einem Flüssigkeitsfilm überzogen ist, so wird sich bei genügend kleinen Abständen ein Meniskus ausbilden (vgl. Abb. 1.3 b)). Die genaue Form des Meniskus ist abhängig von einer Vielzahl von Parametern. Zu diesen zählen die Flüssigkeitseigenschaften (Oberflächenspannung, Dampfdruck, polarer oder unpolarer Natur), Spitzengeometrie, Umgebungstemperatur, Luftfeuchtigkeit und der Kontaktwinkel zwischen der Flüssigkeit und den Materialien (Spitze und Probe).^{183,177,178,179} Nehmen wir erneut an, dass wir eine sphärische Spitze aus Material 1 haben. Diese befinde sich im Abstand D von der, mit Flüssigkeit der Oberflächenspannung γ_L ($\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 72 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ bei 20°C) bedeckten Oberfläche aus Material 2 (siehe Abb. 1.3 b)). Aus dieser Konfiguration erhalten wir im Falle einer vorbenetzten Oberfläche mit Flüssigkeitsstand h , dem Abstand D und der Meniskushöhe s die Gleichung:¹⁸²

$$F_{\text{cap}} = -2\pi R_t \gamma_L (\cos(\theta_1) + 1) \quad . \quad (1.30)$$

Diese Gleichung erhalten wir aus Gl. (1.29), da durch die Vollbenetzung der Oberfläche $\cos(\theta_2) = 1$ und $D \ll s$ gilt. Es sollte noch angemerkt werden, dass die Höhe h der Flüssigkeit bei endlichen Höhen keine Rolle spielt.¹⁸²

Wie aus Gl. (1.28) zu sehen ist, erwarten wir sehr hohe (maximale) Meniskuskräfte für hydrophile Oberflächen mit kleinen Kontaktwinkeln (Mica, Silizium: $\theta_2 < 10^\circ$) und das Verschwinden der Meniskuskräfte bei moderat bis sehr hydrophoben Materialien (HOPG, Graphen, Saphir oder auch molekülbedeckte Oberflächen). Dass die Meniskuskraft mit steigender Hydrophobizität geringer wird, wurde bereits in verschiedenen Veröffentlichungen belegt.^{184,185,186,187,188,189} Was die Anwendbarkeit von Gl. (1.28) auf die Allgemeinheit beschränkt ist, dass sie die relative Feuchtigkeit und damit auch teilweise die Temperaturabhängigkeit vernachlässigt.¹⁸⁶ Inwieweit jedoch RH eine Rolle spielt, ist wieder von den verwendeten Materialien abhängig,¹⁸⁶ wobei sich im Folgenden zeigen wird, dass Meniskuskräfte durch die Wahl der richtigen Spitzen-Proben-Materialkombinationen

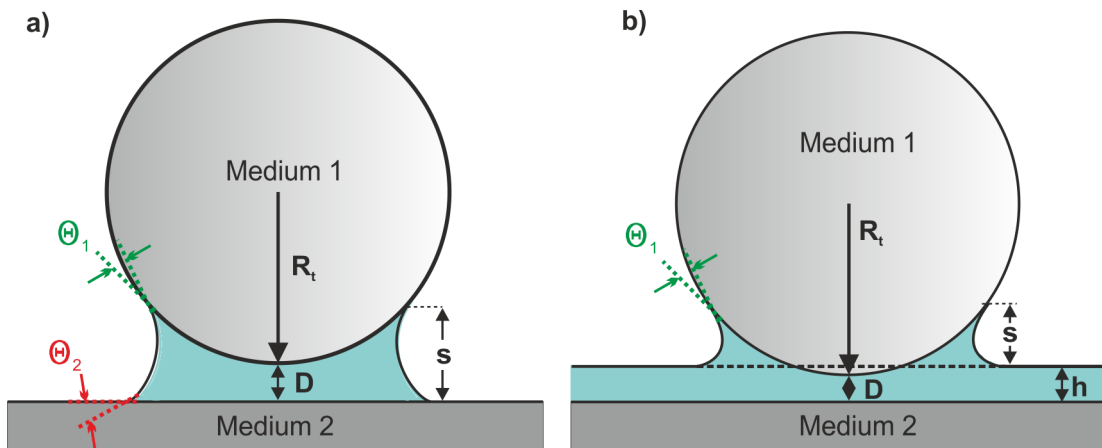


Abbildung 1.3: Flüssigkeit kondensiert auf einer Grenzfläche für a) eine Kugel nahe einer planaren Oberfläche und b) eine Kugel nahe einer planaren Oberfläche mit kontinuierlichem Flüssigkeitsfilm. Die beiden Winkel θ_1 und θ_2 entsprechen den CA der Materialien von Kugel mit Radius R_t und Fläche gegenüber der Flüssigkeit mit Oberflächenspannung γ_L . Die Höhe des Meniskus wird mit s bezeichnet, der Abstand der Kugel zur Oberfläche beträgt D und die Höhe des Flüssigkeitsstandes entspricht h .

gut vermieden werden können. Es existieren im Wesentlichen drei Möglichkeiten um Meniskuskräfte zu vermeiden:

1. Arbeiten in (manipulierter) absolut trockener Atmosphäre $RH = 0\%$
2. Komplette Immersion in Flüssigkeiten von Spitze und Probe (verwendet mit Standard Silizium Federbalken)
3. Eine geschickte Kombination von Spitzenmaterial und Probensystem (in dieser Arbeit verwendet).

Eine Kombination aus hydrophilen und hydrophoben Systemen hilft die Meniskuskräfte auf ein Minimum zu reduzieren,^{182,190} was mit der Einführung von Saphir-Spitzen (siehe Kap. 2.1) realisiert wurde. Auch die Verwendung von Silizium-Spitzen, wie sie in Standard AFMs verwendet werden, wurde so auf hydrophoben Proben mit hoher Auflösung möglich. Dies wird in Kapitel 5 auf den Proben Graphen und Graphit gezeigt, hier werden wir auch Abstandskurven zu den jeweiligen Spitzenmaterialien analysieren.

Neben den langreichweitigen, oft störenden Kräften, existieren die kurzreichweit-

gen Kräfte, die zur atomaren Auflösung führen. Mit diesen wollen wir uns im Folgenden beschäftigen.

1.2.6 Kurzreichweitige Kräfte: Atomare chemische Kräfte und Pauli-Repulsion

Die dominierenden Kräfte für die atomare und intramolekulare Auflösung sind die kurzreichweitigen Kräfte. Unter kurzreichweitigen Kräften fasst man all die Kraftbeiträge zusammen, deren Reichweite im interatomaren Bereich liegen. Diese Kräfte haben ihren Ursprung in chemischen Bindungen und der Pauli-Repulsion einzelner Atomen. Die Kräfte, die zwischen dem vordersten Spitzenatom und der Oberfläche wirken, werden auch allgemein als chemische Kräfte bezeichnet. Ihre Abstandsabhängigkeit kann im Grunde durch die chemischen Bindungseigenschaften von Atomen erklärt werden. Falls sich zwei neutrale Atome annähern, unterliegen sie Kräften, die bei relativ großen Abständen attraktiv, jedoch bei kleineren Distanzen abstoßend sind. Die Repulsion, die sie erfahren, bezeichnet man als Pauli-Repulsion.

Eine gute Beschreibung der gesamten kurzreichweitigen Kraftbeiträge zwischen zwei Atomen liefert das sogenannte Morse Potential¹⁹¹ (siehe Abb. 1.4) in der Form,

$$V_{\text{Morse}}(z) = -E_{\text{Bond}} \left(2e^{\kappa(z-\sigma)} - e^{-2\kappa(z-\sigma)} \right) \quad . \quad (1.31)$$

Hierbei ist E_{Bond} die Bindungsenergie, κ die Abklinglänge und σ die Gleichgewichtslänge der Bindung.¹⁹¹

Der Verlauf des Potentials zeigt an, dass bei starker Annäherung die Wechselwirkung von anziehend zu abstoßend übergeht. Die starke Repulsion ist auf das Pauli-Prinzip zurückzuführen. Bei kleinen Abständen überlappen sich die Wellenfunktionen der Atome. Bei dieser Überlappung müssen die zuerst separierten Atome mit getrennten Atomorbitalen als Gesamtheit betrachtet werden. Die Elektronen der Atome müssen nun die vorhandenen gemeinsamen Zustände (Molekülorbitale) besetzen. Die Überlappung der Wellenfunktionen von Elektronen aus abgeschlossenen Schalen erzwingt den Übergang eines Teils der beteiligten Elektronen in unbesetzte, energetisch höher liegende Zustände. Folglich erhöht

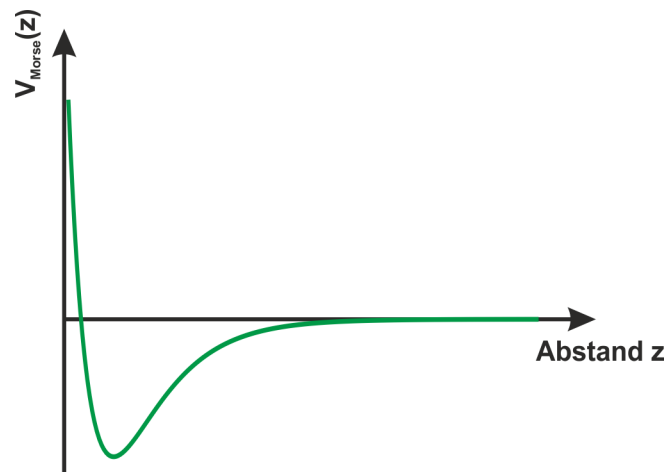


Abbildung 1.4: Morsepotential: Eine der möglichen Darstellungen der kurzreichweitigen Wechselwirkung im atomaren Bereich.

sich aber die Gesamtenergie des Systemes. Dies äußert sich in einer stark mit dem Abstand korrelierenden repulsiven Kraft, der Pauli-Repulsion.

Im Experiment kann die gemessene Kraft F_{ts} zwischen Spitze und Probe eine Summe aller bisher gezeigten Kräfte sein. Die im Experiment auftretenden Kräfte sind im UHV leicht separierbar, da ihre Anzahl sehr gering ist und die Umgebung wohldefiniert. Unter Umgebungsbedingung ist es wegen der Vielzahl an Kräften sehr schwierig, die einzelnen Komponenten von F_{ts} zu identifizieren. Dies wird im experimentellen Teil dieser Arbeit noch genauer dargelegt.

Nach der Phänomenologie und Theorie zu abbildbaren Kräften, wollen wir nun auf die verwendete Technik zum Messen der Kräfte eingehen. In dieser Arbeit wurde die frequenzmodulations-Rasterkraftmikroskopie (FM-AFM)⁶ zum Messen der Kräfte zwischen Spitze und Probe oder genauer des gemittelten Kraftgradienten verwendet. Technik und Hintergründe sollen nun im Folgenden erläutert werden.

1.3 Frequenzmodulations-Rasterkraftmikroskopie

Der Betriebsmodus des ersten Rasterkraftmikroskops⁵ war der statische Modus. Im statischen Modus wird nur die Biegung des Federbalkens als Reaktion auf eine Wechselwirkung mit der Probe gemessen. Die Ursache der Biegung ist das

Gesamtpotential V_{ts} , mit dem die Spitze wechselwirkt. Dieses effektive Gesamtpotential ist die Summe aus dem Potential des Federbalkens und dem Probenpotential.¹⁹² Die Phänomenologie dahinter ist, dass die Rückstellkraft des Federbalkens gleich der, von der Probe ausgehenden Kraft entspricht. Bei kleinen Abständen kann es daher, falls die Kraft ausgehend von der Probe größer wird als die Rückstellkraft des Federbalkens (vor allem bei weichen Federbalken), zu einem Sprung der Spitze an die Probe („jump to contact“) kommen.¹⁹² Durch den Sprung an die Probe können zuvor scharfe Spitzen kontaminiert oder zerstört werden. Auch sensitive Probensysteme werden so leicht deformiert. Dieses Risiko kann durch Verwendung dynamischer Betriebsmodi verringert werden. Es existieren verschiedene dynamische Modi, bei denen der Federbalken bei seiner Eigenfrequenz zum Schwingen angeregt wird. Da das Schwingungsverhalten von V_{ts} beeinflusst wird, kann somit auf die zugrunde liegende Kraft F_{ts} geschlossen werden. In dieser Arbeit wurde ausschließlich die dynamische Methode der Frequenzmodulations-Rasterkraftmikroskopie (FM-AFM)⁶ verwendet. Auf diese wird im Folgenden eingegangen.

1.3.1 Der FM-AFM Federbalken als gedämpfter Oszillator

Schlussfolgerungen und Teile des Textes in diesem Unterkapitel wurden bereits in Physical Review B¹⁴ veröffentlicht und können deshalb identisch sein^{xiii}.

Beschreibung als harmonischer Oszillator Der Federbalken (eng. Cantilever) in der FM-AFM ist ein getriebener, gedämpfter harmonischer Oszillator⁶ mit balkenspezifischer Steifigkeit k und Resonanzfrequenz f_0 . Auf diesen Federbalken ist die Sondenspitze montiert. Schwingt das System ungestört, d. h. wirkt kein externer Kraftgradient, dann schwingt der Federbalken in seiner Resonanzfrequenz:

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad , \quad (1.32)$$

^{xiii}D. S. Wastl, A. J. Weymouth and F. J. Giessibl „Optimizing atomic resolution of force microscopy in ambient conditions“, Physical Review B **87**, 245415 (2013)

hierbei ist m die effektive Masse des Federbalkens und k seine Steifigkeit. In der FM-AFM wird der Federbalken mit scharfer Spitze über positive Rückkopplung mit konstanter Schwingungsamplitude A angeregt. Die Antwort des Systems auf eine äußere Anregung bei der Frequenz f mit der Amplitude A_0 ist eine Schwingungsamplitude $A(f)$ in der Form:

$$A(f) = \frac{A_0 f_0^2}{\sqrt{(f_0^2 - f^2)^2 + (\frac{f_0 f}{Q})^2}} \quad . \quad (1.33)$$

Der Gütefaktor Q beschreibt die Dämpfung der Schwingung und wird im nächsten Unterkapitel genauer diskutiert. Bringen wir nun die Messspitze am getriebenen Federbalken in den Bereich des Wechselwirkungspotentials $V_{ts}(z)$ der Probe und damit zur Wechselwirkung mit einem externen Kraftgradienten $k_{ts} = -\partial F_{ts}/\partial z$, so kommt es zu einer Änderung der Resonanzfrequenz von f_0 um Δf zu f . Diese Frequenzverschiebung ist die Observable im FM- Modus. Falls der Kraftgradient während eines Oszillationszyklus näherungsweise konstant ist, kann die verschobene Resonanzfrequenz $f = f_0 + \Delta f$ durch eine effektive Federkonstante $k_{\text{eff}} = k + k_{ts}$ ermittelt werden:¹⁹²

$$f(z) = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{\text{eff}}(z)}{m}} \quad \text{mit} \quad k_{\text{eff}}(z) = k + k_{ts}(z) = k + \frac{\partial^2 V_{ts}(z)}{\partial z^2}. \quad (1.34)$$

Somit kann die Störung selbst über den ortsabhängigen Kraftgradienten $k_{ts}(z)$ beschrieben werden, für den nach Gleichung (1.34) gilt:

$$k_{ts}(z) = -\frac{\partial F_{ts}(z)}{\partial z} = \frac{\partial^2 V_{ts}(z)}{\partial z^2} \quad . \quad (1.35)$$

Durch Umstellen der Gl.(1.34) erhalten wir eine Aufspaltung in ungestörte Resonanzfrequenz mit einem Multiplikator, der die Störung beschreibt:

$$f(z) = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k + k_{ts}(z)}{m}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \sqrt{1 + \frac{k_{ts}}{k}} \quad . \quad (1.36)$$

Die Federbalken, der in dieser Arbeit verwendeten qPlus-Sensoren, haben Steifigkeit $k > 1000$ N/m, während Kraftgradienten k_{ts} zwischen Spitze und Probe bei Werten von etwa 10 N/m liegen.¹⁹² Es gilt daher $k_{ts} \ll k$. Der Multiplikator aus Gl. (1.36) lässt sich daher in einer Taylor-Reihe entwickeln¹⁹² und die Frequenzverschiebung $\Delta f(z) = f(z) - f_0$ kann in der sogenannte Gradientennäherung ausgedrückt werden:¹⁹²

$$\Delta f(z) = f_0 \frac{\langle k_{ts}(z) \rangle}{2k} . \quad (1.37)$$

Hierbei ist $\langle k_{ts}(z) \rangle$ nun ein gewichteter Mittelwert¹⁹² des Kraftgradienten aus Gl. (1.35). Durch eine Integration über eine halbe Schwingung (ein Schwingungszyklus entspricht $2A$) erhalten wir:¹⁹²

$$\langle k_{ts}(z) \rangle = \frac{1}{\frac{\pi}{2}A^2} \int_{-A}^A k_{ts}(z - z') \sqrt{A^2 - z'^2} dz' . \quad (1.38)$$

Hierbei sind A die Schwingungsamplitude und z der minimale Abstand zwischen Spitze und Probenoberfläche.

Der Kraftgradient ändert sich abhängig von der Spitzenposition. Die Änderungen des Kraftgradienten führen zu einer Änderung in der Schwingungsfrequenz. Diese Änderung wird durch einen Nachlaufsynchronisierer beim Rastern über die Probe gemessen und kann zur Abstandsregelung benutzt werden.

Die FM-AFM bedient sich der Frequenzverschiebung des Federbalkens, um Kräfte bei der Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe zu messen. Wie im Obigen gezeigt, besteht ein einfacher Zusammenhang, um die Frequenzverschiebung für ein gegebenes Kraftgesetz zu erhalten. Der umgekehrte Fall ist nicht ohne Weiteres für beliebige Schwingungsamplituden zugänglich.¹⁹² Eine Problemlösung für den Rückschluss auf die Kraft aus der Frequenzverschiebung bietet die Matrixmethode nach Gießibl¹⁹³ und die analytische Methode von J. Sader.¹⁹⁴ Beide Methoden beruhen auf einfachen Formeln, die es erlauben, die Kräfte und Energie der Wechselwirkung direkt aus der gemessenen Größe Δf zu errechnen. Die Methode und die dazugehörigen Formeln sind auf die verschiedenen Kraftgesetze und für beliebige Schwingungsamplituden anwendbar.

In der FM-AFM können kleinste Kräfte im Pikonewtonbereich detektiert werden.^{195, 196} Die Auflösungsgrenze ist durch den minimal detektierbaren Kraftgradienten gegeben. Da der Kraftgradient nach Gl. (1.37) proportional zu $\frac{k}{f_0}$ ist, wird eine Erhöhung des Signals erzielt, die durch eine geringere Federkonstante bei gleicher Resonanzfrequenz zugänglich ist. Deshalb sollte der Quotient aus Federkonstante und f_0 möglichst klein sein. Durch das Anbringen einer Spitze am Federbalken wird die ursprüngliche Resonanzfrequenz oft stark verringert. Das Verhältnis $\frac{k}{f_0}$ wird somit vergrößert. Dies wirkt sich negativ auf das mini-

mal detektierbare Signal aus. Im Verlauf dieser Arbeit wurde gezeigt, dass die makroskopischen Eigenschaften des Spitzenmaterials (Dichte, produzierbare Größe) einen Ansatzpunkt bilden, um das System zu optimieren (vgl. Kap. 2.5). Es wurden gängige Spitzenmaterialien, wie zum Beispiel Wolfram durch leichte und robuste Spitzenmaterialien, wie Saphir und Wolframcarbit ersetzt.

Bei der FM-AFM oszilliert die Spitze mit einer Schwingungsamplitude A , so dass die volle Schwingung einem Weg $2A$ entspricht. Die Schwingungsamplitude wird durch einen Amplitudenregler bei einem konstanten Sollwert gehalten. Das Modulationssignal des Amplitudenreglers ist abhängig von der Dämpfung Q , die der Federbalken während der Schwingung erfährt. Da der Amplitudenregler die Schwingungsamplitude A konstant hält, wird auch die Energie der Schwingung $E_{\text{osc}} = \frac{1}{2}kA^2$ konstant gehalten.

Dies erfordert die Kompensation von zwei Einflüssen. Zum einen muss die interne Dissipation ΔE_{int} , welche die Reibung in Luft beinhaltet, kompensiert werden und zum anderen die Verluste durch die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe ΔE_{ts} (inklusive Reibung in Wasserlagen) ausgeglichen werden.

Energieverlust und effektiver Gütefaktor Q_{eff} Der Energieverlust oder die Dämpfung in einem oszillierendem System kann durch den totalen Energieverlust $\Delta E_{\text{tot}} = 2\pi \frac{E_{\text{osc}}}{Q_{\text{eff}}}$ per Schwingungszyklus¹⁹² beschrieben werden, hierbei ist Q_{eff} der effektive Gütefaktor. Ebenso lassen sich Q_{ts} und Q_{int} über $\Delta E_{\text{ts}} = 2\pi \frac{E_{\text{osc}}}{Q_{\text{ts}}}$ und $\Delta E_{\text{int}} = 2\pi \frac{E_{\text{osc}}}{Q_{\text{int}}}$ definieren (siehe Abbildung 1.5). Der Gütefaktor im Vakuum Q_{vacuum} , oder an Luft Q_{air} , kann durch das Messen eines thermischen (Oszillations-) Spektrums, beschrieben von Welker¹⁹⁷ *et al.* oder Gießibl^{198,199} *et al.*, bestimmt werden. Wenn der Federbalken ausschließlich durch thermische Energie getrieben wird, besagt das Equipartitions Theorem, dass jeder Freiheitsgrad (kinetische und potentielle Energie) des Federbalken einen zeitlich gemittelten Energiebeitrag $E_{\text{th}} = \frac{1}{2}k_B T$ trägt.¹⁹⁷ Um eine konstante Oszillationsamplitude, größer als die thermische Anregung zu erhalten, wird der Federbalken von einer externen Quelle (Amplitudenregler) angeregt, die $\Delta E_{\text{tot}} = \Delta E_{\text{int}} + \Delta E_{\text{ts}}$ kompensiert. Das Signal, das nötig ist, um den Federbalken anzuregen und eine Anregungsamplitude A_{drive} bewirkt, wird als Anregungssignal (eng. excitation-signal, kurz: Anregung) V_{drive} bezeichnet. Hierbei ist die Anregungsamplitude ein

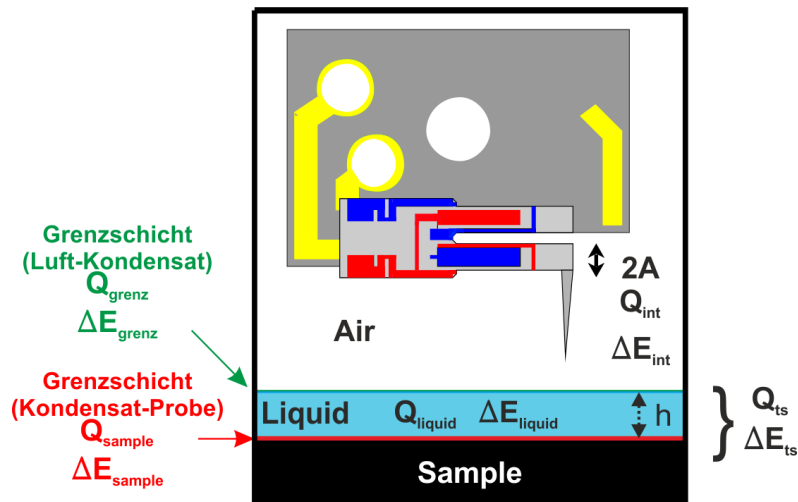


Abbildung 1.5: Schema zu den Energieverlusten und Dämpfungsfaktoren. Der Federbalken erfährt weit weg von der Probe (in Vakuum oder Luft) den Energieverlust ΔE_{int} , welcher mit einem Gütefaktor Q_{int} einhergeht. Q_{int} steht für die interne Dissipation im Federbalken und falls er in einer Gasatmosphäre schwingt, so beinhaltet Q_{int} auch diesen unvermeidlichen Dämpfungsbeitrag ($Q_{\text{air}} = Q_{\text{gas}}$). Falls ein Flüssigkeitsfilm oder Kondensat auf der Probe existiert, wird durch die verwendeten Sensoren immer nur der vorderste Spitzenteil in diesen eintreten. Der Rest des Sensors bleibt frei im ersten Medium. Die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe, bzw. Kondensat oder Flüssigkeitsfilm auf der Probe führt zu einem Verlust ΔE_{ts} . Dieser kann je nach Abstand zur Probe die Beiträge ΔE_{grenz} , der für die Gas-Flüssigkeits-Grenzfläche steht, ΔE_{liquid} , welches die Dämpfung im Kondensat, bzw. der Flüssigkeit repräsentiert und ΔE_{sample} , welches die Verluste durch die Wechselwirkung mit der Probe und der Proben-Grenzregion beschreibt, enthalten. ΔE_{sample} ist abhängig von den zugrundeliegenden Eigenschaften der Grenzregion. Es können Gasschichten, Hydratlagen (Icelike-layers) oder selbst-organisierte Strukturen beteiligt sein. Jedem Energieverlust ist ein Gütefaktor eigen (Q_{grenze} , Q_{liquid} , Q_{sample}).

Fingerabdruck für den Energieverlust. Wenn der Federbalken bei seiner Resonanzfrequenz angeregt wird, oszilliert er bei einer Amplitude $A = Q_{\text{eff}} A_{\text{drive}}$. Ein Amplitudenregelkreis passt dann A_{drive} so an, dass A auch während einer Wechselwirkung konstant bleibt. Dadurch erhalten wir durch Messung von A_{drive} die Güte Q_{eff} als Funktion des Spitzen-Proben Abstandes und der Position auf der Probe. Viele Faktoren können zu einer Dämpfung führen, wir messen somit Q als Summe der einzelnen Dämpfungsquellen. Wie bereits erklärt, kann unter Umgebungsbedingungen eine Oberfläche mit einem Wasserfilm bedeckt sein, jedoch ist auch die gewollte Bedeckung mit einem Flüssigkeitsfilm möglich. Die aktuelle Position der Spitze auf der Probe kann entscheidend sein für die Dicke des

Wasserfilms oder das Vorhanden sein von Hydratlagen oder Gasblasen. Dadurch werden Q_{eff} und somit V_{drive} lokal unterschiedlich sein. Wir erhalten die Dämpfung im System orts aufgelöst, was im späteren Verlauf für die Optimierung der atomaren Auflösung wichtig wird (vgl. Kap. 4.1).

Die Anregungsamplitude A_{drive} und somit das Anregungssignal V_{drive} ist mit der totalen Spitzen-Proben Dissipation über die Relation²⁰⁰

$$\Delta E_{\text{tot}} = \frac{\pi k A^2}{Q_0} \left(\frac{A_{\text{drive}}}{A_{\text{drive},0}} - 1 \right) \quad (1.39)$$

verknüpft. Hierbei sind A_{drive} die aktuelle Anregungsamplitude, $A_{\text{drive},0}$ die Anregungsamplitude weit weg von der Probe (in Luft oder Vakuum) und Q_0 ist der Gütefaktor weit weg von der Probe (in Luft oder Vakuum). Wenn ein, zum intrinsischen Verlust zusätzlicher Energieverlust ΔE_{ts} während jedes Oszillationszyklus auftritt, passt der Amplitudenregelkreis die Anregungsspannung V_{drive} so an, dass A_{drive} größer wird als $A_{\text{drive},0}$. Dies definiert somit einen Gütefaktor Q_{ts} . Das Verhältnis zwischen A_{drive} und V_{drive} ist durch die Sensitivität des Anregungspiezos gegeben ($S_{\text{drive-piezo}} \approx 100 \text{ pm/V}$).¹⁴ Die Sensitivität des Anregungspiezos kann von System zu System variieren, ist jedoch nicht Ausschlag gebend, da sich das Verhältnis $\frac{A_{\text{drive}}}{A_{\text{drive},0}}$ in Gl. (1.39) direkt durch das Verhältnis $\frac{V_{\text{drive}}}{V_{\text{drive},0}}$ ersetzen lässt.¹⁴ Somit lässt sich ΔE_{tot} direkt mit den gemessenen Werten V_{drive} und $V_{\text{drive},0}$ berechnen.

Gleichung (1.39) ist gültig für einen Federbalken, der eine harmonische Schwingung ausführt, d. h. wenn alle Kräfte, die auf den Federbalken wirken, als kleine Störung angenommen werden können. Diese Bedingung ist mit dem in dieser Arbeit verwendeten Sensortyp, basierend auf Quarzstimmgabeln (qPlus-Sensor vgl. Unterkapitel 2.1), durch seine sehr hohe Steifigkeit¹⁹⁹ ($k = 1280 \text{ N/m} - 5300 \text{ N/m}$)²⁰¹ hinreichend erfüllt. Die gesamte Dämpfung pro Oszillationszyklus kann durch einen effektiven Gütefaktor Q_{eff} ausgedrückt werden¹⁴

$$Q_{\text{eff}} = 1 / \left(\frac{1}{Q_{\text{int}}} + \frac{1}{Q_{\text{ts}}} \right) . \quad (1.40)$$

Um einen Federbalken im Vakuum anzuregen, muss nur $\Delta E_{\text{int},0}$ kompensiert werden, da $\Delta E_{\text{ts}} = 0$ ist. Beim Oszillieren in Luft hingegen kommt bereits eine weitere Verlustkomponente $\Delta E_{\text{loss,air}}$ dazu, welche wir zu den internen Verlusten

definieren, da sie nicht explizit durch die Wechselwirkung mit der Spitze verursacht wird. Der Energieverlust $\Delta E_{\text{loss,air}}$ resultiert aus der Wechselwirkung des Federbalkens mit Luft, was zu einem Gütefaktor $Q_{\text{air}} < Q_{\text{vacuum}}$ führt. Durch Verwendung von $\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{int},0} + \Delta E_{\text{loss,air}}$ sind alle verwendeten Formeln ohne Beschränkung der Allgemeinheit für beliebige Umgebungen gültig.¹⁴

Durch Wechselwirkung der Spitze mit einem Wasserfilm oder Kondensatfilm beliebigen Ursprungs, entsteht ein Energieverlust $\Delta E_{\text{loss,liquid}}$. Dieser Energieverlust ist stark von der Dicke des Flüssigkeitsfilmes und seiner Struktur abhängig.¹⁴ Bei sehr dünnen Flüssigkeitsfilmen, wie wir sie in unseren Experimenten vorfinden ($h_{\text{liquid}} < 100 \text{ nm}$), erhalten wir eine Überlagerung der Energieverluste durch die Flüssigkeit und den Verlusten durch Oberflächen nahe Hydratlagen. Allgemein wird deshalb der Terminus ΔE_{ts} hierfür verwendet, der sowohl die Verluste durch die flüssige Phase, die durch die Wechselwirkung mit der Probe entstehen, als auch die Wechselwirkung mit den Hydratlagen beschreibt.¹⁴ Die Erkenntnis, dass ΔE_{ts} stark von der Dicke und molekularen Struktur der Hydratlagen nahe an der Probenoberfläche abhängt,¹⁴ wird in den experimentellen Kapiteln gezeigt und genutzt. Im UHV sind die Dämpfungseffekte auf den Cantilever sehr gut definiert, hier sind die Güten Q der Federbalken hoch und ändern sich meist nicht signifikant, wenn die Spitze nahe an die Oberfläche gebracht wird. Für Cantilever, die ganzheitlich in einer Flüssigkeit oszillieren, sind die Q Faktoren klein,¹¹ aber variieren nur gering mit dem Abstand zur Oberfläche.²⁰² Dies steht im starken Kontrast zum Arbeiten unter Umgebungsbedingungen, hier ändert sich der Q -Faktor dramatisch, wenn der oszillierende Federbalken der Probe nahe kommt.¹⁴ Deshalb muss sich das Anregungssignal, das benötigt wird um den Federbalken bei einer konstanten Amplitude zu betreiben, drastisch erhöhen. Oft sind dies Erhöhungen um einige Größenordnungen, während die oszillierende Spitze an die Probe angenähert wird.

Oberflächen unter Umgebungsbedingungen bzw. an Luft sind meist von einem Wasser-Kondensatfilm bedeckt, dessen Dicke stark von der relativen Luftfeuchtigkeit (RH) und den Eigenschaften der Oberflächen bestimmt wird.²⁰³ Dementsprechend muss sich die Anregungsamplitude abhängig von der aktuellen Situation erhöhen, wenn der oszillierende Kraftsensor von Luft in den ultradünnen Wasserfilm eintaucht (vgl. Kap. 4.1).

Es wird gezeigt, dass die Dämpfung in den Hydratlagen von entscheidender Bedeutung und die Anregungselektronik mit einem großen dynamischen Regelbereich ein Kernpunkt zum Erzielen und zur Optimierung der atomaren Auflösung an Luft darstellen.

Im Folgenden soll nun auf den Aufbau eines Rasterkraftmikroskops eingegangen und die benötigten Komponenten für den FM-AFM Betrieb dargelegt werden.

1.3.2 Rasterkraftmikroskop für den FM-Modus

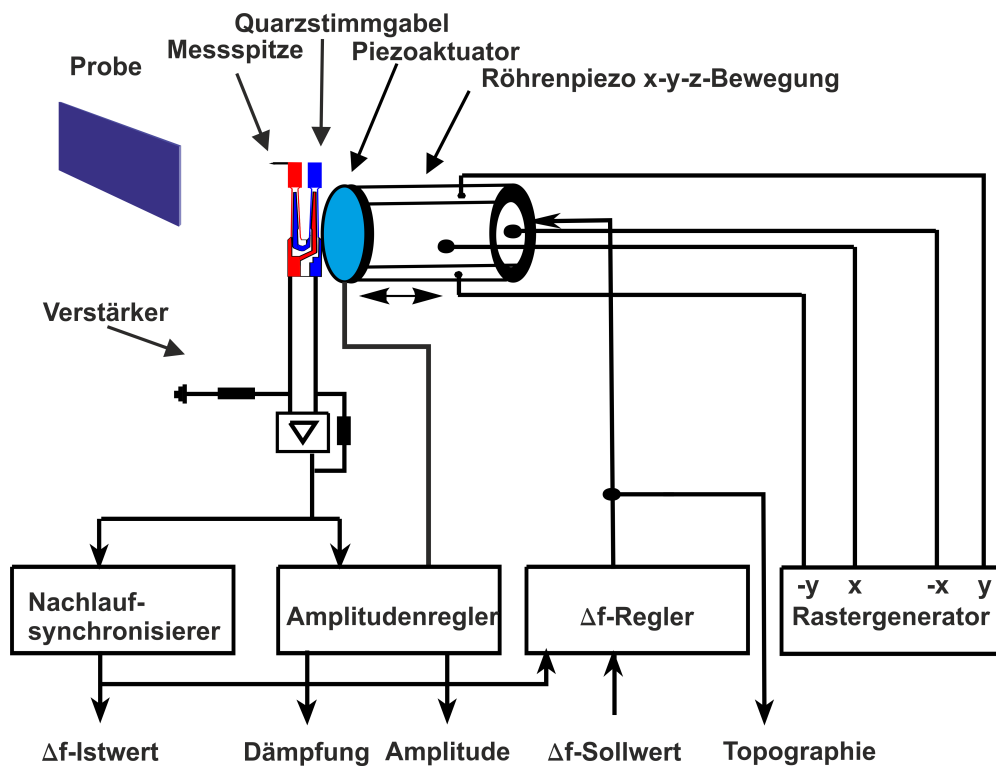


Abbildung 1.6: Zusammensetzung und Regelkreis eines Rasterkraftmikroskops basierend auf Quarz-Sensoren (qPlus-Sensor). Abbildung nach Ref. 201.

Ein Rasterkraftmikroskop (Abb. 1.6) setzt sich im Wesentlichen aus einem Sensor mit Messspitze, der auf einer Rastereinheit befestigt ist, und einem Detektionsmechanismus, um das Sondensignal (Frequenzverschiebung in der FM-AFM) auszulesen, sowie einer Kontrollelektronik, zusammen. Die Rastereinheit bewegt sich über die Oberfläche und dient zum zeilenweisen Abtasten der Probe. Auf der Rastereinheit befindet sich zusätzlich ein Steuerelement für die z-Richtung, also

senkrecht zur Probe. Hauptsächlich werden hierzu Röhrenpiezos oder Pakete aus Piezoplättchen verwendet. Diese erlauben die Kombination und Ansteuerung der drei Achsen x - y - z in einem Bauteil. Sie erlauben Stellgenauigkeiten im atomaren Bereich. Im Allgemeinen besitzt jedes Rastersondenmikroskop eine zusätzliche Mechanik oder einen Motor zur Grobannäherung (vgl. Kap. 3). Mit diesem kann die Rastereinheit bzw. die Sondenspitze auf Abstände von wenigen hundert Nanometern an die Probenoberfläche herangeführt werden. Die Annäherung und Steuerung des Abstandes wird von der Kontrollelektronik überwacht und kontrolliert. In dieser Arbeit wurde eine Trennung von Rastereinheit (Röhrenpiezo) und Anregungsmechanismus getestet. Ein Piezoplättchen übernimmt die Anregung des Sensors (vgl. Kap. 3.1). Die Rastereinheit (auch Scanner) ist somit nur für das Rastern in x - und y -Richtung und auch für die Regelung des vertikalen Abstandes (z) zur Probe zuständig. Bei der Messung wird die oszillierende Spitze durch die Rastereinheit parallel zur Probenebene über die Oberfläche gerastert. Durch Anlegen von Spannungen an die seitlichen Elektroden wird dem Röhrenpiezo (Rastereinheit) die Rasterposition vermittelt.

Die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe an einer bestimmten Probenposition im Raster erzeugt ein Messsignal, das detektiert werden kann. In der FM-AFM ist dieses Messsignal die Frequenzverschiebung. Der Signalgeber bzw. Sensor in dieser Arbeit ist der qPlus-Sensor, basierend auf einer Quarzstimmgabel (vgl. Abb. 1.6 und Unterkapitel 2.1). Der Sensor generiert zwei um 180° phasenverschobene Schwingungssignale, es existieren zwei Kanäle auf den Quarzstimmgabeln (vgl. Abb. 1.6). Diese werden abgegriffen und durch einen Strom-Spannungs-Wandler verstärkt (vgl. Abb. 1.6 und Abb. 1.7). Ein Nachlaufsynchronisierer erhält das Signal vom Verstärker. Dieser ermittelt daraus die Frequenzverschiebung zu f_0 . Diese wird an den Abstandsregler weitergeleitet. Verwenden wir die Regelung auf konstante Frequenzverschiebung, wird durch den Abstandsregler die Höhe modifiziert, wodurch die Abweichung vom Sollwert so gering wie möglich gehalten wird. Zusätzlich wird das verstärkte Schwingungssignal dem Amplitudenregler übergeben. Dieser hält die Amplitude bei einem konstanten Sollwert. Um dies zu ermöglichen, gibt der Amplitudenregler ein von Dämpfung (Q) und Amplitude (A) abhängiges Signal V_{drive} auf den Schüttelpiezo. Die durch den Nachlaufsynchronisierer detektierte Frequenzverschiebung Δf kann nun als

Regelsignal für die Auslenkung des Röhrenpiezos in z -Richtung dienen. Durch das konstant halten von Δf , gewinnt man aus der ortsabhängigen z -Auslenkung des Röhrenpiezos ein topographisches Abbild der Probenoberfläche. Die geringen Signale, die eine Rastersonde bei der Messung generiert, müssen verstärkt werden, mit der Messung und Verstärkung geht auch Rauschen einher. Mit diesen Punkten wollen wir uns im Weiteren beschäftigen.

Funktion von Quarzstimmgabel basierenden Sensoren: Wird ein frei beweglicher Quarzbalken mit einer Kraft F belastet, so führt diese zu einer Dehnung ϵ . Das Dehnen eines Materials mit Elastizitätsmodul E führt zu einer mechanischen Spannung $\sigma_{\text{mech}} = \epsilon \times E$. Piezoelektrische Materialien ist eine Ladungsdichte d zu eigen (hier $d_{21} = 2.3 \times 10^{-12} \text{ C/N}$). Eine mechanische Spannung σ_{mech} erzeugt eine Ladungsdichte $\sigma_{\text{charge}} = d_{21} \times \sigma_{\text{mech}}$ auf der Oberfläche des Balkens. Die gesamte, auf der Balkenoberseite, durch die Kraft generierte Ladung q' erhält man über die Integration über die Kollektorelektrodenflächen, die vom Gabeltyp abhängig ist. Auf der Ober- und Unterseite des Quarzbalkens wird die gleiche Ladung q' erzeugt. Die Gesamtladung erhalten wir somit zu $q = 2q'$. Die Ladungssensitivität S einer beliebigen Stimmgabel ergibt sich dann zu:

$$S = \frac{q}{z'}. \quad (1.41)$$

Eine hohe Ladungssensitivität S bedeutet somit ein hohes Signal auch für geringe Auslenkungen. Im Vorherigen wurde angesprochen, dass dieses Signal eine Verstärkung benötigt. Diese wollen wir im Folgenden betrachten.

Detektion und Verstärkung des Sensorsignals: Einführung Auslenkungsrauschen n_q

Sensorsignale, die beim Messen generiert werden, bedürfen im Allgemeinen einer Verstärkung. In dieser Arbeit wurde als Verstärker ein Strom-Spannungs-Wandler auf Basis des OPA657 in der Schaltung nach Abbildung 1.7 verwendet.

Das Ausgangssignal des Verstärker V_{out} ist über einen Proportionalitätsfaktor mit der aktuellen Auslenkung A durch die Beziehung

$$V_{\text{out}} = (2\pi f_0 S R) \times A \quad (1.42)$$

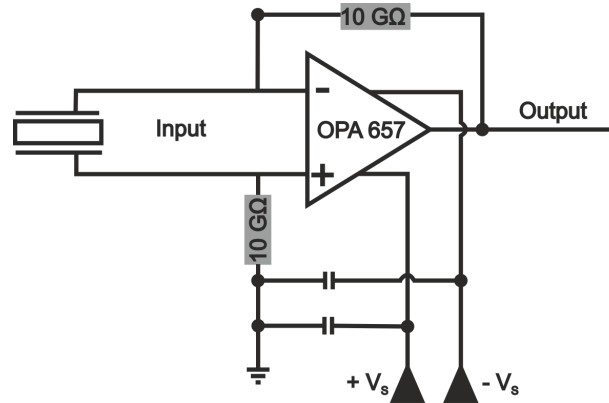


Abbildung 1.7: Aufbau des verwendeten Strom-Spannungs-Wandlers. Piezoelektrische Sensoren generieren als Reaktion auf eine Biegung Oberflächenladungen. Diese werden durch Goldkontakte gesammelt. Das Stromsignal muss vor der Weiterverarbeitung verstärkt werden. Abhängig vom verwendeten Sensortyp (Gabelsensitivität S , Resonanzfrequenz f_0) und Verstärker (elektrisches Rauschen n_{el} , Rückkoppelwiderstand R) kann eine Auslenkungsrauschdichte n_q definiert werden.

verknüpft. Hierbei ist S die Sensitivität (Ladung pro Auslenkung),^{204,205} die vom verwendeten Sensortyp abhängt und R die Größe des Rückkoppelwiderstand. Durch die Verstärkung folgt eine an den Verstärker und Rückkoppelwiderstand gebundene Spannungssensitivität $S_V = V_{out}/z'$ ^{198,201} Um die Spannungssensitivität theoretisch zu beschreiben muss das Produkt der Gesamtladung q und der zeitlichen Auslenkung $z' = A \cos(2\pi ft)$ gebildet werden.^{198,201} Es folgt eine Zeit- und Auslenkungsamplituden abhängige Generation von Ladungsträgern $q = S \times A \cos(2\pi f_0 t)$.^{198,201} Eine zeitliche Ableitung liefert uns den erzeugten Strom, generiert durch die Bewegung des Balkens. Somit folgt die Spannungssensitivität zu $S_V = 2\pi fSR$.^{198,201} Diese Verstärker- und Stimmgabel abhängige Sensitivität wird dazu benötigt um verschiedene Messaufbauten zu vergleichen.²⁰¹ Die Messung und Detektion der Signale in der FM-AFM ist wie in jedem Messmodus, Störungseinflüssen unterworfen. Sowohl die Frequenzverschiebung Δf , als auch die Auslenkung A des schwingenden Federbalkens können nicht mit absoluter Genauigkeit gemessen werden.^{192,206,207} Jeder Verstärker besitzt ein elektrisches Rauschen (verstärker- und verkabelungsabhängig) und dadurch eine elektrische Rauschdichte n_{el} (Spannungs-Rauschen).^{206,207} Der Fehler in der Auslenkungsmessung kann unter Verwendung von Gl. (1.42) durch die im Fol-

genden verwendete Auslenkungsrauschdichte n_q in der Form:

$$n_q = \frac{n_{el}}{2\pi f_0 SR} = \frac{n_{amp}}{S} \quad (1.43)$$

beschrieben werden.²⁰⁶

Für eine detaillierte Betrachtung siehe Ref. [206, 207].

Gleichung (1.43) zeigt, dass n_q nur von den spezifischen Eigenschaften der verwendeten Komponenten abhängig ist, hierbei ist S die Gabeltyp spezifische Sensitivität (Ladung pro Auslenkung) und $n_{amp} = \frac{n_{el}}{2\pi f_0 R}$ die Stromrauschdichte des verwendeten Verstärkers.²⁰⁶

Die Auslenkungsrauschdichte n_q ist eine allgemein verwendete (gängige) Kenngröße zum Klassifizieren von Rasterkraftmikroskopen.²⁰⁶ Liegt eine Auslenkungsrauschdichte von $n_q = 30 \frac{\text{fm}}{\sqrt{\text{Hz}}}$ vor, so ergibt dies einen Fehler in der Auslenkungsmessung von $\delta q = 30 \text{ fm}$ bei einer Bandbreite von 1 Hz, aber einen Fehler von $\delta q = 300 \text{ fm}$ bei einer Bandbreite von 100 Hz. Bei optischen Detektionsverfahren werden Auslenkungsrauschdichten von bis zu $n_q = 7 \frac{\text{fm}}{\sqrt{\text{Hz}}}$ erreicht. Bei qPlus-Sensor basierten Mikroskopen finden kontinuierliche Verbesserungen durch Neuerungen am Aufbau der Verstärker oder neuen Bauteilen für die Verstärkung statt.^{207, 201} Hierdurch wurde in den letzten Jahren auch durch die Verbesserung und Optimierung von Gabeltypen und die Erhöhung der Gabel spezifischen Sensitivität S gute Fortschritte erzielt.^{207, 206, 201} Bei Raumtemperatur konnte n_q von $170 \frac{\text{fm}}{\sqrt{\text{Hz}}}$ auf $30 - 40 \frac{\text{fm}}{\sqrt{\text{Hz}}}$ gesenkt werden.^{206, 201, 14, 205} Diese Verbesserung und das Trimmen auf immer neue Rekorde sind der Grundstein für das Erreichen der Höchstauflösung in den verschiedenen Umgebungen. Alleine diese Verbesserungen der Auslenkungsrauschdichte sind jedoch nicht ausschlaggebend für das Erreichen der atomaren Auflösung an Luft und in Flüssigkeiten mit dem qPlus-Sensor.

Die Auslenkungsrauschdichte n_q nimmt zwar Einfluss auf die weiteren Rauschquellen, an Luft bzw. in Umgebungen mit geringen Güten werden diese jedoch verstärkt durch andere Parameter geprägt und dominiert. Die spezifischen Rauschquellen und ihre Abhängigkeiten wollen wir im Folgenden betrachten und ihre Abhängigkeiten im experimentellen Teil dieser Arbeit zur Einführung einer Optimierungsprozedur verwenden.

1.3.3 Rauschen in der Rasterkraftmikroskopie

Die Störungen bei der Detektion von Messgrößen werden allgemein als Rauschen bezeichnet. In diesem Kapitel werden wir die Rauschbeiträge in der FM-AFM kennenlernen. Der Abhängigkeit dieser Rauscheinflüsse von der Dämpfung, sowie der Schwingungsamplitude werden wir uns im experimentellen Abschnitt bedienen, um die atomare Auflösung zu optimieren.¹⁴ Die Frequenzverschiebung, die in der FM-AFM detektiert wird, ist nach Gl. (1.37) über den mittleren Kraftgradienten gegeben. Somit bewirkt ein Rauschen in der Frequenz ein Rauschen im gemessenen Kraftgradienten.

Das Rauschen im Kraftgradienten verknüpft mit dem Rauschen in der Frequenz kann beschrieben werden durch:²⁰⁶

$$\delta k_{\text{ts}} = 2k \frac{\delta f}{f_0} \quad . \quad (1.44)$$

Es existieren prinzipiell drei Rauschbeiträge: Thermisches Rauschen (eng. thermal noise),⁶ Oszillator-Rauschen (eng. oscillator noise)²⁰⁸ und Detektorrauschen (deflektion detector noise).¹⁹²

In ihrer allgemeinen Form sind sie für alle Sensortypen gültig. Verfahren zur Optimierung abhängiger Parameter sind daher auf beliebige Systeme und Mikroskope anwendbar. Die einzelnen Rauschterme und ihre Abhängigkeiten wollen wir nun im Detail betrachten.

Thermisches Rauschen

Eine unvermeidbare Rauschquelle ist das thermische Rauschen. Es wird durch die thermische Anregung des Federbalken hervorgerufen. Dies bedeutet, dass die im Federbalken gespeicherte thermische Energie zu einer thermischer Vibration des Federbalkens führt. Das thermische Rauschen eines Kraftsensors ist gegeben durch:⁶

$$\frac{\delta f_{\text{th}}}{f_0} = \sqrt{\frac{k_{\text{B}} T B}{\pi k A^2 f_0 Q}} \quad . \quad (1.45)$$

Hierbei bezeichnet k_{B} die Boltzmann Konstante, T die Temperatur und B die Bandbreite. Mit Bezug auf Gl. (1.44) folgt somit bei der Messung ein Rauschen

im Kraftgradienten von

$$\delta k_{\text{ts, th}} = \sqrt{\frac{4kk_{\text{B}}TB}{\pi A^2 f_0 Q}} \quad . \quad (1.46)$$

Oszillatorrauschen

Kobayashi et al.²⁰⁸ führten einen weiteren Beitrag zum Frequenzrauschen ein, das Oszillatorrauschen. Dieser wird vor allem in Umgebungen mit kleinen Güten wichtig. Die Güte eines qPlus-Sensors ist an Luft und in Flüssigkeiten sehr viel geringer als im Ultrahochvakuum (UHV) (bis zu zehntausend) und bei tiefen Temperaturen (über eine Millionen). Werden bei Raumtemperatur an Luft, weit weg von der Probe, Güten von $Q \approx 1000 - 3000$ mit qPlus-Sensoren erreicht, liegen sie in Flüssigkeit oder Kondensationsfilmen nur bei $100 - 400$.^{14,15} Diese Güten sind im direkten Vergleich mit Standard Silizium Federbalken in Flüssigkeiten von $Q \approx 4 - 30$ weitaus höher.^{19,209}

Der Ursprung für das Oszillatorrauschen ist ein verrauschtes Eingangssignal im Amplitudenregler, verursacht durch die Ungenauigkeit in der Auslenkungsmessung (Auslenkungsrauschdichte n_q). Durch das Rauschen im Eingangssignal wird der Federbalken abseits der Resonanz angeregt. Das Frequenzrauschen ist gegeben durch:^{206,201}

$$\frac{\delta f_{\text{osc}}}{f_0} = \frac{n_q B^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{2}AQ} \quad . \quad (1.47)$$

Der Rauschbeitrag ist proportional zu n_q und $\frac{1}{Q}$. Dies bedeutet, je kleiner die Güte des Sensors ist, desto mehr Rauschen treibt den Federbalken bei der richtigen Phase.²⁰⁸ Somit ergibt sich mit Gl. (1.44):

$$\delta k_{\text{ts, osc}} = \sqrt{2} \frac{kn_q B^{\frac{1}{2}}}{QA} \quad . \quad (1.48)$$

Eine Analyse des Einflusses des Oszillatorrauschens bei steigender Dämpfung im Vergleich zu sonst dominanten thermischen Rauschen wurde im Vorfeld dieser Arbeit erstellt (siehe Tabelle 1.2).²⁰¹ Der verwendete Gabeltyp S322 für die Analyse ist derselbe, wie der in dieser Arbeit hauptsächlich verwendete (siehe Abb. (1.8)).

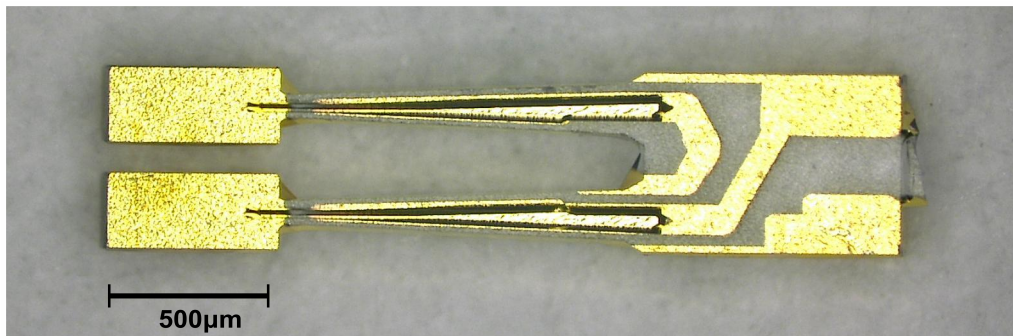


Abbildung 1.8: Stimmgabeltyp S322 von Micro Crystals. Die Stimmgabel besitzt eine effektiv geringere Dicke, sowie eine spezielle Elektrodenkonfiguration. Eine detaillierte Behandlung dieser Stimmgabel, so wie die theoretische Beschreibung ist in Ref. [201] zu finden.

Für die Analyse wurden Werte, wie sie bei Messungen an Luft im Experiment für atomare Auflösung benutzt werden, verwendet. Typische Amplituden liegen unter 300 pm und eine Bandbreite von 100 Hz wird standardmäßig verwendet. Es zeigt sich, dass das Oszillatorrauschen bei einer hohen Güte von $Q = 3000$ vernachlässigbar ist, da es nur etwa 7% des thermischen Rauschens beträgt. Bei geringeren Güten, wie sie in Flüssigkeiten oder den Kondensatfilmen nahe der Probe auftreten, wird deutlich, dass das Oszillatorrauschen nicht mehr gegen das thermische Rauschen vernachlässigt werden darf. Bei einer Güte von 300 entspricht das Oszillatorrauschen bereits 22% des thermischen Rauschens und schlägt ab einer Güte von 100 mit einem Anteil von 38% deutlich zu Buche. Somit ist auch für den qPlus-Sensor das Oszillatorrauschen bei Messungen an Luft durch die Kondensatfilme erheblich. Die starke Abhängigkeit des Oszillatorrauschens von der Güte ist deutlich im Experiment zu zeigen (vgl. Kap. 4.1). Da diese Werte mit sinkender Amplitude, bei Annahme einer nicht amplitudenabhängigen Güte, weiter zu nehmen, sind sie als untere Grenze anzusehen. Im experimentellen Teil werden wir zeigen, dass die effektive Güte bei Messungen unter Umgebungsbedingungen stark amplitudenabhängig ist und wir uns dies zu Nutze machen, um die idealen Amplituden zur bestmöglichen Güte zu bestimmen und um das höchstmögliche Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten.

| f_0 [Hz] | k [$\frac{\text{N}}{\text{m}}$] | n_q $\frac{\text{fm}}{\sqrt{\text{Hz}}}$ | Q | $\delta k_{\text{ts, osc}}$ [$\frac{\text{mN}}{\text{m}}$] | $\delta k_{\text{ts, th}}$ [$\frac{\text{mN}}{\text{m}}$] |
|------------|-------------------------------------|--|------|--|---|
| 32768 | 1280 | 30 | 3000 | 0,60 | 8,70 |
| 32768 | 1280 | 30 | 300 | 6,03 | 27,53 |
| 32768 | 1280 | 30 | 100 | 18,10 | 47,68 |

Tabelle 1.2: Vergleich von Thermischen- und Oszillator-Rauschen für abnehmende Gütewerte. Es wurden eine für Luft und Flüssigkeitsmessungen in Standard-Aufbauten erreichbare Amplitude von $A = 300$ pm und Bandbreite von $B = 100$ Hz angenommen. Für die atomare Auflösung und deren Optimierung werden im Folgenden auch Amplituden unter 300 pm verwendet. Die Güte ist im realen Experiment amplituden- und umgebungsbedingungsabhängig. Hier wurde eine konstante Güte angenommen. Tabelle entnommen aus Ref. [201].

Detektorrauschen

Im Wesentlichen wird dieser Rauschbeitrag von der Ungenauigkeit in der Auslenkungsmessung bestimmt.¹⁹² Im Allgemeinen variiert die Schwingungsfrequenz eines in der AFM verwendeten Cantilevers nur gering um seine Eigenfrequenz f_0 . Daher kann eine konstante Auslenkungsrauschdichte n_q angenommen werden.²⁰⁶ Die Unsicherheit in der Auslenkungsmessung führt zu einem Frequenzrauschen, welches berechnet wird zu:²⁰⁸

$$\frac{\delta f_{\text{det}}}{f_0} = \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{n_q B^{\frac{3}{2}}}{A f_0} \quad (1.49)$$

Unter Verwendung von Gl. (1.44) ergibt sich:

$$\delta k_{\text{ts, det}} = \sqrt{\frac{8}{3}} \frac{k n_q B^{\frac{3}{2}}}{f_0 A} \quad (1.50)$$

Das Detektorrauschen spielt durch seine Unabhängigkeit von der Güte eine untergeordnete Rolle an Luft, beeinflusst jedoch die spätere Optimierung durch die Amplitudenabhängigkeit (vgl. Kap. 4.1). Auch für diese Rauschquelle ist jedoch ein niedriger Wert für das Verhältnis von $\frac{k}{f_0}$ ein Ansatzpunkt zur Optimierung der Sensoren bzw. des Rauschens im Experiment.

Die verschiedenen Rauschquellen limitieren die Sensitivität für kleine Signale und

somit limitieren sie den minimal detektierbaren Kraftgradienten $\delta \langle k_{ts} \rangle_{\min}$. Dieser ist gegeben zu:

$$\delta \langle k_{ts} \rangle_{\min} = \sqrt{\delta k_{ts,th}^2 + \delta k_{ts,det}^2 + \delta k_{ts,osc}^2} \quad . \quad (1.51)$$

Eine genaue Kenntnis über das Rauschen, idealerweise direkt im Experiment, und dessen Manipulation ist deshalb eine Möglichkeit, das optimale Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten.¹⁴ Im UHV erhalten wir die Kenntnisse über das Rauschen für das Experiment direkt aus den thermischen Spektren, da sich sowohl die Auslenkungsrauschdichte n_q , als auch die Dämpfung beim Annähern der Spitze an die Oberfläche nicht gravierend ändern. Bei Experimenten an Luft wurde ein neuer Ansatz benutzt, um das Rauschen während des Experimentes zu ermitteln. Die Technik werden wir im experimentellen Teil dieser Arbeit noch genauer betrachten (Kap. 4.1). Dies kann dann, wie wir noch sehen werden, zur Optimierung der Auflösung verwendet werden. Im nächsten Kapitel wollen wir uns jedoch zuerst mit den verschiedenen gängigen Kraftsensoren und deren Vergleich beschäftigen. Anschließend gehen wir auf den in dieser Arbeit verwendeten Quarzstimmgabeln basierenden qPlus-Sensor und den Grundeigenschaften der verwendeten Spitzenmaterialien ein.

2 Sensoren für die Rasterkraftmikroskopie

Dieses Kapitel ist als Guide für zukünftige Wissenschaftler gedacht. Es enthält persönliche Erkenntnisse und „tricks of the trade“, die während der Arbeit an Luft, dem Einsatz neuer Ideen und der stetigen Verbesserung der Mikroskope, Sensoren und Spitzenmaterialien erworben wurden.

Prinzipiell existieren im Bereich der Rasterkraftmikroskopie mehrere Sensorarten. Im Wesentlichen kann zwischen den selbst-detektierenden und nicht selbst-detektierenden Sensoren unterschieden werden. Standard sind die nicht selbst-detektierenden mikrofabrizierte Kraftsensoren, wie in Abb. 2.1 a). Hauptsächlich sind diese aus Silizium oder Siliziumnitrit hergestellt. Diese Sensoren benötigen meist aufwendige Auslenkungsdetektoren.⁵ Zum anderen werden selbst-detektierenden Sensoren, basierend auf piezoelektrischen Material, verwendet. Zu dieser Kategorie zählen sowohl piezo-resistive Silizium-Cantilever,²¹¹ als auch piezo-elektrische Quarz-Sensoren, wie der qPlus-Sensor¹⁹⁸ (siehe Abb. 2.1 b). Die Technik der selbst-detektierenden Sensoren, zu denen der qPlus-Sensor zählt, findet immer häufiger Anwendung. Ein Grund hierfür ist der Wegfall der aufwendigen Detektionsmechanismen und die einfache Erweiterungsfähigkeit bestehender Standard-STM Systeme zu einem kombinierten qPlus-Sensor STM/AFM (vgl. Abb. 2.1 b)). Einfache Integration in ein bestehendes Mikroskop, sprich die Erweiterung von einem qPlus-Sensor erfordert prinzipiell nur den Einbau eines weiteren Verstärkers für die Detektion der AFM Signale (siehe Kap. 1.7) und einen Halter für den Sensor (siehe Abb. 2.1 b)).

Gravierende Unterschiede zwischen mikrofabrizierten Cantilevern und dem in dieser Arbeit verwendeten Sensoren ergeben sich vor allem an Luft und in Flüs-

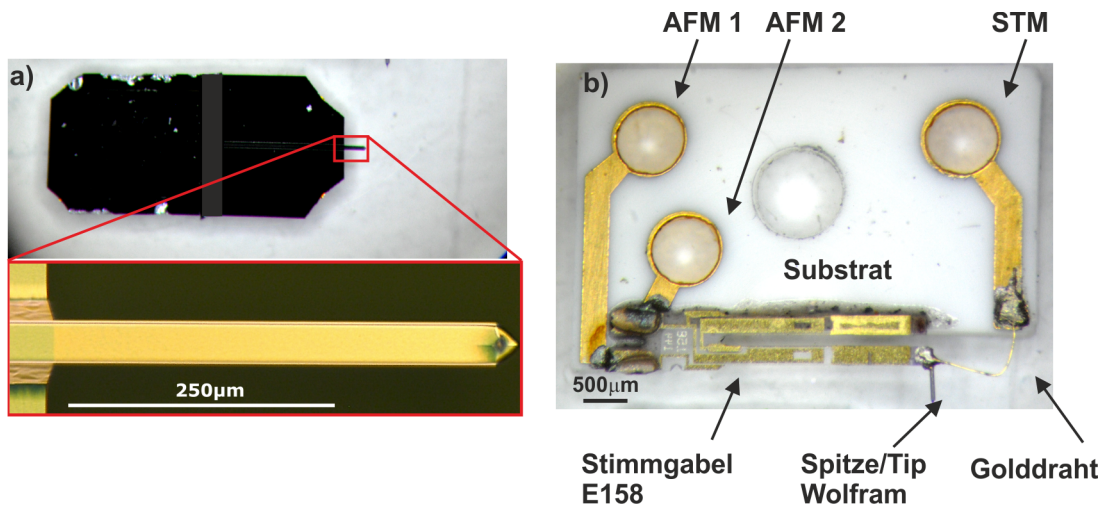


Abbildung 2.1: Mikrofabrizierter Silizium-Cantilever a) und Standard qPlus-Sensor b). a) Mikrofabrizierter Silizium-Cantilever der Firma APPNANO, mit einer Eigenfrequenz von 11 – 18 kHz und einer Steifigkeit von 0.1 – 0.6 N/m.²¹⁰ Mikrofabrizierte Cantilever sind mit scharfen Spitzen ausgestattet, hier mit einem Radius von $R < 10$ nm. Weitere geometrische Eigenschaften des Cantilevers: Länge $L = 450 \mu\text{m}$, Breite $w = 40 \mu\text{m}$ und Dicke $t = 2.5 \mu\text{m}$. b) qPlus-Sensor mit Standard Gabel des Typs E158. Die aktuelle Eigenfrequenz ist stark abhängig von der Spitze bei geätzten Wolfram als Spitzenmaterial liegt die Eigenfrequenz meist zwischen 15 – 25 kHz. Die Eigenfrequenz ohne Spitze liegt bei $f_0^{\text{bare}} = 32768$ Hz. Die Steifigkeit diese Gabeltyps ist 1800 N/m mit einer Länge $L = 2400 \mu\text{m}$, Breite $w = 130 \mu\text{m}$ und Dicke $t = 216 \mu\text{m}$. Durch den Golddraht kann simultan zur AFM auch STM genutzt werden.

sigkeiten. Bei Messungen in Flüssigkeiten mit Standard mikrofabrizierten Cantilevern aus Silizium können im normalen Betrieb nur sehr kleine Güten von maximal $Q = 4 - 30$ in Wasser erreicht werden.¹⁹ Es müssen hier Flüssigkeitsbänder betrachtet werden, da dünne und ultra-dünne Flüssigkeitsfilme mit Standard mikrofabrizierten Cantilevern nicht zugänglich sind. Dünne Kondensatfilme sind durch die geringe Härte ($0.1 - 40$ N/m)¹⁹ dieser Sensoren nicht einfach realisierbar, da eine Grenzschicht für sie eine starke Störung der Schwingung bedeutet (vgl. Kap. 1.3.1). Die geringen Güten dieser Sensoren in Flüssigkeiten resultiert aus einer hohen Dämpfung. Diese Dämpfung hat ihren Ursprung darin, dass sich der gesamte Sensor in der Flüssigkeit befindet (siehe Abb. 2.2 a)). Somit muss der gesamte Federbalken gegen die Flüssigkeit anschwingen. Das Gesamtsystem wird einer größeren Dämpfung ausgesetzt als es sein müsste.

Bei der Messung mit dem qPlus-Sensor in Flüssigkeiten umgehen wir diese zu-

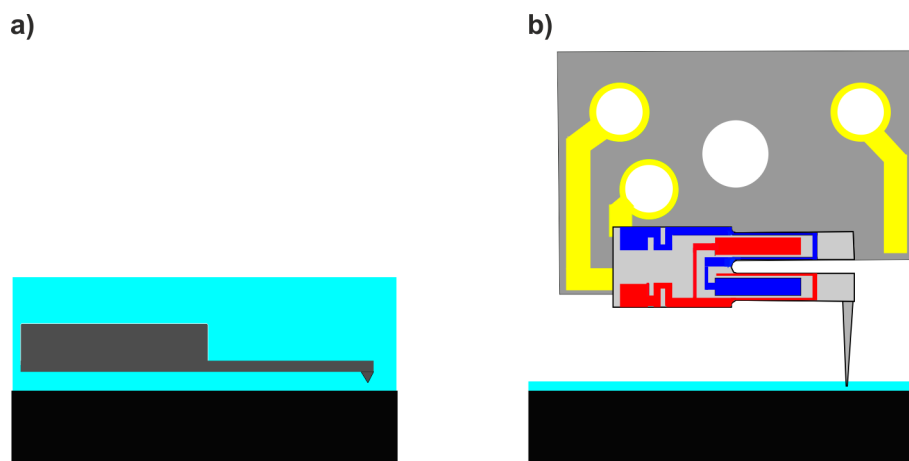


Abbildung 2.2: Gegenüberstellung der Schemata zu Messungen in Flüssigkeit a) kommerzielle mikrofabrizierte Cantilever. Dieser Sensortyp erfährt eine hohe Dämpfung ($Q = 4 - 30$),¹⁹ da der gesamte Sensor in Flüssigkeit ist. b) qPlus-Sensor, bei dem nur ein Teil der makroskopischen Spitze in die Flüssigkeit taucht. Dieser Sensortyp ist für Messungen in Flüssigkeiten, dünnen Kondensat-Filmen und an Luft sehr gut geeignet.

sätzliche Dämpfung. Wie in Abb. 2.2 b) dargestellt, wird nur der vorderste Teil der makroskopischen Spitze in die Flüssigkeit eingetaucht. Es sind keine Modifikationen am grundsätzlichen Aufbau des Systems oder des Sensors notwendig. Für dicke Flüssigkeitsfilme oder Pufferbäder wären lediglich lange Spitzen notwendig. Dies bietet einen hohen Vorteil gegenüber Standard Aufbauten.

Bei den hauptsächlich verwendeten Standard Silizium-Cantilever Systemen mit Lichtzeiger-Detektion muss das System angepasst werden, wenn zwischen Luft und Flüssigkeitsmessungen gewechselt wird. Beim qPlus-System werden lediglich lange Messspitzen benötigt, um eine Benetzung des Federbalkens mit Flüssigkeit zu verhindern. Wenn schlanke Spitzenformen verwendet werden, ist auch die Bedeckung der Spitze mit der Flüssigkeit gering. Bei hochviskosen Flüssigkeiten ist die Dämpfung auch für den qPlus-Sensor sehr hoch.²⁰¹ Die Güte des qPlus-Sensors fällt jedoch in Flüssigkeiten durch seine hohe Steifigkeit und des Messprinzips bei weitem nicht so dramatisch, wie bei den Standard Silizium Cantilevern. Bei Verwendung des qPlus-Sensors in der Messgeometrie nach Abb. 2.2 b) unter Umgebungsbedingungen werden hohe Güten von 100-300 erreicht,^{14,15} da der Hauptteil des Sensors an Luft schwingt. Hierdurch ist die erfahrene Dämpfung gering und dadurch hohe Gütefaktoren erreichbar. Die schlussendliche Güte ist

von dem Ausgangswert der Güten an Luft ($Q_{\text{air}} = 1000 - 5000$ weit weg von der Probe), der Spitzenform und bei Messungen in Luft und Flüssigkeiten auch von der Viskosität, Struktur und weiteren Flüssigkeitsparametern des zusätzlichen Filmes abhängig. Grenzflächen sind durch die hohe Federhärten (ab 1000 N/m) nur eine geringe Störung der Schwingung.¹⁴ Es besteht auch beim Durchdringen von Grenzflächen eine harmonische Oszillation.¹⁴

Ein wichtiger Punkt für die Hochauflösung sind bei den verwendeten qPlus-Sensoren vor allem die sehr kleinen²¹² und stabilen Amplituden ($A > 10 \text{ pm}$).¹⁴ Für kommerzielle Cantilever Systeme sind Schwingungsamplituden im Nanometer-Bereich Standard. Die kleinen Amplituden werden durch die hohe Steifigkeit (k ab 1000 N/m abhängig vom Gabeltyp)¹⁴ des qPlus-Sensors ermöglicht. Erst durch sie und die verwendeten Spitzenmaterialien wird die atomare Auflösung an Luft realisierbar.^{14,15} Wir wollen uns daher den qPlus-Sensor nun im Detail betrachten und anschließend die hauptsächlich verwendeten Spitzenmaterialien aufzeigen.

2.1 Der qPlus-Sensor

Hintergrund: Der qPlus-Sensor wurde 1996 von F. J. Gießibl entwickelt und patentiert,²⁰⁵ er rastert Oberflächen in dynamischer AFM ab. Die Hauptkomponente des qPlus-Sensors ist eine Quarz-Stimmgabel (siehe Abb. 2.1 b)) mit einer piezoelektrische Konstante von $d_{21} = 2.3 \times 10^{-12} \text{ C/N}$. Diese werden auch in Uhren und Mobiltelefonen verwendet.²¹³ Die Stimmgabeln sind als kommerzielles Produkt preiswert und stetigen Qualitätskontrollen unterzogen.²¹³ Die großen Vorteile von Stimmgabeln, verglichen mit den sonst verwendeten Silizium-Cantilevern, liegt in der hohen Steifigkeit, die kleine Schwingungsamplituden in jeglicher Umgebung von UHV bis Flüssigkeiten ermöglicht (Amplituden bis zu 10 pm ¹⁴) und der Temperaturstabilität der Resonanzfrequenz von Quarz im Vergleich zu Silizium.¹⁹²

Der Standard qPlus-Sensor, ausgestattet mit dem Gabeltyp E158 (siehe Abb. 2.1 b)) mit einer Federhärte von $k = 1800 \text{ N/m}$, zeichnet sich als Kraftsensor durch zahlreiche Erfolge in der Oberflächenphysik aus. Zu den wohl wichtigsten Ergebnissen gehören die subatomare Auflösung von Silizium und Wolfram^{214, 215} die intermolekulare Auflösung von organischen Molekülen,²¹⁶ die Möglichkeit der De-

tektion einer einzelnen Ladung auf einem Atom,²¹⁷ sowie das Messen der Kraft, die notwendig ist, um ein Atom auf einer Oberfläche zu bewegen.¹⁹⁶

Nicht nur neue Gabeltypen, sondern auch der Einsatz von neuen Spitzenmaterialien und die Kombination zwischen Probe und Spitzenmaterial führten zu weiteren Erfolgen und zur Nutzbarkeit des qPlus-Sensors zur hochauflösenden AFM unter Umgebungsbedingungen.^{201,14,20,15}

Herstellung: Der qPlus-Sensor wird durch das Fixieren einer der Zinken der Stimmgabel auf einem Substrat (siehe Abb. 2.1 b)) hergestellt. Das Substrat ist als eine unendlich große Masse anzusehen. Die zweite Zinke bleibt in dieser Anordnung frei schwingend. Dadurch erhält man die Geometrie eines Federbalkens. Der Federbalken mit einer hohen Steifigkeit (ca. $k = 1000 \text{ N/m}$) kann mit einer Spitze aus frei wählbarem Material bestückt werden. Im Allgemeinen werden im UHV elektrochemisch geätzte, leitfähige Wolfram-Spitzen verwendet. Diese erlauben durch das Anbringen eines zusätzlichen Golddrahtes oder bei neuen Sensortypen einer zusätzlichen Mittelelektrode, das Verwenden des Sensors zur kombinierten STM/AFM (siehe Abb. 2.1 b)). Der qPlus-Sensor bietet auch die Möglichkeit des einfachen Spitzenwechsels. Ist die Spitze durch die Messungen unbrauchbar (stumpf oder kontaminiert) und durch die an Luft eingeführte Präparationsverfahren nicht wiederherstellbar,¹⁵ kann diese durch punktuellen Heizen entfernt werden (siehe Abb. 2.3). Durch die thermische Behandlung wird auch die Zinke von Epoxidrückständen gereinigt und eine neue Spitze kann aufgebracht werden. Dadurch ist ein Sensor mit guten Eigenschaften wieder verwendbar, so dass Zeit und Material gespart werden können.

Einer der wichtigsten Vorteile dieser Sensorart, welcher nochmals besonders herausgestellt werden soll, ist die hohe Flexibilität hinsichtlich der verwendbaren Spitzenmaterialien. Es können sowohl mikrofabrizierte Silizium-Spitzen,^{20,201} als auch relativ schwere, geätzte Metallspitzen¹⁴ oder selbst hergestellte, kristalline Spitzen zum Einsatz kommen.^{14,15} Im Laufe dieser Arbeit wurden verschiedenste Spitzenmaterialien erprobt und ihre Eigenschaften und Tauglichkeit auf verschiedenen Oberflächen bestimmt und verglichen. Zu den verwendeten Materialien zählen sowohl massiv kristalline Spitzen aus Saphir (Al_2O_3), Silizium/Siliziumoxid

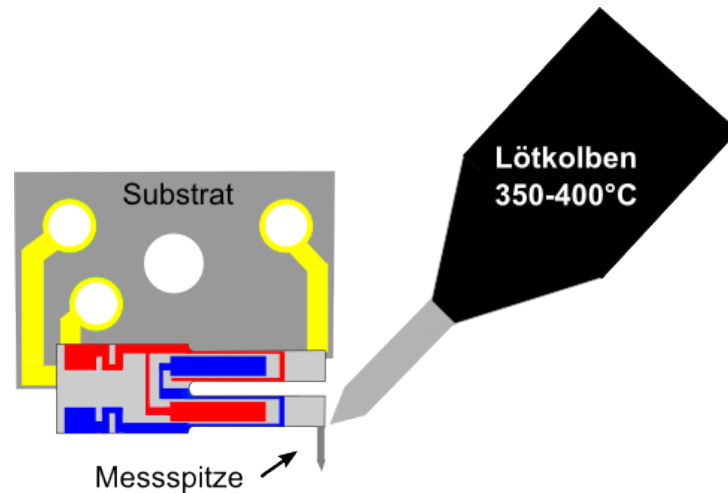


Abbildung 2.3: Thermische Entfernung einer verbrauchten Spitze. Zur Entfernung einer stumpfen, nicht wiederherstellbaren Spitze wird diese punktuell mit einem LötKolben bei 350 – 400°C geheizt. Durch diese Handlung wird sowohl die Spitze, als auch Epoxidreste, ohne den Sensor zu beschädigen, von der Gabel gelöst. Nach der Behandlung kann eine neue Spitze aufgebracht werden.

(Si/SiO₂) und Wolframcarbid (WC), als auch metallische (leitfähige) Spitzen aus Wolfram (W), Platiniridium (PtIr), Samarium-Cobalt und Eisen^{i..9,14,20,15} Auf die Eigenschaften der hauptsächlich verwendeten Spitzenmaterialien soll nun im Folgenden eingegangen werden.

2.2 Spitzenmaterialien und ihre Eigenschaften

Wie wir bei den langreichweitigen Kräften gesehen haben, sind diese stark vom Spitzenmaterial, aber auch der Spitzengeometrie abhängig. Im Grunde gilt daher: je schärfer die makroskopische Spitze ist, desto geringer ist der Einfluss von störenden langreichweitigen Kräften. Eine möglichst scharfe Sonde, idealerweise ein einzelnes Atom, ist ausschlaggebend für die atomare Auflösung. Um möglichst reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, werden in kommerziellen Systemen, die auf Standard mikrofabrizierten Cantilevern aus Silizium oder Siliziumnitrit beruhen, Spitzen verwendet, die durch anisotrope Ätzverfahren erhalten werden. Diese sind an Luft mit einer Oxidschicht bedeckt. Ihre Spitzengeometrie ist im

ⁱSamarium-Cobalt und Eisen können auch für die magnetische Rasterkraftmikroskopie angewendet werden.⁹

Groben durch Angaben der Hersteller bekannt. Für Quarzstimmgabel basierende Systeme werden meist Metallspitzen verwendet. Diese können abhängig vom Ausgangsmaterial durch elektrochemische Ätzverfahren scharf hergestellt werden. In dieser Arbeit wurden metallische Spitzen sowohl durch Ätzen, als auch durch das Schneiden von Drähten hergestellt. Silizium-, Saphir- und Wolframkarbid-Spitzen wurden durch Brechen von großen Wirtskristallen erzeugt. Jedes Material bietet Besonderheiten, die es für die Abbildung bestimmter Oberflächen und Experimente besonders herausstellt.

Wie bereits angesprochen ist die Wahl des Spitzenmaterials ein wichtiger Punkt zur Optimierung und stellt sich entscheidend für die atomare Auflösung an Luft und in dünnen Flüssigkeitsfilmen heraus. Da die Rauschquellen in der FM-AFM eine Proportionalität zum Produkt $\frac{k}{f_0}$ aufweisen, sind Stimmgabeln mit geringen Federhärten und hoher Resonanzfrequenz ideal.²⁰¹ Der Gabeltyp S322 zeichnet sich als kommerziell erhältliches Produkt durch eine niedrige Steifigkeit ($k = 1280 \text{ N/m}$) bei hoher Resonanzfrequenz $f_0^{\text{bare}} = 32768 \text{ Hz}$ aus.²⁰¹ Das Verhältnis, dass das Rauschen merklich mitbestimmt, wird beim Typ S322 zu $k/f_0^{\text{bare}} = 0.039 \frac{\text{N}}{\text{m}} \text{ Hz}^{\text{ii}}$. Die Spitze ändert durch ihre Eigenschaften wie Masse, Größe und Form die Schwingungseigenschaften des Sensors. So wird durch eine zusätzliche Masse die Resonanzfrequenz verringert, während die Steifigkeit nahezu gleich bleibt. Es wurde festgestellt, dass der Typ S322 auch nach dem Anbringen von Spitzen weiterhin hohe Resonanzfrequenzen bietet,²⁰¹ während andere Stimmgabeltypen stark einbrechen. In den Experimenten werden verschiedene Typen von Stimmgabeln und Spitzenmaterial eingesetzt und getestet. Die höchsten Resonanzfrequenzen werden jedoch immer durch die Verwendung von kristallinen Silizium- und Saphir-Spitzen zugänglichⁱⁱⁱ, während bei metallischen Spitzen, wie Wolfram oder Platiniridium die Resonanzfrequenz starke Einbußen erleidet. Höchste Güten mit Q_{air} bis zu 5000 wurden durch die Verwendung von speziell angefertigten Quarz-Sensoren erreicht (siehe hierzu Ref. [207]).

Bei der Diskussion der Spitzen wollen wir auch die Verminderung der Resonanz-

ⁱⁱIm Vergleich erhalten wir mit Standard E158 Stimmgabeln mit $f_0^{\text{bare}} = 32768 \text{ Hz}$ und einer Steifigkeit $k = 1800 \text{ N/m}$, $k/f_0^{\text{bare}} = 0.055 \frac{\text{N}}{\text{m}} \text{ Hz}$, d. h. einen Verbesserung von ca. 40 %.

ⁱⁱⁱbei Gabeltyp S322 $f_0^{\text{tip}} \approx 32 \text{ kHz}$, d. h. nahezu f_0^{bare} . Dies wurde mit diesen Spitzenmaterialien auch bei anderen Gabeltypen erfolgreich angewendet

frequenz durch das Spitzenmaterial betrachten. Der Verlust soll jeweils in Relation gesetzt werden mit der Betrachtung des in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten Stimmgabeltyps S322 (vgl. Abb. 1.8). Alleine die Herstellung oder Präparation der Spitzen bieten eine hohe Optimierungsmöglichkeit und sollte deshalb immer in Betracht gezogen werden.

Natürlich ist die Wahl der Spitzenmaterialien abhängig vom Experiment. Metallische Spitzen eignen sich hervorragend im UHV und bei tiefen Temperaturen und können durch wohldefinierte Ätzprozesse scharf hergestellt werden. Bei Umgebungsbedingungen und in Flüssigkeiten sind diese Spitzen eingeschränkt anwendbar, da sie sich unter den verwendeten Präparationsmethoden, wie Oberflächenpenetration leicht verformen (vgl. Abb. 2.4 a) Inset B). Die im Folgenden verwendeten nichtmetallischen Spitzen hingegen lassen sich auf Oberflächen leichter weiter präparieren. Eine Präparationsmöglichkeit für beliebige Spitzen ist die gezielte Kontamination mit Oberflächenmaterial. Diese wird auch im UHV verwendet.²¹⁸ Hier werden gezielte Kollisionen zwischen Spitze und Oberfläche genutzt, um den Spitzenapex zu ändern. Diese ist auf Ionenkristallen sehr gut mit Silizium- und Saphir-Spitzen möglich. Eine andere Möglichkeit ist das Erzeugen einer neuen Mikrospitze durch Abspalten von Spitzenmaterial aufgrund von Kollisionen mit der Probe. Hierbei sollte darauf geachtet werden, dass das weichere Spitzenmaterial auf einer härteren und möglichst inerten Probenoberfläche präpariert wird (vgl. Silizium-Spitzen auf einer mit Graphen bedeckten Siliziumcarbid Oberfläche, Ref. [15]). Hierzu ist es entscheidend, die Härte der einzelnen Materialien zu kennen. Es gibt viele Möglichkeiten die Härte eines Stoffes zu klassifizieren und daher auch viele verschiedene Messverfahren und Härteskalen (z. B. Vickershärte, Brünellhärte usw.) meist abhängig von den verwendeten Prüfkörpern. Wir wollen eine einfach zu vergleichende und leicht verständliche Härteskala verwenden -die Härteskala nach Mohs. Die Härte eines Stoffes wird hier in ihrer Urform in zehn ganzen Schritten angegeben^{iv} (siehe Tabelle 2.1). Diamant, das härteste Material, besitzt eine Mohshärte von zehn, während das weichste Material auf der Skala, Talk, mit eins angegeben wird. Die Skala wurde durch eine feinere Abstufung erweitert und Dezimalangaben zugelassen, um auch Metalle und weitere kristalline Materialien einzuordnen (siehe Tabelle 2.1).

^{iv}Es gilt, ein Material A ist härter wie ein Material B, wenn A B ritzt, B jedoch nicht A.

| Härte | Material | chem. Zusa. | Härte | Material | chem. Zusa. |
|-----------|----------------|---|---------|------------|---|
| 10 | Diamant | C | 5 | Apatit | Ca ₅ (PO ₄) ₃ F |
| 9.2 | Siliziumcarbid | SiC ²¹⁹ | 4.5 | Eisen | Fe |
| 9 | Saphir/Korund | Al ₂ O ₃ ²²⁰ | 4 | Flussspat | CaF ₂ |
| 8.5 - 9.5 | Wolframcarbid | WC ²²¹ | 3.5 | Platin | Pt |
| 8 | Topas | Al ₂ SiO ₄ F ₂ | 3 | Calcit | CaCO ₃ |
| 7.5 | Wolfram | W | 2 - 2.5 | Halogenide | NaCl, KBr, ²²² KCl |
| 7 | Quarz | SiO ₂ | 2 | Gips | CaSO ₄ × 2H ₂ O |
| 6.5 | Silizium | Si | 1 - 2 | HOPG | C |
| 6.5 | Iridium | Ir | | | |
| 6 | Ortoklas | KAlSi ₃ O ₈ | 1 | Talk | Mg ₃ (OH) ₂ Si ₄ O ₁₀ |

Tabelle 2.1: Erweiterte und angepasste Härteskala nach Mohs (siehe auch Ref. 201).

Die ursprüngliche Skala ist ganzzahlig in 10er Schritte unterteilt. Durch die Härte lassen sich Kristalle für die Spitzenherstellung klassifizieren. Saphir zeichnet sich durch eine hohe Härte und geringe Dichte als effektives Spitzenmaterial aus.

Es soll nun zuerst auf die Eigenschaften der metallischen Spitzen und deren Herstellung eingegangen werden. Anschließend werden wir die Spitzenmaterialien Silizium und Saphir beschreiben und auf deren Herstellung und Eigenschaften eingehen.

2.2.1 Metallische Spitzen: Wolfram und Platiniridium

Das Rohmaterial für die Herstellung von Wolfram^v- und Platiniridium^{vi}- Spitzen sind hochreine Drähte. Die Mohshärte von reinem Wolfram wird mit 7.5 und von Platiniridium mit ca. 4 angegeben. Je nach Zusammensetzung der Legierung kann die Mohshärte zwischen 3.5 für reines Platin und 6.5 für reines Iridium variieren. Beide Spitzenmaterialien Wolfram und Platiniridium besitzen vergleichbare Dichten ($\rho_{\text{PtIr}} = 21.56 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{W}} = 19.3 \text{ g/cm}^3$). Im Gegensatz zu Platiniridi-

^vWolfram: 99.98% mit Durchmesser 0.125 mm, Katalog No. W557516, Advent Research Materials Ltd. Eynsham, Oxford, England OX29 4JA, www.advent-rm.com.

^{vi}Platiniridium (Pt90/Ir10 wt%): 99.9% mit Durchmesser 0.125 mm, Katalog No. LS422829/PT025130/4, Goodfellow Cambridge Limited, Huntingdon PE296WR England.

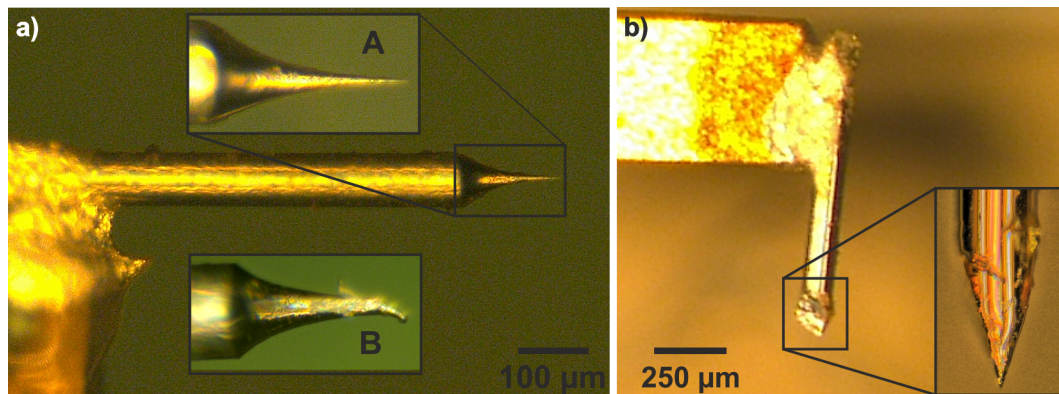


Abbildung 2.4: Metallische Spitzen an qPlus-Sensor. a) mit KOH Lösung geätzte Wolfram-Spitze. Durch das Ätzverfahren (Oberflächenspannung der Ätzlösung) resultiert eine lange schwere Spitze. Durch ihre schlanke lange Form, zu sehen im Inset A, sind sie nur effizient auf weichen Proben, z. B. Ionenkristallen. Es treten bei Kollisionen leicht Verformungen auf, siehe Inset B. b) geschnittene Platiniridium-Spitze. Der Ausschnitt zeigt eine seitliche Aufnahme der Spitze. Die gesamte Form ist wesentlich kompakter und weniger leicht zu verformen. Spitzen dieser Art sind effektiv auf graphitartigen Oberflächen (vgl. Kap. 5). Beide Herstellungsmethoden liefern scharfe Spitzen, wie die Vergrößerungen der Spitzen zeigen.

um lässt sich das spröde Wolfram nicht durch Schneiden zu einer Spitze formen. Durch elektrochemische Ätzverfahren kann sowohl Wolfram, als auch PtIr bearbeitet werden. Die Metallspitzen werden direkt am Federbalken geätzt. Dadurch müssen die Spitzen eine gewisse Länge aufweisen, da die Oberflächenspannung sonst die Ätzlösung an den Balken zieht.²²³ Für die Anwendung in Flüssigkeiten wäre diese Länge kein Hindernis, die hohe Masse ist es jedoch. Aus der minimalen Länge, die bei geätzten Spitzen etwa bei $500\ \mu\text{m}$ liegt, ergeben sich durch die hohe Masse starke Einbußen in der Eigenfrequenz des Sensors²²⁴ (für Wolfram bis zu 55% von $f_0^{\text{bare}} = 32768\ \text{Hz}$). Für Wolfram und PtIr könnten die Spitzenmasse durch Vorätzen der Wirtsdrähte zwar reduziert werden, jedoch führt dies zu einer erheblichen Oxidschicht, hohen Rauigkeit der Spitzenoberfläche und Kontaminationen durch sich bildende Salze in den Nanoporen der Metalle.

Durch die Mindestlänge für die elektrochemischen Ätzprozess resultieren also lange schwere Spitzen. Scharfe Spitzen, wie in Abb. 2.4 a) werden vor allem mit Wolfram erreicht. Wolfram-Spitzen werden mit einer 2-3 molare Kaliumhydroxid-Lösung (KOH) unter Wechselspannung hergestellt.²¹⁸ Für diese Spitzen wurden in den letzten Jahren die Ätzprozesse und die Ätzelektronik in unserer Arbeits-

gruppe stetig verbessert. Für eine detaillierte Beschreibung der Vorgehensweise und des Ätzaufbaus siehe Ref. [218]. Weitere Prozeduren zur Herstellung von Wolfram-Spitzen können in verschiedenen Publikationen gefunden werden (vgl. Ref. [225, 226]). Elektrochemisch hergestellte Wolfram-Spitzen haben einen Spitzenradius bis zu 10 nm mit einer isolierenden Schicht, deren Dicke von 5 bis 10 nm reicht. Diese besteht aus WO_3 und KOH-Resten.^{225, 226} Die hohe Spitzenschärfe von geätzten Wolfram-Spitzen (vgl. Abb. 2.4 a) und Inset A) würde für ihre Verwendung auch an Luft und in Flüssigkeiten sprechen. Sie sind jedoch durch ihre langgezogene makroskopische Form bei Kontakt mit der Probe leicht verformbar (vgl. Abb. 2.4 a) Inset B). Die höhere Härte von Wolfram gegenüber PtIr kann durch die weitläufige Verjüngung der makroskopische Spitze, dargestellt in der Vergrößerung in Abb. 2.4 a), nicht zum Tragen kommen. Die Härte des Materials ist nur in einer Mikrospitze gegeben, die einen geringeren Abrieb beim Scannen erfährt, schützt aber nicht die makroskopische Spitze vor Verformung. Dies kann bei Kollisionen mit der Probe oder den nun gängigen Spitzenpräparationsmethoden an Luft, dem Penetrieren der Oberfläche bei Ionenkristallen, zu hohen Ausfallquoten (siehe Abb. 2.4 a) Inset B) führen. Dieses Problem wurde im Allgemeinen mit geätzten Spitzen verschiedener Materialien gefunden.

Wolfram und andere geätzte Spitzen eignet sich an Luft zur hochauflösenden Abbildung von weichen Probensystemen, wie KBr^{14} oder Moleküllagen (vgl. Kap. 4 und Kap. 6).

Im Gegensatz zu spröden Materialien kann PtIr geschnitten werden. Geschnittene PtIr-Spitzen wurden aus zwei Gründen den geätzten vorgezogen. Erstens: Veröffentlichungen zu elektrochemischen Ätzverfahren für PtIr-Spitzen berichten nur relativ stumpfe und raue Spitzen im Vergleich zu Wolfram-Spitzen. Die präparierten PtIr-Spitzen besitzen je nach Ätzverfahren Durchmesser von ca. 50 nm.²²⁷ Zweitens: werden die Spitzen durch das Ätzen oxidiert und kontaminiert, wodurch nicht sichergestellt werden kann, welche Spezies sich an der Spitze befindet und welche Salze durch das Ätzverfahren auf der Spitze zurück bleiben. Dies führt zu weiteren Problemen bei der Interpretation der Wechselwirkung (vgl. Kap. 1.2) zwischen Spitze und Probe.

Während im UHV Kontaminationen auf Spitzen durch Feldemission oder Sputtern von leitfähigen Materialien entfernt werden können, um mit bestimmten

Atomen besetzten Spitzen zu erhalten,^{218,223,228} ist dies an Luft nicht möglich. Eine Möglichkeit zusätzliche Kontaminationen einzugrenzen ist daher das Schneiden der Wirtsdrähte bei Metallspitzen oder die Spaltung von Kristallen für beliebige kristalline Spitzen (siehe Kap. 2.2.2). Während Wolfram zu spröde ist, können PtIr-Spitzen durch das Schneiden mit einem Skalpell oder mit einer Schneidepinzette scharf hergestellt werden (siehe Abb. 2.4 b)). Im Gegensatz zu Wolfram, das durch die Herstellung mittels elektrochemischen Ätzens eine isolierende Schicht trägt, sind die PtIr-Spitzen auch für die STM oder kombinierte STM/AFM Messungen²²⁷ ohne weitere Behandlung einsetzbar. Außerdem bildet Platiniridium an Luft keine isolierende Oxidschicht, wie andere Metalle. Mit geschnittenen PtIr-Spitzen kann auch der Verlust in der Eigenfrequenz im Vergleich zu Wolfram zu einem gewissen Maß kompensiert werden. Die Resonanzfrequenz bleibt durch die geringere Gesamtmasse (durch geringes Volumen, da kein Ätzvorgang nötig ist) bei reproduzierbaren Werten über 23 kHz, was einem Verlust von etwa 30% zu f_0^{bare} entspricht. Im Laufe dieser Arbeit entstand eine Technik zum Vorbereiten des Platiniridium-Drahtes, um die Spitzen leichter zu machen, ohne die zu präparierende Spitze durch Ätzen zu kontaminieren. Als effektiv stellte sich das Walzen des weichen PtIr Ausgangsmaterials mit einem Wolframcarbid-Zylinders heraus. Wolframcarbid bildet durch seine hohe Härte keinen Abrieb auf PtIr (siehe Tab. 2.1). Die Spitzen werden mit einem Skalpell oder einer Schneidepinzette aus den verjüngten Drähten (wie dünne Platten) gewonnen. Während bei unbehandeltem Draht Verluste in der Resonanzfrequenz nahe denen der gängigen Wolfram Spitzen liegen, sind sie nach der Behandlung im Bereich schwerer kristalliner Spitzen (siehe Kap. 2.2.2). Durch diese Methode erhalten wir leichtere Metallspitzen für die AFM, es tritt nur eine Verringerung der Resonanzfrequenz um ca. 4 - 8 kHz, d. h. ein Verlust von 12 - 25%, zu f_0^{bare} auf.

Abschließend wollen wir zusammenfassen, dass der Spitzenapex für beide Spitzenarten durch gezielte Oberflächenstöße nur auf weichen Ionenkristallen formbar ist.¹⁴ Im Allgemeinen sollten Berührungen der Oberfläche mit metallischen Spitzen möglichst vermieden werden, d. h. eine Modifikation des Spitzenapex ist mit derartigem Spitzenmaterial nicht ratsam. Es zeigte sich in den Experimenten, dass eine Metallspitze direkt ausgetauscht werden sollte, wenn sie nach der Herstellung keine atomare Auflösung zeigt.

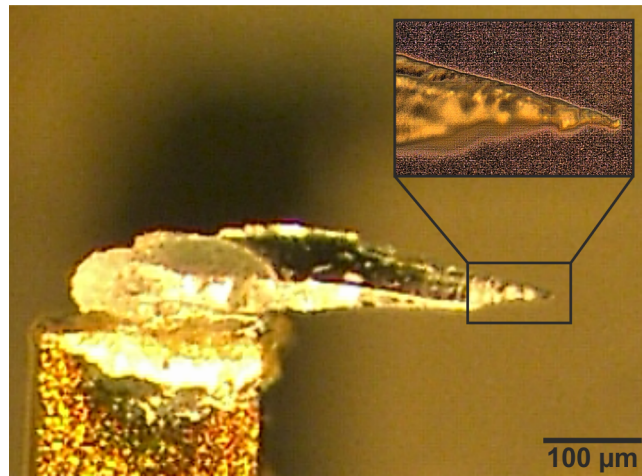


Abbildung 2.5: Saphir-Spitze an einem qPlus-Sensor, hergestellt durch Spalten eines Saphir-Kristalles. Diese Spitzenart wurde auf beliebigen Materialien mit Erfolg angewendet. Sie bieten eine hohe Härte von 9 auf der Mohsskala, gepaart mit einer geringen Dichte, Säureresistenz und chemischer Reaktionsträgheit. Saphir ist unlöslich in gängigen Lösungsmitteln. Durch das Verwenden von beliebig geformten Saphir-Splintern existiert keine Beschränkung der Messumgebung.

Durch das höhere Rauschen im Kraftgradienten, den Herstellungsaufwand im Bezug auf das Ätzverfahren, das zu Spitzenkontaminationen führt und die leichte Verformbarkeit ist Wolfram das ungeeignere metallische Spitzenmaterial und nicht ideal zur Anwendung an Luft. Durch den geringeren Verlust in der Resonanzfrequenz, kurze Produktionsdauer und geringe Oxidation sind PtIr-Spitzen die bessere Alternative unter den metallischen Spitzen. Außerdem bilden sie die Grundlage für zukünftige kombinierte STM/AFM-Experimente an Luft.

Weitaus geringere Einbußen in der Resonanzfrequenz (meist unter 1 kHz verglichen mit f_0^{bare}), robuste und stabile Spitzen, sowie eine gute Präparationsmöglichkeit und die Wahl zwischen hydrophilen und hydrophoben Spitzen ermöglichen uns Saphir- und Silizium-Spitzen, auf welche wir im Folgenden eingehen.

2.2.2 Nichtmetall Spitzen: Saphir und Silizium

Die Herstellung der kristallinen Spitzen erfolgt durch das Zertrümmern von industriell hergestellten Saphir- und Silizium-Kristallen. Der Vorteil ist die Verfügbarkeit großer, beliebig geformter Kristalle und deren leichte Bearbeitbarkeit. Durch das Brechen von Saphirzylindern oder Siliziumplatten erhält man meist

scharfe und auch lange Spitzen (siehe Abbildung 2.5 und 2.6).

Saphir-Spitzen Saphir hat einige sehr interessante Eigenschaften. Zu diesen zählen eine hohe Härte, chemische Inertheit, Säurebeständigkeit bzw. Unlöslichkeit^{vii} und seine Hydrophobizität.²²⁰ Außerdem kann es mit Fremdatomen dotiert werden. Der Einsatz für kombinierte STM/AFM könnte somit in Zukunft realisiert werden.

Saphir-Spitzen können mit der nötigen Länge hergestellt werden, um die Probenoberfläche auch durch einen dicken Flüssigkeitsfilm zu erreichen,²⁰¹ ohne dass der Federbalken den Flüssigkeitsfilm berührt, d. h. sie wären auch für Messungen in Flüssigkeiten geeignet. Durch die hohe Härte, die nach der Mohsskala bei 9 liegt,²²⁰ sind Saphir-Spitzen sehr robust und widerstandsfähig. Sie eignen sich daher auch zur Kraftlithographie auf harten Oberflächen, ohne merklich an Auflösung zu verlieren.²⁰¹ Saphir ist nicht nur viel härter als PtIr und Wolfram, sondern besitzt auch eine fünffach geringere Dichte (Dichte: $\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 3.97 - 3.99 \text{ g/cm}^3$). Durch das Ersetzen der Standard Wolfram-Spitzen oder PtIr-Spitzen durch Saphir, belastet bei vergleichbarer Länge und Volumen der Spitzen eine fünfmal geringere Masse den Federbalken. Durch die Verringerung der Spitzenmasse bleibt das Verhältnis $\frac{k}{f_0}$ gering, die Eigenfrequenzen liegen je nach Länge der Spitze zwischen 25 – 32 kHz. Somit liegt die Reduktion der Resonanzfrequenz zwischen 2 – 23 % im Vergleich zu f_0^{bare} , wobei in Luft hauptsächlich die sehr leichten Spitzen mit einer Reduktion von 2 – 10 % gegenüber f_0^{bare} Anwendung finden. Die Verwendung von Spitzen aus Saphir bieten daher einen Optimierungspunkt, sowohl für Messungen in Flüssigkeiten, als auch an Luft^{viii}. Auch Silizium-Spitzen ermöglichen eine geringe Masse der Spitze zum Erhalt einer hohen Eigenfrequenz.

^{vii}Unlöslich auch bei Temperaturen von 400 K in gängigen Lösungsmitteln, Puffer- und Ätzlösungen,²²⁰ z. B. HNO_3 (1:1), KOH (70%), H_2SO_4 (1:9), HCl (1:1) und HF (1:1)

^{viii} Es soll noch angemerkt werden, dass die Säureunlöslichkeit, kombiniert mit der atomaren Auflösung eine breite Anwendbarkeit für zusätzliche Experimente bietet. Unter anderem werden durch Kombination dieses Spitzenmaterials und der in dieser Arbeit entwickelten Methoden die Untersuchung von Ätzprozessen auf Oberflächen mit atomarer Auflösung möglich.

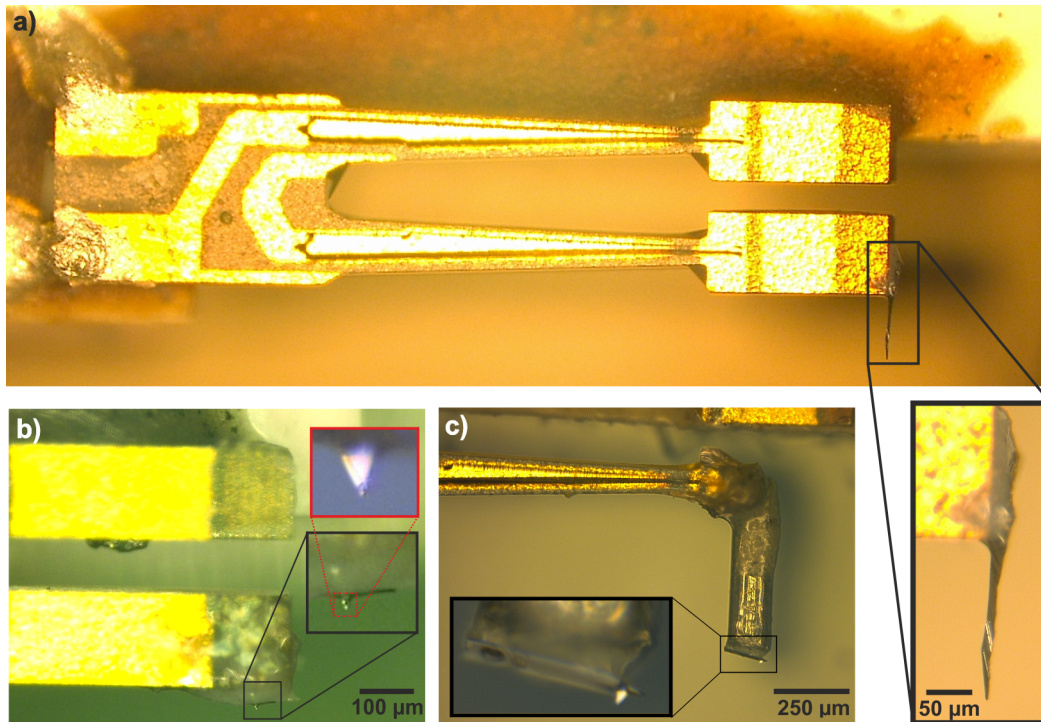


Abbildung 2.6: Silizium basierende Spitzen. a) Bulk Silizium-Spitze an qPlus-Sensor hergestellt durch Spalten eines Siliziumwavers. Dieser Spitzentyp ist geeignet für jede Umgebung. b), c) Anwendung mikrofabrizierter kommerzieller Silizium Cantilever. b) Silizium Cantilever direkt auf Balken. c) Zur Sicherstellung, dass die mikrofabrizierte Spitze die Probe erreicht oder in Flüssigkeit verwendet werden kann, wird eine Verlängerung (Extension) nötig. Hier realisiert durch einen Eisendraht mit einem Durchmesser von $125 \mu\text{m}$. Auf das leicht angeschrägte Ende des Drahtes wird der Silizium Cantilever mit Kleber befestigt.

Silizium-Spitzen

Vorab muss erwähnt werden, dass zwar Silizium das Wirtsmaterial mit einer Dichte von $\rho_{\text{Si}} = 2.34 \text{ g/cm}^3$ und Härte von 6.5 nach der Mohsskala ist, durch seine Reaktivität jedoch an Luft in oxidierte Form vorliegt²²⁹. Wir scannen daher eigentlich mit Siliziumoxid. Siliziumoxid, das die vorderste Schicht auf der Spitze bildet, besitzt eine nur gering abweichende Dichte $\rho_{\text{SiO}_2} = 2.19 - 2.66 \text{ g/cm}^3$ von Silizium und eine Mohshärte von 7, welche mit Wolfram vergleichbar ist.²²⁹

Silizium Cantilever, wie in Abb. 2.1 a) kommen in kommerziellen Systemen am häufigsten zum Einsatz. Wie die gespaltenen Silizium-Spitzen können auch sie als Spitzen am qPlus-Sensor dienen (siehe Abb. 2.6 b) und c)).²⁰ Mikrofabrizierte Cantilever aus Silizium sind mit wohldefinierten Spitzen versehen, welche mit

verschiedenen Beschichtungen erworben werden können. Somit bietet sich die Möglichkeit standardisierte Spitzen auch am qPlus-Sensor zu verwenden.⁹ Die kommerziellen Spitzen werden durch Ätzung in ihre charakteristische pyramidale Spitzenform gebracht. Die verwendeten Cantilever^{ix} besitzen einen Spitzenradius von $R < 10$ nm, die Spitzenlänge beträgt 14 - 16 μm .²¹⁰ Wegen ihrer geringen Spitzenlänge und der Schwierigkeit sie zu platzieren müssen oft Extensions verwendet werden, welche die Resonanzfrequenz beeinträchtigen (ca. 25 kHz) und deshalb nur eine bedingte Alternative zu gespaltenen Silizium-Spitzen bieten (siehe Abbildung 2.6 b) und c)). Der Aufbau eines derartigen Sensors mit Extension ist in Abbildung 2.6 c) gezeigt. Die Verlängerung gewährleistet unter anderem, dass mit der Mikrospitze und nicht mit einem Teil des Federbalkens oder Kleberesten gemessen wird.²⁰¹ Außerdem sind sie in dieser Form auch für die Messungen in Flüssigkeiten anwendbar. Der verwendete Eisendraht mit einem Durchmesser von 125 μm ist mit einer Schräge versehen. Diese erhöht die Kontaktfläche und erleichtert somit das Platzieren des Cantilevers. Sensoren in derartiger Bauart wurden für Messungen auf Graphen (siehe Kap. 5) verwendet.²⁰ Auch die mikrofabrizierten Spitzen sind an Luft oxidiert und ihre Anwendung wird auf nicht-interkaliertem Graphen auf Siliziumcarbid (SiC) gezeigt.

Durch die geringe Mohshärte von 6.5 - 7 sind Silizium-Spitzen nicht so beständig wie Saphir, d. h. bei Kollisionen mit Stufen werden sie schneller beschädigt. Die geringere Härte wiederum ermöglicht es durch Oberflächenkollisionen die mikroskopische Spitze auf härteren und inerten Materialien (z. B. SiC bedeckt mit Graphen) zu bearbeiten.¹⁵ Mit dem Brechen des vorherigen Spitzenapex erhalten wir durch die fortwährende Oxidation an Luft eine stetig erneuerbare Siliziumoxid-Spitze. Durch das Modifizieren des Spitzenapex können Silizium-Spitzen leichter als jedes andere bisher getestete Material zur atomaren Auflösung von HOPG und Graphen verwendet werden (vgl. Kap. 5).¹⁵

Silizium ist spröder als Saphir und bricht meist in kürzere Splitter. Mit gebrochenen Silizium-Spitzen, wie in Abb. 2.6 a) bleiben die ursprünglichen Eigenfrequenzen f_0^{bare} der Sensoren nahezu erhalten und liegen im Bereich zwischen 31 - 32.5 kHz. Die Verminderung durch die Spitze liegt somit nur bei etwa 1 - 5% vom Wert ohne Spitze. Dies führt zu einem erheblichen Vorteil gegenüber den

^{ix}Sicona, APPNANO, Santa Clara, USA

metallischen Spitzen und auch den mit Extensions versehenen qPlus-Sensoren. Die Silizium-Spitzen führten, wie wir in den experimentellen Kapiteln noch sehen werden, zu sehr guten Auflösungen auf hoch orientierten pyrolytischem Graphit (HOPG) und interkaliertem Graphen. Da Silizium im Vergleich zu Saphir hydrophil (Kontaktwinkel von 10%) ist, können atomar aufgelöste Messungen und Abstandsspektren mit hydrophilen Silizium-Spitzen, denen von hydrophoben Saphir-Spitzen gegenübergestellt werden (siehe Kap. 5).

Alle gezeigten Spitzen haben ihre Vor- und Nachteile, die wir auch noch in den Messungen genauer betrachten werden. Spezielle Eigenschaften der Materialien an Luft und die Anwesenheit von Wasser werden bei ihrer Anwendung noch genauer diskutiert. Nach Betrachtung der theoretischen Hintergründe, der Sensoren und den verwendeten Spitzenmaterialien sollen nun die verwendeten Mikroskope und Neuerungen im nächsten Abschnitt betrachtet werden.

3 Messaufbau und Erweiterungen der Systeme an Luft

Im Verlauf dieser Arbeit wurden drei Mikroskopeⁱ beruhend auf dem Design der Park Scientific Instrument Mikroskopköpfe (siehe Abb. 3.1) mit einer doppelten Schwingungskopplung (siehe Abb. 3.1 a) I) modifiziert.²³⁰ Alle drei Messplätze sind der atomaren Auflösung an Luft fähig. Im Folgenden soll nur das Mikroskop Ambient 1 zur Veranschaulichung beschrieben werden und zusätzliche Erweiterungen der Mikroskope Ambient 2 und Ambient 3 dargelegt werden. Jeder der Aufbauten kann zur Messung in dünnen Flüssigkeitsfilmen und an Luft verwendet werden.

Abbildung 3.1 zeigt ein Mikroskop nach dem Schema der Park Scientific Instrument Mikroskopköpfe mit einer doppelten Schwingungskopplung. Diese wird realisiert durch zwei unabhängig schwingende Dämpfungsstufen (vgl. Abb. 3.1 a)) II und III).²³⁰ Zwischen den Dämpfungsstufen und dem Gehäuse existierten Wirbelstrombremsen. Die beiden Dämpfungsstufen und das Gehäuse sind über ein Federsystem verbunden sind (Abb. 3.1 a) I).²³⁰ Das eigentliche Mikroskop, d. h. die eigentliche Scanneinheit, befindet sich auf der inneren Dämpfungsstufe (Abb. 3.1 a) III).²³⁰ Sie besteht aus einem Schlitten, der mit einer Gabel zur Aufnahme von Probenhaltern (siehe Abb. 3.1 a) IV) versehen ist, und dem Scanner (Abb. 3.1 a) V). Die Probenhalterung mit Gabel ist Standard in den UHV Köpfen, die an unserem Lehrstuhl verwendet werden (siehe auch Vergrößerung Abb. 3.1 b)).

Im Wesentlichen besteht der Scanner (Abb. 3.1 a) V) aus einer Aluminium-Einhausung, in der sich ein Röhrenpiezo befindet. Dem Röhrenpiezo ist ein Macorstück (Abb. 3.1 a) VI) eingepasst. Der Werkstoff Macor ist ein leicht zu be-

ⁱAmbient 1, 2 und 3

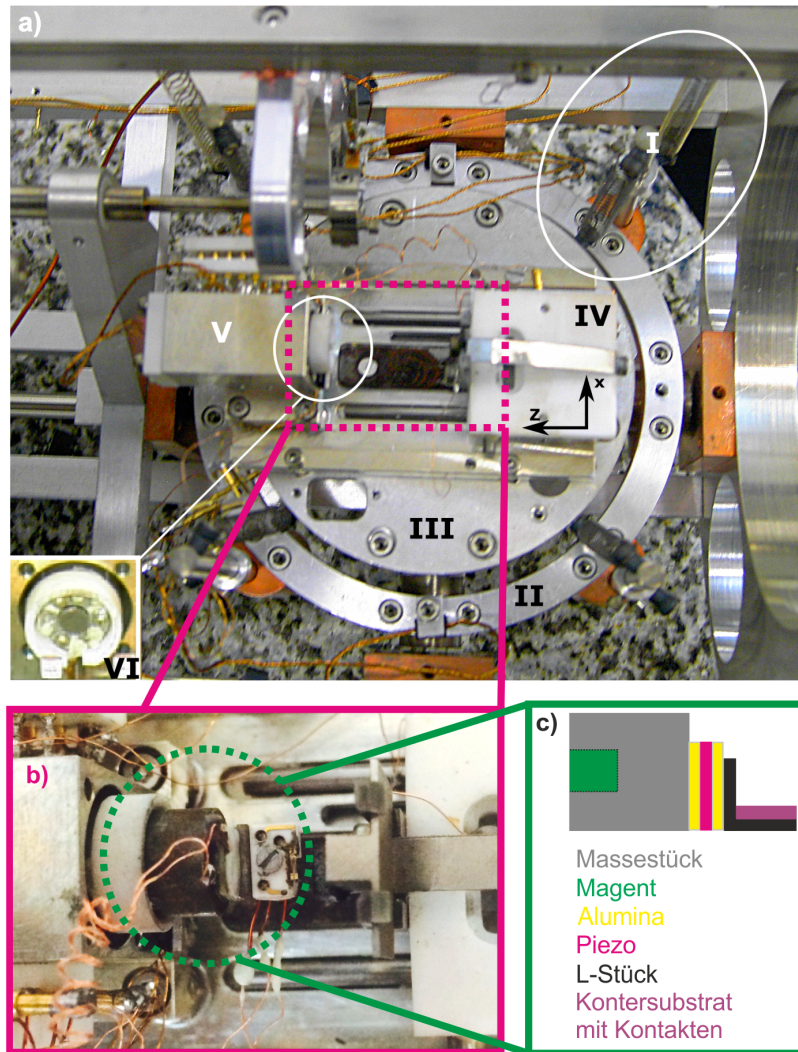


Abbildung 3.1: Park Scientific Instruments Mikroskopkopf und Modifikationen a) Park Scientific Instrument Mikroskopkopf mit doppelter Schwingungsentkopplung I. Die beiden Federn verbinden den Rahmen mit den Stufen II, III, wobei auf der inneren Schwingungsentkoppelten Grundplatte III die Scanneinheit sitzt. Ein Bestandteil ist der Probenschlitten IV zur Grobannäherung durch Scherpiezos, basierend auf dem Massenträgheits-Prinzip. Auf diesem befindet sich eine Gabel zur Probenhalteraufnahme (siehe Vergrößerung b)). Als zweiter Bestandteil ist der Scanner V zu sehen, der im Wesentlichen aus einem Metallgehäuse mit integriertem Röhrenpiezo besteht, dieser ist auf einer Seite fest justiert. Auf der Gegenseite ist dieser frei beweglich und beinhaltet ein Macorstück VI mit eingepassten Magneten und drei Goldkontakten. b) Shakersystem und Sensorhalter für Ambient 1. Der Sensorhalter/Shaker beinhaltet direkt die Anregung und wird einfach dem Macorstücks VI eingepasst. Ebenfalls zu sehen der Probenhalter. c) Prinzipskizze Shakersystem.

arbeitendes Glaskeramik des Herstellers Corning Incorporated. Im Macorstück befinden sich drei Goldkontakte, sowie ein Magnet (Abb. 3.1 a) VI). Der Magnet dient allgemein (auch in den Systemen Ambient 2 und 3) zur Ankopplung des Standard Sensorhalters nach Abb. 3.2. Durch das zusätzliche Einlassen von Magneten in die Sensorhalter (vgl. Abb 3.1 c)) kann eine verbesserte Ankopplung erreicht werden. Die Kontakte im Macor (vgl. Abb 3.1 a) VI) schaffen mit den Kontakten an der Sensorhalter Rückseite (vgl. Abb 3.2) eine leitfähige Verbindung. So werden die Signale (STM, AFM 1 und AFM 2), die der Sensor liefern kann (vgl. Kap. 2.1), abgegriffen und an die Vorverstärker übergeben.

Kurze Kabelwege minimieren die Kapazität am Eingang des Operationsverstärkers, die das elektrische Rauschen und den Signalverlust durch die Dämpfung bestimmt.²⁰⁷ Der Verstärker erhält beide AFM-Signale, die durch die Gabel generiert werden (siehe Kap. 1). Der verwendete Verstärker ist der OPA657ⁱⁱ nach Beschaltung aus Abb. 1.7.

Die Technik des Sensorhalters nach Abb. 3.2 in Kombination mit den Kontakten im Macor (Abb. 3.1 a) VI) wurden als nicht ideal identifiziert, da sie zusätzliches Rauschen und Instabilität einträgt.^{201,207}

Am Mikroskop Ambient 1 wurde die Anzahl an instabilen Kontakten und die Signalwege durch einen Halter mit integrierter Anregung (Shaker vgl. Abb. 3.1 b) und c)) weiter reduziert (siehe Abb. 3.1 b)). Dieser Aufbau stellte sich sowohl als stabiler in den Güten Q der Sensoren, als auch weniger fehleranfällig im Vergleich zu Aufbauten mit Standardhaltern heraus. Die Güte ist bei Standardhaltern vom Platzieren des Halters am Scanner abhängig. Im Falle des Standard-UHV-Sensorhalter gelangen die Signale über die Kontakte des Macorstück (siehe Abb 3.1 a) VI) zum Scanner und anschließend zum Verstärker. Im Falle Abb 3.1 b werden die Signale direkt, ohne zusätzliche instabile Verbindungen, über Kabel in den Verstärker gespeist. Der Schlitten (siehe Abb. 3.1 a) IV) erfüllt die Aufgabe der Grobannäherung zwischen Sensor (am Scanner) und Probe, außerdem übernimmt er das Verfahren in x -Richtung. Der Schlitten kann in dieser Art von Mikroskop senkrecht zur Probe (z -Richtung), in x -Richtung, jedoch nicht in y -Richtung verfahren werden.

Die Feinannäherung der Spitze an die Oberflächen geschieht durch den Röhren-

ⁱⁱOPA657, Texas Instruments, Dallas, Texas, USA

piezo. Auch die Anregung des Sensors geschieht im Allgemeinen in baugleichen Mikroskopen an unserem Lehrstuhl mittels Röhrenpiezo. Wie bereits in Kap. 1.5 angesprochen, muss der Sensor, um FM-AFM betreiben zu können, durch einen Aktuator resonant in Schwingung versetzt werden. Durch interne Dissipation, Wechselwirkung mit der Umgebung oder auch inelastische Wechselwirkung zwischen Spitze und Kondensat-, bzw. Wasser- oder Molekülfilm, sowie der Oberfläche, verliert der Federbalken Energie (vgl. Kap. 1.5). Daher muss dem Federbalken Energie aus einer externen Quelle zugeführt werden. Diese trägt den genannten Verlusten Rechnung, um die Amplitude der Schwingung konstant zu halten. Die benötigte Energie zur Aufrechterhaltung der Schwingung mit konstanter Amplitude kann im Anregungskanal (auch Dämpfung oder Excitation-Kanal $A_{exc} = S_{pi}V_{exc}$) aufgezeichnet und ausgewertet werden. Der Anregungskanal liefert zusätzliche Erkenntnisse und Einblicke in physikalischen Eigenschaften der Schwingung nahe der Probenoberfläche.¹⁴ Dies werden wir bei der Optimierung der atomaren Auflösung in Kapitel 4.1 noch genau betrachten und nutzen.

Im Falle von Ambient 2 und 3, die den Standardsensorhalter verwenden, wird dem Röhrenpiezo das Anregungssignal aufmoduliert. Er erfüllt zwar auch die Aufgabe des Anregens, wird aber vor allem zum Abrastern eines gewählten x - y -Bereiches auf der Probe benötigt. Um die erforderliche Stellgenauigkeit im Pikometerbereich für die x - y - z -Bewegung zu erhalten, müssen möglichst rauschfreie Spannungen an die Elektroden des Röhrenpiezo angelegt werden. Dies bedingt eine Hochspannungsversorgung von hoher Qualität. Realisiert wird dies durch eine Nanonis Elektronikⁱⁱⁱ.

Auch um die Bandbreite an Signalen, die der qPlus-Sensor liefert, verarbeiten zu können, wird eine adäquate Messelektronik benötigt. Die Aufgabe der Regelung und Akquirierung der Signale wird von der Messelektronik OC4^{iv} von Nanonis übernommen. Diese Elektronik und das zugehörige Softwarepaket ermöglichen außer der Frequenzverschiebung und der Topographie auch die Phase, Amplitude, und Anregung simultan abzubilden.

Eine wichtige Eigenschaft der Messelektronik ist ihr großer dynamischer Anre-

ⁱⁱⁱNanonis, Specs Surface Nano Analysis GmbH, Voltastrasse 5, 13355 Berlin, Deutschland

^{iv}OC4 Nanonis Oscillation Controller, Specs Surface Nano Analysis GmbH, Voltastrasse 5, 13355 Berlin, Deutschland

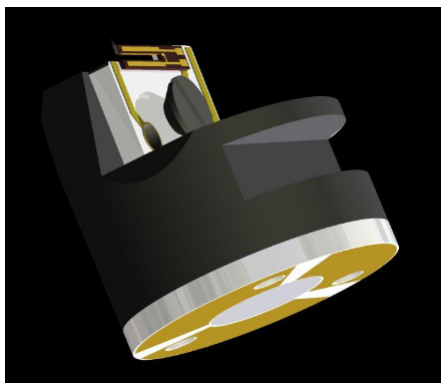


Abbildung 3.2: Standard-UHV-Sensorhalter verwendet in den Mikroskopen Ambient 2 und 3. Der Sensor ist durch das Haltersubstrat kontaktiert. Das Substrat ist leitfähig mit dem Keramik-Plättchen an der Rückseite verbunden, wodurch die Sensorsignale abgreifbar sind. Die drei möglichen Signale die von den Substraten abgegriffen werden können, entsprechen zwei AFM-Kanäle und einem STM-Signal. Im Falle des Standard-UHV-Sensorhalter gelangen die Signale über die Kontakte des Macorstücks (Abb 3.1 a) VI) zum Scanner und anschließend zum Verstärker.

gungsbereich, um auch hohe Dämpfung beim Übertritt an Grenzflächen, wie z. B. von Luft zu Flüssigkeit, zu widerstehen und eine harmonische Schwingung zu garantieren.¹⁴ Dies ist ein entscheidender Faktor für das Erreichen der atomaren Auflösung. Die benötigte Anregung steigt oft um mehrere Größenordnungen im Vergleich der Freien Oszillation an Luft zu der, nahe der Probe in einem dünnen Kondensatfilm (vgl. Kap. 4.1).

Die verwendete Messelektronik ist nicht nur in der Lage der Schwingung Energie zu zu führen, sie kann auch Energie entnehmen.

Es werden für die Anregung des Sensors und somit der Energiezufuhr zur Zeit zwei verschiedene Systeme verwendet. Ambient 1 ist mit einem zusätzlichen Schüttelpiezo-Aufbau (Shaker, siehe Abbildung 3.1) versehen, wodurch die Anregung völlig entkoppelt ist (vgl. Abbildung 3.2 b). In Ambient 2 und 3 wird, wie bereits angemerkt der Röhrenpiezo sowohl für das Anregen des Sensors, als auch für die dreidimensionale Spitzenbewegung verwendet (wie in Standard-UHV Systemen). In diesem Fall wird das Anregungssignal dem Röhrenpiezo aufmoduliert, was bei kurzen Scannerpiezos gut funktioniert. Wird ein langer Röhrenpiezo verwendet, so sollte ein Shaker Verwendung finden, da die Schwingung des Sensors

sonst instabil wird^v.²⁰¹ Durch die Trennung der Anregung werden Probleme in der Stabilität der Schwingung vermieden. Außerdem ist eine stärkere mechanische Kopplung durch eingepasste Magneten gegeben.²⁰¹ Die Kopplung der Standard Sensorhalter wurden durch das Einbetten eines zusätzlichen Magneten für die Anwendung an Luft erhöht.

Ein Problem der bisher verwendeten Mikroskopdesigns, bzw. des Standard Schlittens ist die Beschränkung auf das Verfahren in x -Richtung. Die nutzbare Probenfläche ist somit auf einen schmalen Streifen beschränkt, da die Ausdehnung des Scannbereichs in der y -Richtung nur der Reichweite der Röhrenpiezos entspricht. Ambient 1 bietet durch den langen Scannerpiezo das Maximum des Scannbereichs von $16\ \mu\text{m} \times 16\ \mu\text{m}$ und damit einen $16\ \mu\text{m}$ hohen Streifen entlang der x -Richtung. Projekte, wie Messungen auf exfolierten Graphen-Flocken und Nanoröhren aus Kohlenstoff, war daher nicht möglich.

Um das Verfahren in y -Richtung zu ermöglichen, wurde im Mikroskop Ambient 2 die Probenaufnahme modifiziert (siehe Abb. 3.3). Die neue Probenaufnahme besteht aus einem schweren Edelstahlblock. Der Block ermöglicht durch seine Masse das Verwenden eines optional zusteckbaren y -Motors. Dieser Motor wurde auf der Grundlage des Probenhalters (vgl. Abb. 3.3 a) A) entwickelt^{vi}. Durch Magneten wird der aktive Teil B, Motorfront mit Piezoplaten und Wolframcarbid-Stäben, an Teil A, einen modifizierten Probenhalter mit Wolframcarbid-Führungsschienen, gehalten (siehe Abb.3.3 a) B). Die Probenhalterung wird in dieser Konfiguration ebenfalls durch einen Magneten realisiert. Durch Modifizierung dieses Motors wäre auch eine Verwendung in allen Mikroskopen mit Standardprobenhalterung möglich. Durch die Anwendung dieser Zusatzmotoren wurde eine größere Probenfläche zugänglich. Der Motor bietet eine y -Fahrstrecke von 5 mm. Dies entspricht der maximal Größe von gängigen Proben für die AFM.

Nach Erläuterungen der theoretischen Grundlagen, der Sensoren Spitzenmaterialien und der Mikroskope soll die Anwendung des gesammelten Wissens erfolgen. Zuerst werden wir uns mit der Messung auf ionischen Kristallen, wie KBr und Calcit und der Optimierung der atomaren Auflösung an Luft befassen.

^vFür eine detaillierte Behandlung dieses Phänomens siehe Ref. [201].

^{vi}Probenhalter dieser Bauart werden von den führenden Herstellern kommerzieller AFM/STM-Systeme verwendet: Omikron, Createc und SPECS

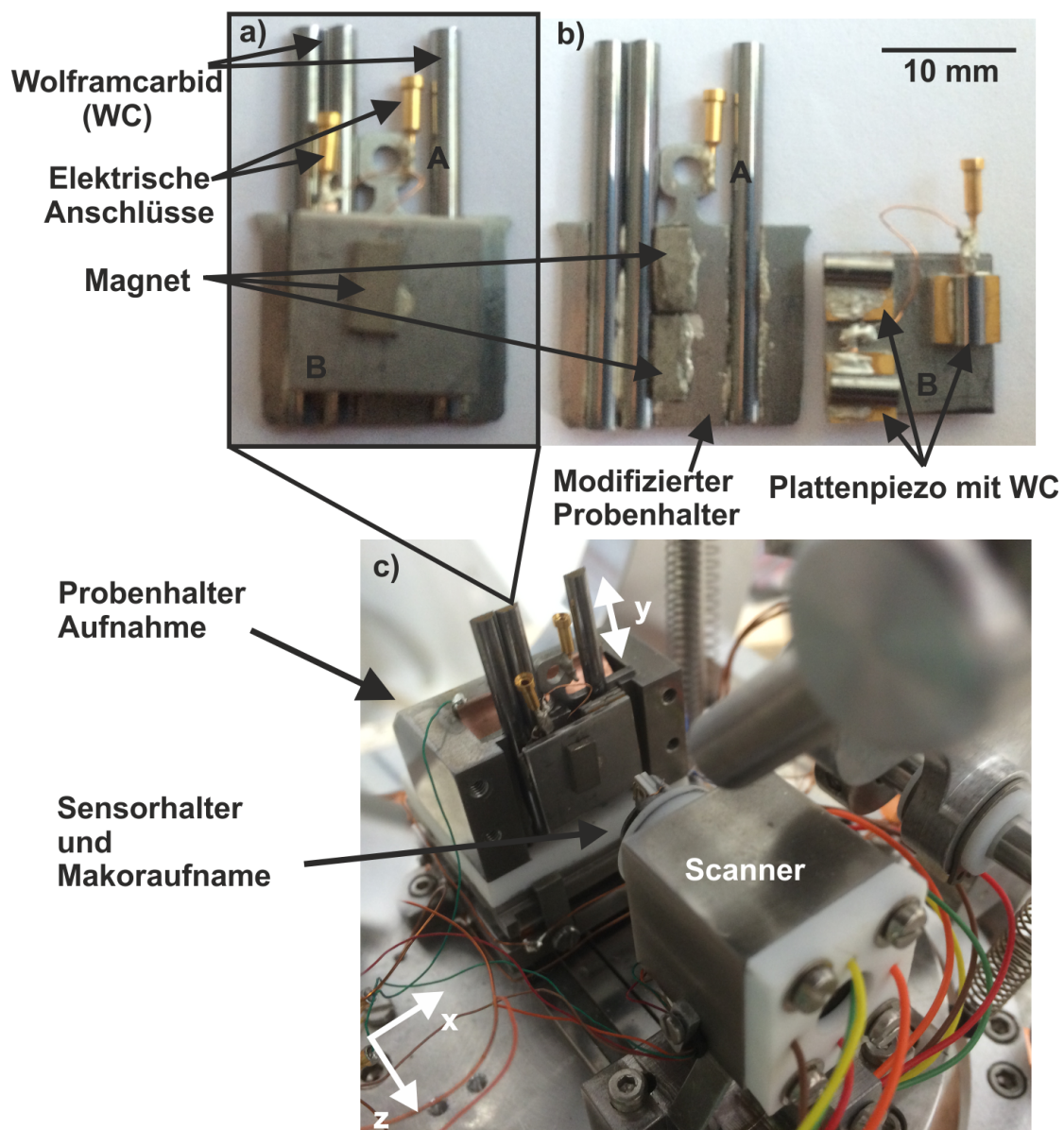


Abbildung 3.3: Optionaler Motor zum Verfahren in y -Richtung für Ambient 2. a) gesamter Motor; A modifizierter Omicron Probenhalter mit Wolframcarbid (WC) Stäben als Führungsschienen zum Verfahren der Motorfront B, Motorfront B mit magnetischer Probenaufnahme. b) Innenleben des y -Motors, das einfache Konzept beruht auf der magnetischen Anziehung zwischen den Magneten auf Teil A zu Teil B. Die WC Stäbchen auf den Plattenpiezos werden durch die Schienen auf Teil A geführt. Der Motor besitzt eigene Zuleitungen, wodurch er separat angesteuert werden kann. c) Innere Stange von Ambient 2 mit Probenaufnahme, in die der y -Motor eingesetzt ist. Scanner, wie bei Ambient 1 aber mit Standard Anregung über Röhrenpiezo.

4 Ionenkristalle an Luft

Schlussfolgerungen, Bilder und Teile des Textes in diesem Kapitel wurden bereits in Physical Review B¹⁴ veröffentlicht und können deshalb identisch seinⁱ.

In diesem Kapitel werden wir uns mit dem Erreichen und der Optimierung der atomaren Auflösung an Luft beschäftigen. Hierzu wird die Theorie der Dämpfungseigenschaften aus Kap. 1.5, in dem der Cantilever in der FM-AFM als gedämpfter harmonischer Oszillator beschrieben wurde, verwendet. Hierbei wird die Dynamik in FM-AFM Messungen an Luft auf der nicht leitfähigen und leicht wasserlöslichen KBr(001)-Oberfläche mit verschiedenen Spitzenmaterialien analysiert. Zuerst wird die Kaliumbromid-Kristallstruktur beschrieben und atomar aufgelöste Oberflächenscans der (001)-Spaltebene mit verschiedenen Spitzenmaterialien und Sensoren gezeigt.

In Teilbereich 4.1.1 wird auf die Wirkung der Umgebungsbedingungen und durch diese, speziell auf Ionenkristallen verursachten Effekte eingegangen. Hierbei stehen die adsorbierten Hydratlagen, die Oberflächenzersetzung und Rekristallisation, sowie die Dämpfung durch strukturiert angeordnete Wassermoleküle und die ungeordnete, flüssige Wasserphase im Mittelpunkt.

In Teilbereich 4.1.2 kann eine klare Verbindung zwischen der Änderung in der Dämpfung und dem Kondensatfilm, bestehend aus der flüssigen Wasserphase und Hydratlagen auf der Oberfläche demonstriert werden.

In Unterkapitel 4.1.3 wird das Messsignal und das Rauschen für eine Spitzen-Proben-Konfiguration in den Hydratlagen analysiert. Durch die Analyse und den Vergleich der einzelnen Beiträge lässt sich das optimierte Signal-zu-Rausch-

ⁱD. S. Wastl, A. J. Weymouth und F. J. Giessibl, „*Optimizing atomic resolution of force microscopy in ambient conditions*“, Physical Review B **87**, 245415 (2013)

Verhältnis (eng. signal to noise ratio, SNR) für die aktuelle Spitzen-Proben-Konfiguration im Experiment bestimmen. Um die Anwendbarkeit der daraus resultierenden Methode zu demonstrieren, wird anschließend ein komplettes Beispiel zur Anwendung der Optimierungsprozedur, wie auch die Amplituden und Frequenzverschiebungsabhängigkeit der Abbildung gezeigt.

In Kap. 4.2 wird mit der, auf KBr entwickelten Methodik der schwerlöslichen ionischen Kristall Calcit(CaCO_3) an Luft untersucht. Hier können mit dem neu eingeführten Spitzenmaterial Saphir, ohne die im Allgemeinen nötige Pufferlösung, atomare Defekte und daher wahre atomare Auflösung gezeigt werden. Es soll nun mit den Messungen auf Kaliumbromid und somit mit dem Erzielen und Optimieren der atomaren Auflösung auf Ionenkristallen begonnen werden.

4.1 Messungen auf Kaliumbromid

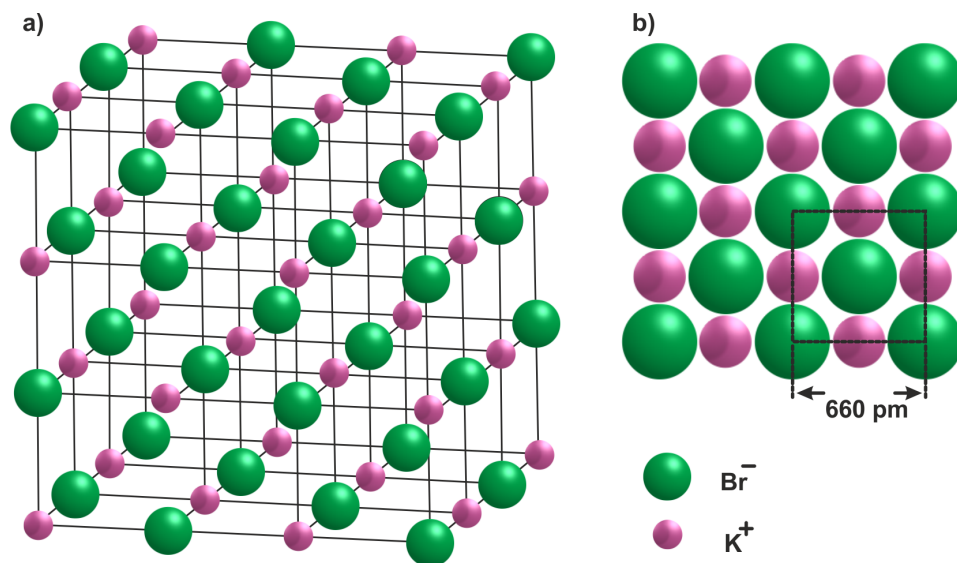


Abbildung 4.1: a) Dreidimensionale Darstellung des Kaliumbromid Kristalles. Kaliumbromid liegt in einer Natriumchloridstruktur vor, welche aus einfach negativ geladenen Bromionen und einfach positiv geladenen Kaliumionen aufgebaut ist. b) KBr(001)-Spaltebene mit einer Gitterkonstante von $a_0 = 660$ pm. Der Ionenradius ist $r_{\text{Br}^-} = 195$ pm für die Br^- -Ionen (grün) und $r_{\text{K}^+} = 133$ pm für die K^+ -Ionen (violett).²³¹

Kaliumbromid (KBr) kristallisiert, wie dessen verwandte Salze (NaCl, KCl) in der Kochsalzstruktur und ist leicht wasserlöslich. Der Kristall wird aus einfach

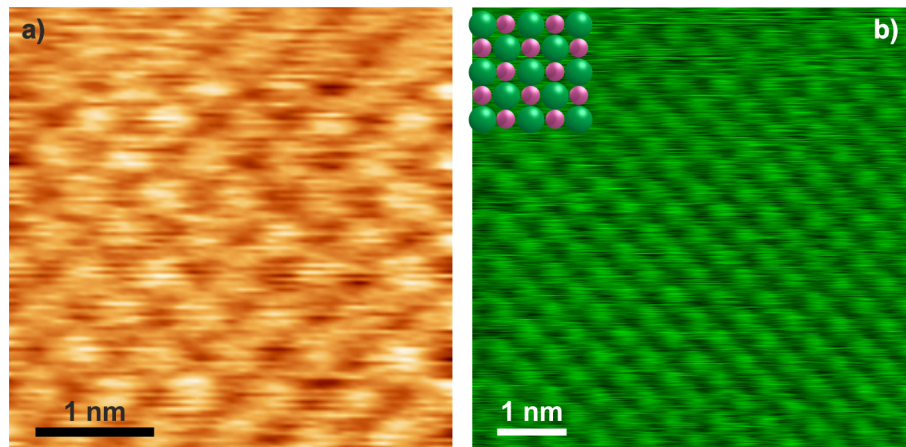


Abbildung 4.2: Topographische Aufnahme mit atomarer Auflösung der KBr(001)-Spaltebene (Gitterkonstante 660 pm). a) Eine flache Terrasse wurde mit $\Delta f = 205$ Hz und einer Oszillations-Amplitude von $A = 60$ pm aufgenommen. Sensorparameter: Wolfram-Spitze, $f_0 = 20719$ Hz, $k = 1280$ N/m. b) Topographisches Bild mit atomarer Auflösung der KBr(001)-Spaltebene und Skizze der Oberfläche. Scanparameter: $\Delta f = 190$ Hz, $A = 75$ pm. Sensorparameter: Saphir-Spitze, $f_0 = 38853$ Hz, $k = 1000$ N/m.

negativ geladenen Bromionen und einfach positiv geladenen Kaliumionen (vgl. Abb. 4.1 a) gebildet. Die verwendeten Kaliumbromid-Kristalle (eng. Potassium bromide, CrysTec Kristalltechnologie, D-12555 Berlin, Germany) wurden durch Spalten entlang der (001)-Ebene mittels einer Rasierklinge an Luft präpariert. Kaliumbromid mit seiner NaCl-Struktur hat eine Gitterkonstante von $a_0 = 660$ pm (siehe Abb. 4.1 b). Der Ionenradius ist $r_{\text{Br}^-} = 195$ pm für die Br^- -Ionen und $r_{\text{K}^+} = 133$ pm für die K^+ -Ionen.²³¹ Mit Bezug auf frühere Publikationen sollten bei der Abbildung derartiger Ionenkristalle je nach Spitzenterminierung (positiv oder negativ) nur eine Ionenart sichtbar sein.²³² Die Ionen können hierbei nicht unterschieden werden und zeigen sich in Aufnahmen als Erhebungen.

Abbildung 4.2 a) und Abb. 4.2 b) zeigen atomar aufgelöste Aufnahmen von frisch gespaltenen KBr-Kristallen an Luft, welche mit einer geätzten Wolfram-Spitze (Abb. 4.2 a) und einer Saphir-Spitze (Abb. 4.2 b) abgebildet wurden. Die Aufnahmen zeigen die ionische Struktur der KBr(001)-Spaltebene mit einer Gitterkonstanten von 660 pm. Das quadratische Gitter mit einer Gitterkonstante von 460 pm ist in guter Übereinstimmung mit dem Abstand $\frac{a_0}{\sqrt{2}}$ zwischen gleich geladenen Ionen.

Das heißt, das quadratische Gitter repräsentiert die un-rekonstruierte 1×1 Oberflächenstruktur, in der nur eine Atomspezies der Luft ausgesetzt wird.^{232,233} Wir nehmen an, dass der Spitzenapex der jeweilig verwendeten Spitzen durch das Scannen auf dem Ionenkristall oder durch Kollisionen mit der Oberfläche aus Oberflächenmaterial geformt wird. Dadurch wäre eine polare Spitze vorhanden, die atomare Auflösung auf Ionenkristallen ermöglicht bzw. erleichtert.²³⁴

Auffällig bei den Untersuchungen von KBr, auch bei den gezeigten Aufnahmen (vgl. Abb. 4.2), war das Fehlen von Defekten. Auf dem leicht löslichen KBr-Kristall sind Defekte sehr instabil (siehe Kap. 4.1.1), weshalb die Zersetzung und die Rekristallisation hier eine große Rolle spielen. Selbst wenn ein atomarer Defekt durch thermische Anregung gebildet wird, ist seine Lebensdauer sehr viel geringer als die Zeitskala, die uns mit dem AFM zugänglich ist.^{202,14}

Auf dem schwer wasserlöslichen Ionenkristall Calcit sind monoatomare Defekte und Stufen so stabil, dass sie abgebildet werden konnten (siehe Kap. 4.2). Im Falle der leicht löslichen Ionenkristalle, wie KBr, KCl und NaCl ist das Wasserkondensat auf der Oberfläche mit den jeweiligen Ionen dieser Kristalle gesättigt. Das heißt, im Falle von KBr besteht der ultradünne Film, der die Oberfläche bedeckt, aus einer übersättigten Lösung von K^+ - und Br^- -Ionen, die im H_2O gelöst sind. Die Existenz und die Auswirkungen des Kondensatfilms soll nun im Folgenden gezeigt werden.

4.1.1 Auswirkung der Umgebungsbedingungen am Beispiel Kaliumbromid : Kondensatfilm und Hydratlagen

Ein klarer Hinweis darauf, dass auf der Oberfläche ein Kondensatfilm existiert, der gelöste K^+ - und Br^- -Ionen beinhaltet, ist die Beobachtung der Zersetzung und der Rekristallisation der Oberfläche. Dies wollen wir im Folgenden nun zuerst betrachten, da die Oberflächeninstabilität eines der Probleme für das Erreichen und Optimieren der atomaren Auflösung an Luft darstellt.

Die Zersetzung und Rekristallisation äußert sich in einer scheinbar schnellen “Bewegung” von Stufen und dem Ausheilen von Defekten, welche im Wesentlichen auf ein grundlegendes Konzept der Physik zurück geführt werden können, dem Minimieren der Gesamtenergie eines Systems. Einer Oberfläche kann Energie in

Form von Defekten (z. B. Stufen) durch Spalten oder manipulieren mit der Spitze zugeführt werden.

Filleter *et al.* zeigten, dass sich durch plastische Deformation (hier penetrieren der Oberfläche mit der Spitze) monoatomare Terrassen auf der KBr(001)-Spaltebene im UHV erzeugen lassen.²³⁵ Dem UHV-Experimenten folgend, haben wir die Methode der Nanoindentierung für zweierlei verwendet. Zum einen wurde sie für die Präparation der Spitze, zum anderen für die Erzeugung von Stufen und frischen Terrassen auf sonst glatten KBr(001)-Oberflächen verwendet. Hierzu wurden die Spitzen etwa 100 nm in die Oberfläche gestoßen. In Abb. 4.3 a) ist die Oberfläche nach einem Nanoindentierungsexperiment gezeigt. Dieses kann auch zur Charakterisierung von Spitzen dienen (Abdruck der Spitze). Die Indentierung der Spitze in Abb. 4.3 a) ist umgeben von Terrassen und Stufen, die ähnlich zu denen sind, die im UHV-Experimenten berichtet wurden.²³⁵ In Abb. 4.3 b) und im zugehörigen Linienprofil Abb. 4.3 e) sind mono- und diatomare Stufen mit einer Höhe von ca. 330 pm und 660 pm dargestellt.

Es stellte sich heraus, dass die Topographie der KBr(001)-Oberfläche oft sehr stark mit der Zeit variieren kann. Sowohl durch Nanoindentierung erzeugte Stufen und Terrassen (Abb. 4.3), als auch natürliche, durch die Spaltung hervorgerufene Stufen und Defekte (vgl. Abb. 4.4) ändern sich schnell mit der Zeit. Die scheinbare Bewegung der Stufen, wie sie in anderen Veröffentlichung genannt wird, tritt bei Spitzen induzierten Defekten (vgl. (Abb. 4.3 b)- d)), aber auch bei natürlich vorkommenden Stufen und Terrassen (vgl. Abb. 4.4) auf. Dies ist ähnlich zu früheren Untersuchungen, in denen die Stufenbewegung von, durch Spaltung erzeugten Stufen auf der KBr-Oberfläche, die abhängig von der relativen Luftfeuchtigkeit berichtet wurde.²³⁶

Im Prinzip stellen Stufen und Löcher Defekte in der Oberfläche dar, die im Vergleich zu einer glatten Oberfläche zu einer erhöhten Energie führen. Mittels Spaltung oder Manipulation mit der Spitze kann also der Oberfläche Energie in Form eines Defektes zugeführt und die Gesamtenergie des Systems erhöht werden. Jedes System in der Natur strebt einen möglichst niederenergetischen Zustand an. Dies bedeutet, das System versucht wenn möglich, nach Energiezufuhr wieder in einen energetisch günstigeren Zustand über zu gehen.

Auf einer zuvor stabilen Oberfläche bei einer RH von ca. 60 % wurde in Abb. 4.3 b)

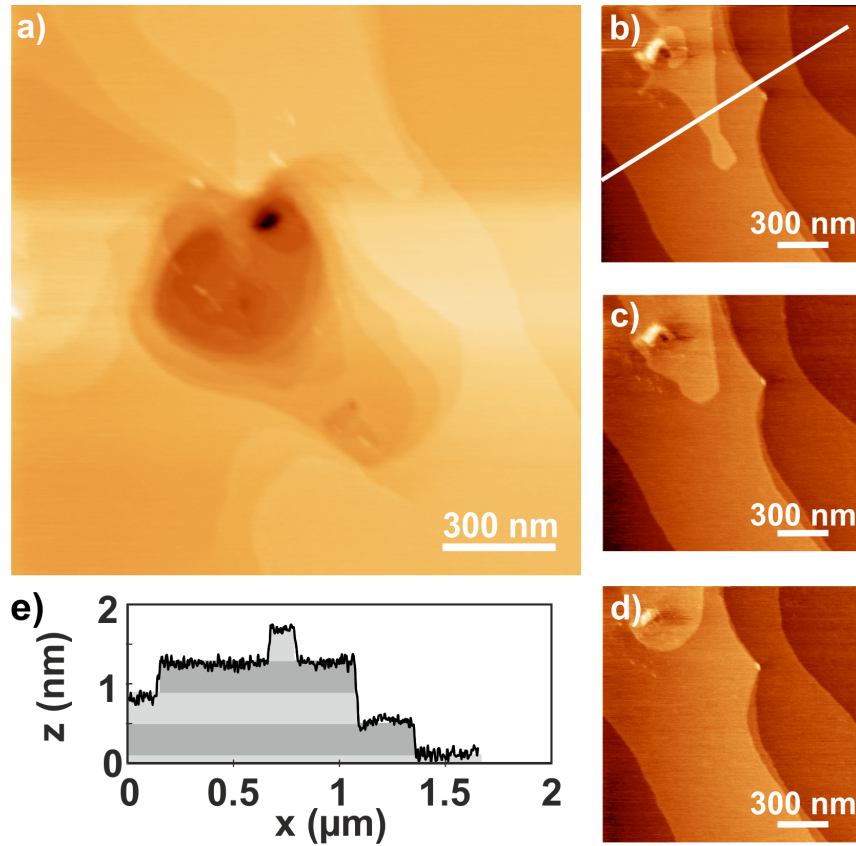


Abbildung 4.3: a) Ein Abdruck der verwendeten Eisenspitze Sub-Mikrometer Defekt, erzeugt durch Indentierung einer Eisen-Spitze⁹ in eine KBr(001)-Oberfläche. Der Defekt besteht aus einem Loch mit einem Durchmesser von etwa 300 nm und einer Tiefe von ungefähr 5 nm. Dies wird umrandet von monoatomaren Terrassen. Die Abbildung wurde mit der selben Spitze aufgenommen, mit der die Indentierung erfolgte. b) - d): Zeitliche Entwicklung der AFM Aufnahmen bei b) $t_0 = 0$ s, c) $t_1 = 1140$ s und d) $t_2 = 4200$ s, welche die Zersetzung der obersten Terrasse zeitaufgelöst darstellen. e) Linienprofil von b) welches mono- und diatomare Stufen zeigt. Scanparameter: $\Delta f = 50$ Hz, $A = 400$ pm, $RH \approx 60\%$. Sensorparameter: Eisen-Spitze, $f_0 = 26692$ Hz, $k = 1280$ N/m.

ein Stoß der Spitze in die Oberfläche durchgeführt. Um diesen hat sich eine zusätzliche atomare Stufe gebildet. Der Zeitunterschied zwischen den Abb. 4.3 b) und Abb. 4.3 d) von $\Delta t = 4200$ s zeigt, dass die Stufen nicht nur direkt nach dem Penetrieren der Oberfläche, also durch den Energieeintrag der Spitze mobil sind. Aus diesen Daten geht eine Stufenmobilität (Zersetzungsgeschwindigkeit) von etwa 100 nm/s hervor. Diese Geschwindigkeit der Zersetzung und Rekristallisation ist zu hoch, als dass der Prozess mit atomarer Auflösung abgebildet werden könn-

te. In der Bildserie 4.3 b) - d) ist jedoch klar ersichtlich, dass der Defekt ausheilt. Durch die zugeführte Energie in Form eines Defektes, ist die Gesamtenergie des Systems höher und das System versucht dieser durch Zersetzung und Rekristallisation, also durch Neuorganisation und Umordnung entgegen zu wirken (Abb. 4.3 c)). Ein weiterer Beleg dieser Energieminimierung mittels Neuorganisation und Umordnung durch Zersetzung und Rekristallisation ist in Abb. 4.4 a) - i) gezeigt. Abbildung 4.4 a) zeigt eine gespaltene KBr-Oberfläche mit einer hohen Anzahl an Defekten bei einer RH von ca. 25 %, während Abb. 4.4 i) die selbe Oberfläche nach ca. 18 Stunden darstellt. Nach Abb. 4.4 i) war die Oberfläche stabil. Die Aufnahmenserie in Abb. 4.4 a) - i) zeigt, dass Zersetzung und Rekristallisation in großen Bereichen der Oberfläche zeitgleich statt findet und auch bei niedrigen Luftfeuchtigkeiten ein Problem darstellt. Was hier beobachtet werden kann ist, dass das System wie jedes in der Natur einen möglichst niederenergetischen Zustand anstrebt und wie es Schritt für Schritt durch Neuordnung zu diesem übergeführt wird. Die Überführung von einem hoch energetischen Abb 4.3 b) und Abb. 4.4 a) in einen niederenergetischen (Abb. 4.3 d)), auch stabilen Zustand Abb. 4.4 i), kann an Luft mit Hilfe des Kondensatfilmes geschehen. Bei Raumtemperatur sind die Stufen also mobil durch die Adsorption und Desorption von K^+ - und Br^- -Ionen, welche aus dem Wasserkondensatfilm (übersättigte Lösung aus K^+ - und Br^- -Ionen in Wasser) zur Verfügung stehen. Zur Überführung des Systems aus dem Zustand hoher Energie (defektreich, siehe Abb. 4.3 b) nach einem Stoß der Spitze in die Oberfläche oder Abb 4.4 a) nach der Spaltung) in einen niederenergetischen Zustand (d. h. defektarm, siehe Abb. 4.3 d) bzw. Abb 4.4 i)) werden Stufen bzw. Terrassen zersetzt und Defekte Schicht für Schicht aufgefüllt (siehe Abb. 4.4 c) bzw. Abb 4.4 a) - i)). Nachdem der stabile Zustand in einem System, wie in Abb 4.4 i) erreicht wird, ist die Oberfläche nahezu konstant. Wird ihr jedoch, wie in Abb. 4.3 b) mittels eines Stoßes erneut Energie in Form eines Defektes zugeführt, so wird abermals eine Zersetzung und Rekristallisation angeregt.

Um eine konstante Oberfläche während der Messungen zu erreichen, ist es daher von Vorteil zweierlei zu beachten: Erstens sollte man die Oberfläche vorscannen und eine Oberfläche mit geringer Defektdichte wählen oder der Oberfläche Zeit geben, Defekte auszuheilen. Zweitens sollten Stöße zur Präparation der Spitze

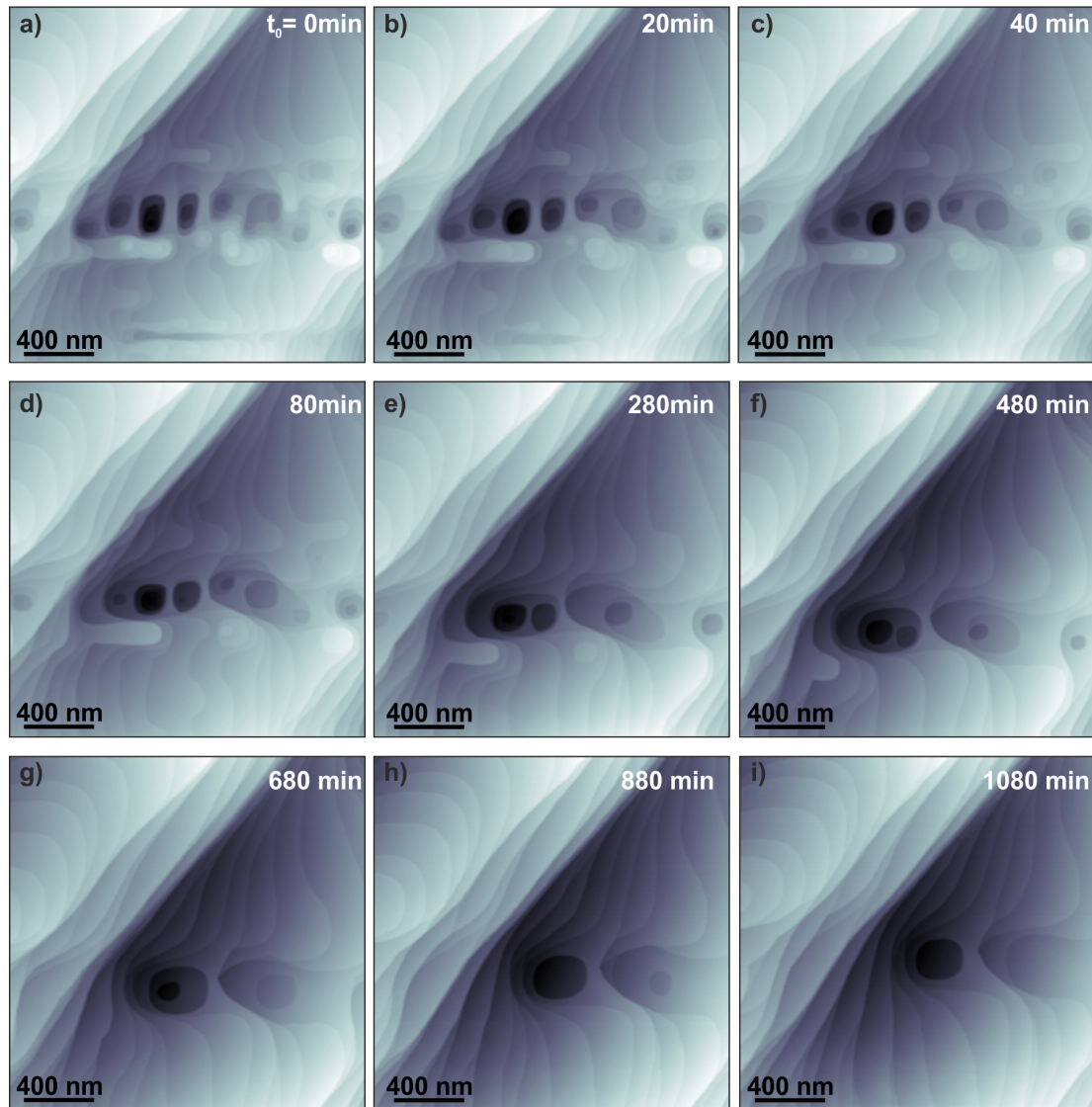


Abbildung 4.4: Zeitaufgelöste Zersetzung und Rekrystallisation auf KBr a) - i) zeitaufgelöste Topographieaufnahmen einer frisch gespaltenen KBr-Oberfläche bei einer Luftfeuchtigkeit von 25 %. Direkt nach dem Spalten beginnt das Ausheilen tiefer Defekte. Monolage für Monolage wachsen Löcher zu, während pyramidenförmige Defekte zersetzt werden. Beide Effekte minimieren jeweils die Energie der Gesamtoberfläche. Die defektreiche Oberfläche a) wird somit in den stabilen, niederenergetischen Zustand i) übergeführt. Ab i) ist die Oberfläche ohne Energiezufuhr nahezu stabil. Scanparameter: $\Delta f = 100$ Hz, $A = 250$ pm, $RH \approx 25$ %. Sensorparameter: Saphir-Spitze, $f_0 = 23353$ Hz, $k = 1800$ N/m, $Q_{\text{air}} = 1127$.

fernab des zu messenden Gebietes erfolgen, was aus dem zuvor gezeigten klar ersichtlich ist.

Der Wasserfilm hat nicht nur die bisher gezeigten Auswirkungen auf die Probenoberfläche, es treten weitere Phänomene, wie geordnete Hydratlagen und extreme Dämpfung der oszillierenden Spitze auf, die wir nun betrachten wollen.

4.1.2 Effekt des Kondensats und der Hydratlagen auf die Dämpfung

In Abb. 4.5 a) ist eine stufenähnliche Struktur auf der KBr(001)-Spaltebene gezeigt. Diese wurde mit einer Saphir-Spitze an Luft bei einer Luftfeuchtigkeit von etwa 60 % abgebildet. Obwohl sich Stufen dieser Art langsamer mit der Zeit ändern als die monoatomaren Stufen, die in Abb. 4.3 b) - d) gezeigt wurden, sind auch diese nicht stationär. Für Stufen dieser Art findet man eine Stufenhöhe bei Einzellagen von etwa 200 pm (vgl. Inset Linienprofil in Abb. 4.5 a)). Diese Höhe ist sehr viel geringer als die der 330 pm hohen monoatomaren Stufen des KBr-Kristalls (Abb. 4.3 e) Linienprofil zu Abb. 4.3 b)).

Unsere Hypothese über den Ursprung der Stufen in Abb. 4.5 a) und b) ist, dass sie aus einzelnen und multiplen geordneten Wasserlagen auf dem KBr-Kristall gebildet werden (Modell siehe Abb. 4.6). Diese Annahme wird bekräftigt durch den Vergleich der gemessenen Stufenhöhen aus den Experimenten mit den theoretischen und experimentellen Werte der Dicke einzelner Hydratlagen aus der Literatur. Sie stimmen mit 200 – 300 pm sehr gut überein.^{132, 133, 134, 124, 237}

Abbildung 4.5 c) zeigt, dass mehr Energie benötigt wird um eine konstante Oszillationamplitude zu erhalten, je mehr Wasserlagen durchstoßen werden. Das heißt, je mehr Wasserlagen von der Spitze durchdrungen werden, desto höher muss das Anregungssignal (V_{drive}) bei konstanter Amplitude (A) werden. Dies ist an den Stufen im Inset der Abb. 4.5 c), welche einen Linienprofil der Anregungssignaldaten zu den topographischen Daten (Abb. 4.5 b)) darstellt, klar ersichtlich. Bemerkenswert sind die relativ scharfen Kanten, an denen die Wasserlagen von der Spitze penetriert werden. Unsere Annahme ist, dass diese Kanten entweder von einer Domänengrenze der Wasserlagen herrühren, was bei multiplen Hydratlagen durchaus möglich ist, oder von einem möglichen Moire-Effekt, in dem die Bindung

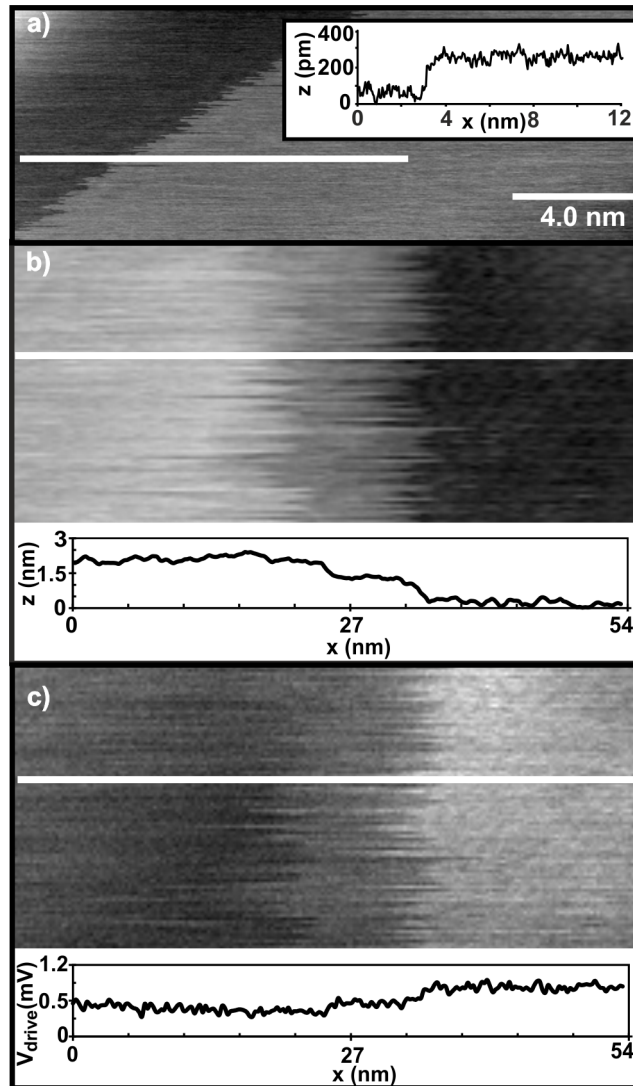


Abbildung 4.5: a) Topographische Aufnahme einer Wassermonolage auf gespaltenem KBr(001), welches drei Tage der Laborluft bei einer RH von ca. 53 % ausgesetzt war. $\Delta f = +9.6$ Hz, $A = 780$ pm, $f_0 = 24071$ Hz und $k = 1800$ N/m mit einer Saphir-Spitze. b) Topographische Aufnahme eines frisch gespaltenen KBr(001)-Kristalls nach zweistündiger Exposition in Luft bei einer RH von ca. 60 % und c) zugehöriges Anregungssignal (eng. excitation signal). Scanparameter: $\Delta f = 16.6$ Hz, $A = 104$ pm. Sensorparameter: Saphir-Spitze, $f_0 = 31464$ Hz, $k = 1800$ N/m.

der Wasserlagen bzw. der einzelnen Wassermoleküle zur Oberfläche des zugrundeliegenden Ionenkristalls durch eine Gitterfehlانpassung (eng. lattice mismatch) lateral variiert. Somit können auch Defekte im Substrat zu Unstetigkeiten, wie Domänengrenzen und Defekte in den geordneten Hydratlagen führen. Auch die

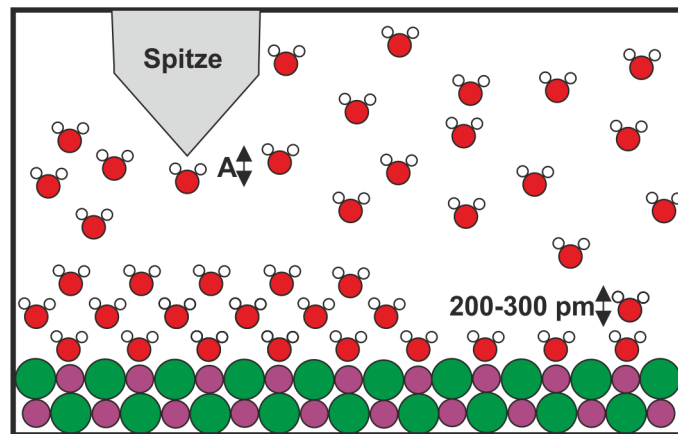


Abbildung 4.6: Schema des Kondensatfilms bestehend aus Hydratlagen und flüssiger Wasserphase auf der Oberfläche von KBr mit oszillierender Spitze.

Dicke der einzelnen Hydratlagen wird abhängig vom Ionenkristall und ihrer Ordnungszahl gefunden und ist daher Variationen unterworfen, dies wird in Kap. 4.2 noch genauer betrachtet.

Auf der untersten Terrasse in Abb. 4.5 b) ist eine geordnete molekulare Struktur zu erkennen. Sie wird möglicherweise durch eisartiges (“ice-like”) Wasser auf der KBr(001)-Oberfläche gebildet.

Die Existenz von eisartigen Wassermonolagen auf Mica bei Raumtemperatur wurde bereits von Miranda *et al.* berichtet.²¹ Während von ihnen keine Information über die genaue Struktur der Wassermoleküle gegeben ist, gibt es Anzeichen, dass die Wassermoleküle auf der Oberfläche geordnet sind.

In unseren Daten messen wir eine Periodizität der Struktur von 1.9 nm. Experimentelle^{122,123} und theoretische Untersuchungen^{118,120,119} führten zur Aufklärung der Struktur von adsorbierten Wasser auf (100)-Spaltebenen, von KBr ähnlichen Alkalihalit-Kristallen (z. B. NaCl). LEED-Experimente von Fölsch *et al.*¹²³ zeigten, dass Wassermoleküle wohlgeordnete, eisartige $c(2 \times 4)$ Doppellagen-Strukturen auf einem NaCl(100)-Substrat bilden. Diese Struktur ist gleichartig mit der von gewöhnlichen I_h Eis, außer dass die adsorbierte Bilage leicht verzerrt ist. Dies ist durch eine Gitterfehlانpassung zwischen der Hydratlagenstruktur und dem atomaren Gitter der NaCl(100)-Oberfläche²³⁸ zu erklären. Die Bindungsenergie eines Wassermoleküls auf einem Alkalihalit-Kristall liegt in der Größenordnung von 0.4 eV.¹²¹ Es ist daher einleuchtend, eine höhere Dissipation auf

Probenstellen vorzufinden ist, an denen die Hydratlage von der Oberfläche abgelöst wurde. Hydrodynamische Reibungskräfte können einen zusätzlichen Beitrag zur Energiedissipation liefern, welche auftritt wenn die Wasserschicht, die Spitze und Probe trennt, durch die oszillierende Spitze vertrieben und wieder gebildet wird.²⁰²

Eine Analyse der Frequenzverschiebung als Funktion des Abstands z (sog. $\Delta f(z)$ -Spektrum) und des Anregungssignales als Funktion des Abstands z (sog. $V_{\text{drive}}(z)$ -Spektrum) gewährt tiefere Einblicke in den Effekt, welchen das kondensierte Wasser und daher die Hydratlagen auf die Abbildung haben. Abbildung 4.7 a) zeigt ein $\Delta f(z)$ - und $V_{\text{drive}}(z)$ -Spektrum auf KBr mit einer Saphir-Spitze, das bei einer Luftfeuchtigkeit von etwa 53 % aufgenommen wurde. Sprünge im $\Delta f(z)$ -Spektrum sind mit Pfeilen markiert. Für die Sprünge im Spektrum gibt es drei mögliche Erklärungen: i) Nanogasblasen in den Nanoporen der Spitzenⁱⁱ oder im Flüssigkeitsfilmⁱⁱⁱ, ii) das Aufbrechen der Hydratlagen oder iii) eine Neuordnung bzw. Umgruppierung der H₂O-Moleküle im Wassermeniskus, während die Spitze sich von der Oberfläche entfernt oder sich nähert. Das Verwenden von kleinen Oszillationsamplituden, die kleiner als 1 nm sind, helfen diese feinen Details sichtbar zu machen (vgl. Kap. 4.2).

Wichtiger ist jedoch, dass sich das Anregungssignal $V_{\text{drive}}(z)$ von 0.5 mV weit weg von der Oberfläche bis auf 40 mV nahe der Oberfläche erhöht.

Um die Wasserfilm-Hypothese tiefgehender zu bestätigen, haben wir die Probe mit einer Heißluftpistole (eng. heat-gun) geheizt, wodurch das vorhandene Wasser von der Oberfläche verdampft wird. Direkt nach dem Heizen wurden erneut $\Delta f(z)$ - und $V_{\text{drive}}(z)$ -Spektren aufgenommen (siehe Abb. 4.7 b)). Obwohl auch nach der Manipulation wieder atomarer Kontrast erreicht wurde, waren beide, also $\Delta f(z)$ - und $V_{\text{drive}}(z)$ -Spektren drastisch anders, als im Vergleich zu den Spektren vor der Manipulation. Nun ist das Anregungssignal nahe der Oberfläche < 5 mV und es gibt nur Anzeichen von einer einzelnen molekularen Wasserlage bzw. Hydratlage. Im Allgemeinen fanden wir, dass Saphir-Spitzen mit ihrer hy-

ⁱⁱNanoporen im Spitzenmaterial können nicht ausgeschlossen werden. Die Möglichkeit von Gasansammlungen in Nanoporen der Spitzen ist daher möglich.

ⁱⁱⁱGase aus der Luft können sich in Flüssigkeit lösen und auch Blasen bilden, sie werden allgemein als Nanogasblasen oder eng. Nanobubbles bezeichnet.⁵⁸

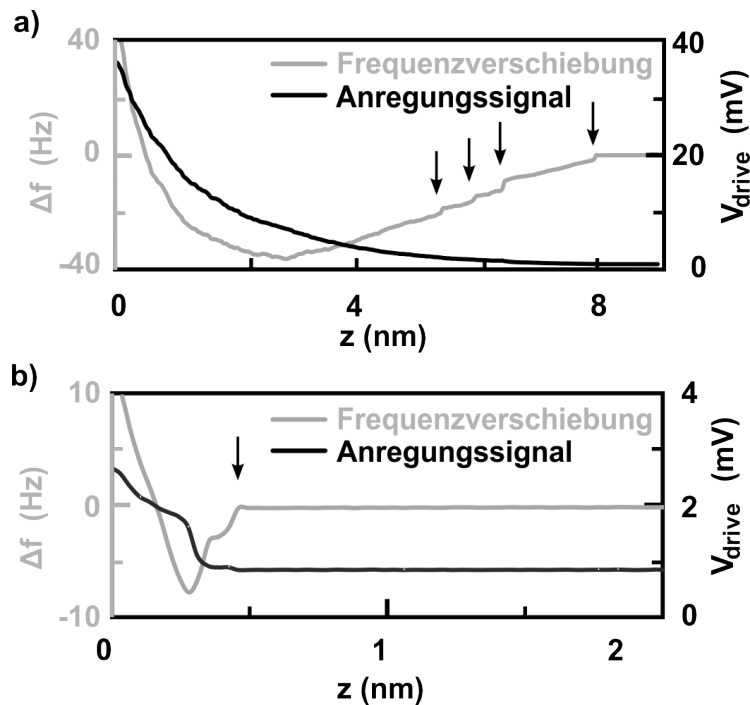


Abbildung 4.7: Abstandsspektren auf nominell feuchter a) und nominell trockener KBr-Oberfläche b). a) $\Delta f(z)$ und $V_{\text{drive}}(z)$ der Probe gezeigt in Abb. 4.5 a). b) $\Delta f(z)$ und $V_{\text{drive}}(z)$ aufgenommen direkt nachdem die Probe mit einer Heißluftpistole getrocknet wurde. Sensorparameter: Saphir-Spitze, $f_0 = 24071$ Hz, $k = 1800$ N/m, $A = 780$ pm.

drophoben Oberfläche sich gut eignen, um die Dicke der Kondensatlagen auf Oberflächen von Probensystemen zu bestimmen. Im Falle der Abb. 4.7 a) finden wir eine Wasserlagendicke von 8 nm. Diese kann, wie bereits in Kap. 1.1 durch verschiedene Parameter der Messumgebung oder auch Eigenschaften der Oberfläche veranschaulicht, stark variieren (vgl Kap. 4.2 und Kap 5). Wie gesehen geht dies mit einer starken Variation der Dämpfung einher.

Die Frequenzverschiebungs- und Dämpfungsspektren in Abb. 4.7 a) und b) heben einen der entscheidendsten Herausforderungen zum Erreichen der atomaren Auflösung unter Umgebungsbedingungen hervor. Das starke und oft sprunghafte Ansteigen der Dämpfung, wenn die Spitze den Flüssigkeitsfilm penetriert, stellt eine große Schwierigkeit für den Amplitudenregler zur Aufrechterhaltung einer konstanten Amplitude dar.

Unter typischen Bedingungen im Labor ist die Feuchtigkeit so groß, dass sich mehrere Nanometer dicke Wasserlagen auf flachen Oberflächen formen (Konden-

satfilm mit flüssiger und fester Wasserphase siehe Abb. 4.6).^{29,28} Der daraus resultierende Effekt ist eine drastische Verminderung von Q und eine drastische Erhöhung des Energieverlustes ΔE_{ts} (vgl. Kap. 1.3.1) wenn die Spitze nahe genug an der Oberfläche ist, um Atome abzubilden. Dies kann an der hohen benötigten Anregung in Abb. 4.7 a) nachvollzogen werden. Es wird eine Messelektronik benötigt, die einen breiten dynamischen Anregungsbereich erlaubt, jedoch sehr präzise in der Kontrolle der Amplitude arbeitet. Dies konnte mit den zuvor gängigen analogen Amplitudenreglern nicht gewährleistet werden. Mit der, in Kap. 3 beschriebenen Nanonis Messelektronik ist dies ohne weiteres möglich. Es steht ein dynamischer Bereich von einigen Mikrovolt bis zu 10 Volt zur Verfügung. Dies ermöglicht stabile Amplituden in einem Bereich von 10 pm bis zu einigen hundert Nanometern an Luft.

Um den Effekt der Kondensatschicht und der Hydratlagen weiter zu untersuchen, haben wir das Anregungssignal V_{drive} als Funktion der Schwingungsamplitude A bei konstanter Frequenzverschiebung (sehr nahe an der Probe, Punkt der atomaren Auflösung) aufgezeichnet. Abbildung 4.8 a) umfasst eine Variation der Schwingungsamplitude A (Amplitudensweep) von 10 pm bis zu 800 pm bei einer konstanten Frequenzverschiebung von $\Delta f = 190$ Hz. Dies resultiert in einer Erhöhung des Anregungssignals V_{drive} von etwa 0.5 mV auf 46 mV. Abbildung 4.8 b) stellt den Energieverlust ΔE_{ts} , der mit Gl. (1.39) berechnet wurde, dar. Der dramatische Anstieg des Energieverlustes ΔE_{ts} mit steigender Oszillationsamplitude A ist klar ersichtlich. Die Amplitudenabhängigkeit des effektiven Dämpfungsfaktors Q_{eff} , der durch Gl. (1.40) beschrieben wird, ist in Abb. 4.8 c) dargestellt. Der für uns wichtige Teil des Graphens mit interessanten Features, liegt im Bereich kleiner Amplituden A , die unter 1 nm liegen. Erst tritt ein stetiges Absinken (eine stetige Verminderung) des Gütefaktors von großen zu kleinen Amplituden in Erscheinung, bis eine Schwingungsamplitude von $A \approx 300$ pm erreicht wird. Im Anschluss an den stetigen Abfall der Güte folgt ein breites Minimum im Bereich von $A \approx 300 - 150$ pm, bevor Q_{eff} zu einem Plateau ansteigt, welches sich bei Amplituden um 60 pm befindet. Wenn ein Kondensatfilm aus Wasser auf der Probenoberfläche angenommen wird, dessen erste Hydratlage eine Dicke von $\sim 200 - 310$ pm^{132,133,134,124,237} besitzt, würde die Spitze vollständig innerhalb der ersten geordneten Hydratschicht schwingen, wenn die Schwingungsamplitude

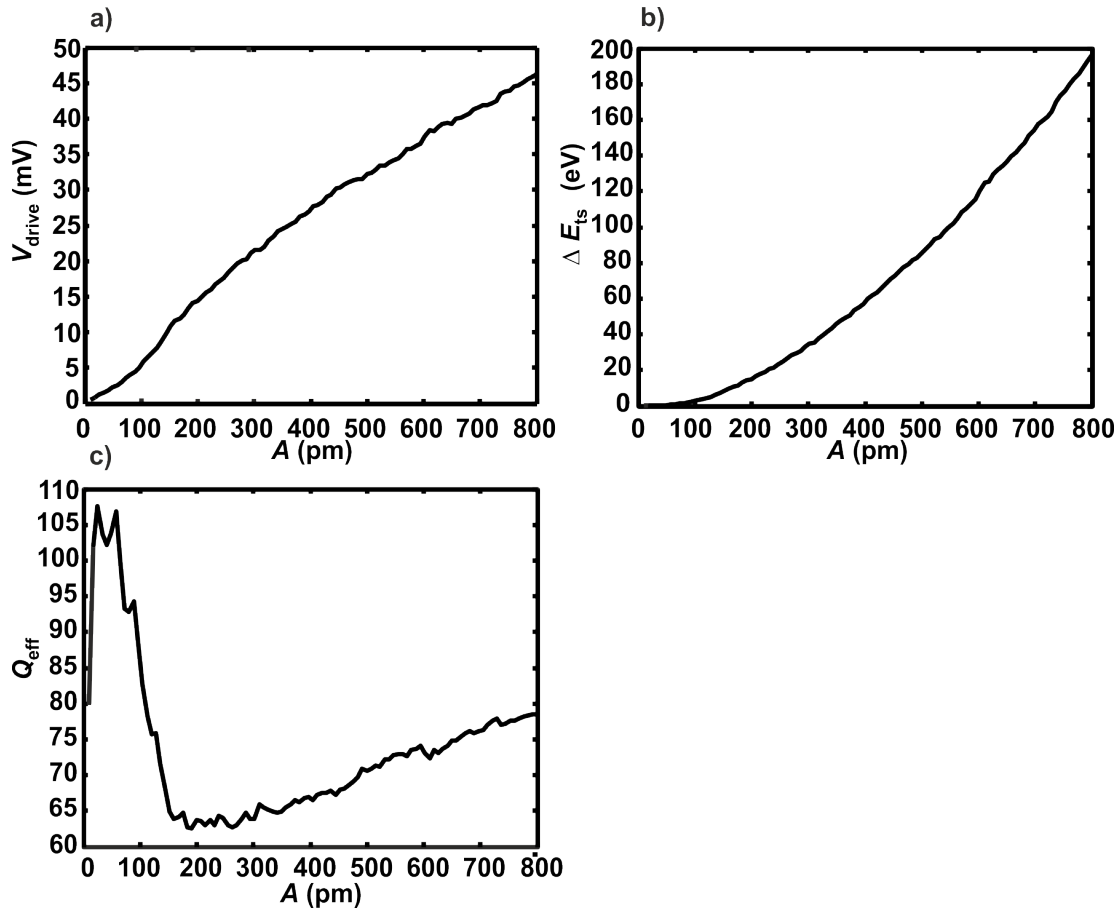


Abbildung 4.8: a) Anregungssignal, b) Energieverlust (Dissipation) und c) effektive Güte (quality factor) als Funktion der Amplitude bei $\Delta f = 190$ Hz. Sensorparameter: Wolfram-Spitze, $f_0 = 23321$ Hz, $k = 1280$ N/m, $Q_{\text{air}} = 2100$.

der Spitze kleiner als ca. 150 μm ist. Bei größeren Amplituden würde die erste geordnete Hydratschicht während jedes Schwingungszyklus penetriert und dadurch gestört werden (Ablösung, sowie Neuformation). Nach dieser Vorstellung wäre die Dissipation klein für Amplituden deren doppelter Wert ($2A$) kleiner als die Dicke einer einzelnen Wasserlagen ist, da sich die Hydratlage nicht mehr neu formieren kann.

Bleiben wir in kleinen Amplitudenbereichen, d. h. im Falle dass nur eine Hydratlage vorliegt, also in der ersten Hydratschicht, so erhalten wir geringe Dissipation und daher hohe Güten. Dies bedeutet, wir können Q_{eff} über seine Amplitudenabhängigkeit und durch die Wahl der Amplitude kontrollieren und daher auch optimieren. Die Amplitudenabhängigkeit von Q_{eff} hat Auswirkungen auf das Rau-

schen im Messsignal, was wir im folgenden Abschnitt weiter diskutieren werden.

4.1.3 Signal-zu-Rausch Verhältnis bei Umgebungsbedingungen

Die Abhängigkeit der Frequenzverschiebung bzw. des gemittelten Kraftgradienten (Signal) von der Amplitude

Wie in Kapitel 1.3.1 gezeigt wurde, ist in der FM-AFM die Frequenzverschiebung Δf bzw. der gemittelte Kraftgradient $\langle k_{ts}(z) \rangle$ das Messsignal. Um nun den gemittelten Kraftgradienten zu modellieren $\langle k_{ts}(z) \rangle$, benutzen wir ein exponentielles Kraftgesetz $\propto \exp(\frac{-z}{\lambda})$ mit einer Abklingkonstante (decay constant) λ .²³⁹ Im Falle von Ionenkristallen wurde für λ gezeigt, dass gilt: $\lambda = \frac{a}{2\pi}$,²³⁹ wobei $a = \frac{a_0}{\sqrt{2}}$. Unter Benutzung der Gitterkonstanten a_0 für KBr bekommen wir λ zu 75 pm. Wie in Ref. [192] gezeigt, ist das Signal dann der Kraftgradient gefaltet über eine volle Spitzenoszillation ($2A$):

$$\langle k_{ts}(z) \rangle \propto \frac{2}{\pi A^2} \int_{-A}^A e^{-\frac{z+A-q}{\lambda}} \sqrt{A^2 - q^2} dq \quad . \quad (4.1)$$

Hierbei ist z der Abstand zwischen der Probe und der oszillierenden Spitze. Durch Integration und Auswertung der von z unabhängigen Terme, am Punkte des geringsten Abstandes zur Probe, erhalten wir das normierte Modellsignal zu:

$$S_{\text{normalized}} \propto \frac{2\lambda}{A} e^{-\frac{A}{\lambda}} I_1 \left(\frac{A}{\lambda} \right) \quad . \quad (4.2)$$

Das normierte Signal ist in Abb. 4.9 (rote Linie) für den Fall von $\lambda = 75$ pm und ein Amplitudenintervall von 10 pm bis 800 pm aufgetragen. Es sollte darauf hingewiesen werden, dass bereits bei einer Amplitude von 50 pm der Wert des Signales auf 55 % des Maximalwertes abgefallen ist. Wie auch immer, außer der Betrachtung des Signales und dessen Abhängigkeiten muss man auch das Rauschen betrachten. In diesem Zusammenhang soll nun das Rauschen mit seiner speziellen Amplitudenabhängigkeit an Luft durch die stark amplitudenabhängige Güte betrachtet werden. Dadurch erhalten wir das Rauschen im Experiment als Funktion der Amplitude.

Die Amplitudenabhängigkeit der effektiven Güte Q_{eff} und des Rauschens

Wie bereits in Kap. 1.3.3 gezeigt, existieren drei Rauschbeiträge in der FM-AFM: thermisches-, Detektor- und Oszillator-Rauschen. Die Rauschbeiträge sind klein für geringe Auslenkungsrauschdichte n_q (das Verhältnis zwischen elektrischer Rauschdichte n_{el} und der Sensitivität S des elektrischen Signales²⁰⁶), große Amplituden A und hohe Güten Q . Eine zusätzliche vertiefende Diskussion der Rauschbeiträge und ihre Ursprünge kann in Kap. 1.3.3 und der Referenzliteratur gefunden werden.^{240, 241, 242}

Wie gezeigt, ist der minimal detektierbare mittlere Kraftgradient $\delta \langle k_{\text{ts}} \rangle_{\text{min}}$ nach Gl. 1.51 gegeben durch:

$$\delta \langle k_{\text{ts}} \rangle_{\text{min}} = \sqrt{\delta k_{\text{ts,th}}^2 + \delta k_{\text{ts,det}}^2 + \delta k_{\text{ts,osc}}^2} .$$

Die Kraftgradienten für das Thermische-, Detektor-, und Oszillator- Frequenzrauschen mit ihrer Amplituden- und Güten- Abhängigkeit sind:^{242, 201, 14}

$$\delta k_{\text{ts,th}} = \sqrt{\frac{4kk_B T B}{\pi f_0 A^2 Q}} \propto \frac{1}{AQ^{\frac{1}{2}}} ,$$

$$\delta k_{\text{ts,det}} = \sqrt{\frac{8}{3} \frac{kn_q B^{\frac{3}{2}}}{f_0 A}} \propto \frac{1}{A} ,$$

$$\delta k_{\text{ts,osc}} = \frac{kn_q \sqrt{2B}}{AQ} \propto \frac{1}{AQ} .$$

Hierbei ist k die Steifigkeit, f_0 die Resonanzfrequenz, T Temperatur, B die Bandbreite, A die Oszillationsamplitude und k_B die Boltzmann-Konstante. Die Gleichungen zeigen auf, dass alle drei Rauschterme proportional sind zu $\frac{1}{A}$ und dass Q eine entscheidende Rolle für das Thermische-Rauschen, sowie für das Oszillator-Rauschen spielt. Normalerweise wird Q als konstanter, amplitudenunabhängiger Wert angenommen.

Es wurde bereits durch Rechnung gezeigt, dass ein konstanter Energieverlust pro Oszillationszyklus zu einer Amplitudenabhängigkeit der Güte Q führt.²¹² In unseren Experimenten haben wir nun experimentell nachgewiesen, dass die Güte Q an Luft (und in Flüssigkeiten) amplitudenabhängig ist.¹⁴ Wir haben die experimentelle Abhängigkeit $Q(A)$ benutzt, um das amplitudenabhängige Rauschen

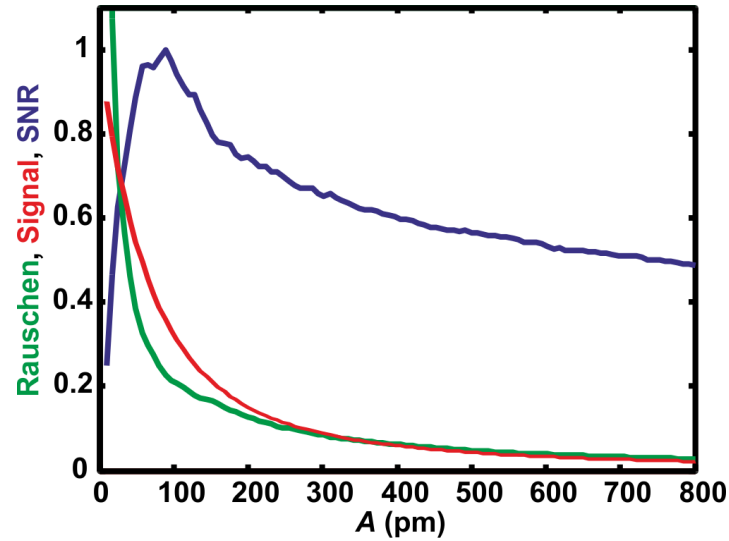


Abbildung 4.9: Diagramm für Signal (rot Linie), Rauschen (grün Linie) und normiertes SNR (blaue Linie) gegen Amplitude, hierbei ist das maximale SNR auf eins gesetzt. Die Daten wurden mit einem qPlus-Sensor ($k = 1280 \text{ N/m}$, $f_0 = 23321 \text{ Hz}$, $Q_{\text{air}} = 2100$), der ausgestattet mit einer geätzten Wolfram-Spitze ist, bei $RH \approx 31 \%$ aufgenommen. Das Signal wurde berechnet mit Gl. (4.2), es hat sein Maximum von 90% bei $A = 10 \text{ pm}$. Das Rauschen wurde berechnet unter Verwendung von Gl. (1.51). Hierbei wurden die berechneten Werten für Q_{eff} (Abb. 4.8 c)) auf Grundlage der V_{drive} Spektren, die bei einer Frequenzverschiebung von 190 Hz (Abb. 4.8 a)) und an Luft aufgenommen wurden, verwendet.

explizit zu berechnen. Dies ist in Abb. 4.9 (grüne Linie) dargestellt. Im folgenden Abschnitt wird dies nun verwendet, um die Amplitude zu bestimmen, die das optimale Signal-zu-Rausch-Verhältnis ergibt, d. h. wir bestimmen die optimalen Abbildungsparametern für die atomare Auflösung.

Signal-zu-Rausch-Verhältnis: SNR

Mit der Amplitudenabhängigkeit von Q_{eff} können wir das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (eng. signal to noise ratio, SNR) für den Datensatz aus Abb. 4.8 analysieren. Abbildung 4.9 zeigt den Verlauf des SNR mit der Amplitude (blaue Linie). Der Graph ergibt sich durch den Vergleich des berechneten Rauschens (siehe Abb. 4.9 grüne Linie) unter Einbezug von Q_{eff} , dargestellt in Abb. 4.8 c) und dem Modellsignal (rote Linie), welches mit Gl. (4.2) berechnet wurde. Abbildung 4.9 zeigt im SNR-Graphen einen hohen Peak bei kleinen Amplituden, wobei die beste Abbildungsamplitude mit dem höchsten Kontrast für $A_{\text{opt}} = 89 \text{ pm}$ zu erwarten ist.

Im folgenden Abschnitt wird nun die Optimierung der Scanparameter in einem Experiment gezeigt, die zum besten atomaren Kontrast führen.

4.1.4 Signal-zu-Rauch-Verhältnis Optimierung für ein spezifisches Experiment (Q -Spektroskopie)

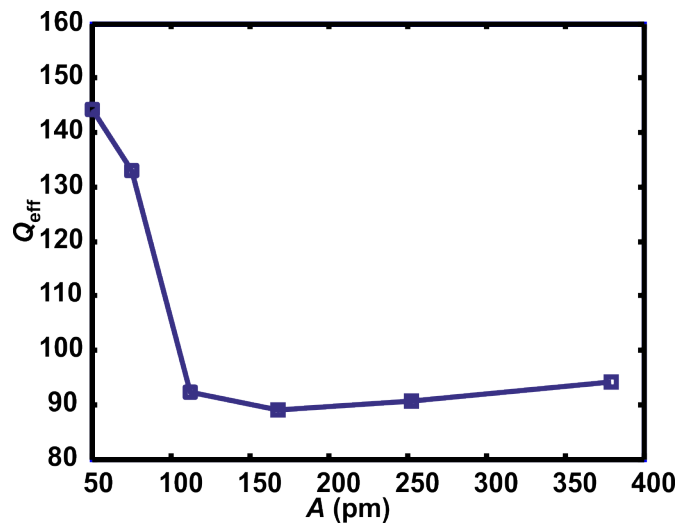


Abbildung 4.10: Diagramm von Q_{eff} gegen Amplitude. Die Werte wurden, wie im Text beschrieben, aus den zugehörigen Anregungssignalen, der Messdaten aus Abb. 4.12 berechnet.

Im folgenden Abschnitt wurde ein qPlus-Sensor mit einer Steifigkeit von $k = 1000 \text{ N/m}$ und einer Saphir-Spitze verwendet. Zuerst wird das freie Anregungssignal $V_{\text{drive},0}$ an Luft, weit weg von der Probe gegen die Oszillationsamplitude A gemessen (vgl. Kap 1.1). Nach dem Annähern auf eine frisch gespaltenen KBr(001)-Oberfläche beginnen wir mit großflächigen Übersichtsaufnahmen. Falls die Spitzen keine klar definierten Stufen mit scharfen Stufenkanten zeigen, folgt die Spitzenmodifikation durch Nanoindentation. Einprägungen bzw. Löcher, wie in Abb. 4.3 a) sind das Resultat dieser kontrollierten Penetration der Oberfläche. Diese modifiziert den Spitzenapex, um die Spitze, falls nötig durch Anlagerung von Probenmaterial zu schärfen und somit atomare Auflösung zu erlauben^{iv}. Nach einem bis mehreren Stößen wird die Stabilität der Spitze durch weitere großflächige Oberflächenaufnahmen überprüft.

^{iv}Auch mit nicht penetrierten Spitzen kann atomare Auflösung erzielt werden.

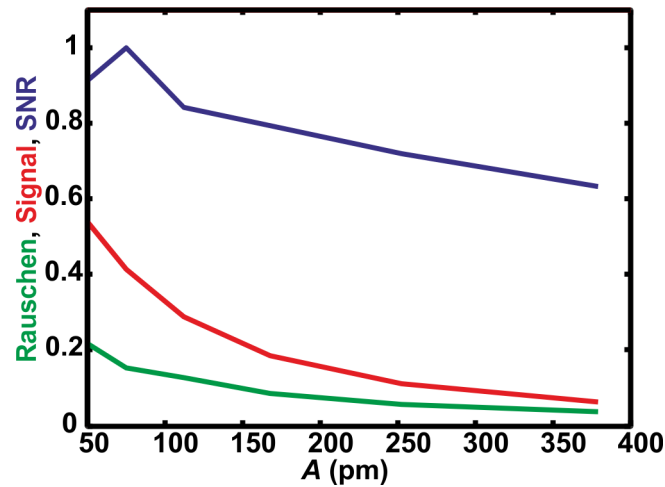


Abbildung 4.11: Diagramm von Signal (rot Linie), Rauschen (grün Linie) und normiertem SNR (blau Linie) gegen Amplitude. Die Daten wurden mit einem qPlus-Sensor ($k = 1000 \text{ N/m}$, $f_0 = 38853 \text{ Hz}$, $Q_{\text{air}} = 2977$), ausgestattet mit einer Saphir-Spitze bei $RH \approx 35\%$ aufgenommen. Das Signal wurde mit Gl. (4.2) berechnet. Das Rauschen wurde unter Benutzung von Gl. (1.51) berechnet. Hierbei wurden die Werte für Q_{eff} , die aus den Messdaten ermittelt wurden, verwendet siehe Abb. 4.10.

Unter Verwendung einer stabilen Spitze, die keine Linienausfälle (Spitzenwechsel) zeigt, messen wir nun das Anregungssignal V_{drive} als Funktion der Amplitude A , während die geschlossene z -Rückkoppelschleife eine konstante Frequenzverschiebung von $\Delta f = 190 \text{ Hz}$ gewährleistet. Anschließend benutzen wir die im vorherigen Abschnitt diskutierte Methode zur Berechnung von Q_{eff} aus dem Anregungssignal V_{drive} . Abbildung 4.10 zeigt den effektiven Dämpfungsfaktor Q_{eff} als eine Funktion der Amplitude. Beide Graphen, sowohl in Abb. 4.8 c), als auch in Abb. 4.10 haben eine ähnliche Form und zeigen die gleichen Schlüsselemente, inklusive einem nahezu stabilen, jedoch relativ kleinem Q_{eff} für Amplituden A größer als die halbe Dicke einer Hydratlage.

Unter Verwendung des berechneten Q_{eff} erhalten wir das Rauschen für diesen Sensor und die aktuelle Spitzen-Proben-Konfiguration als Funktion der Amplitude. Mit Gl. (4.2) kann wiederum das normalisierte Modellsignal berechnet werden. Abb. 4.11 zeigt das berechnete Rauschen (grüne Linie) mit dem in Abb. 4.10 dargestellten Q_{eff} , das normierte Modellsignal berechnet mit Gl. (4.2) (rote Linie) und den SNR-Graph (blaue Linie). Das SNR ist im Diagramm auf ein Maximum von eins normiert.

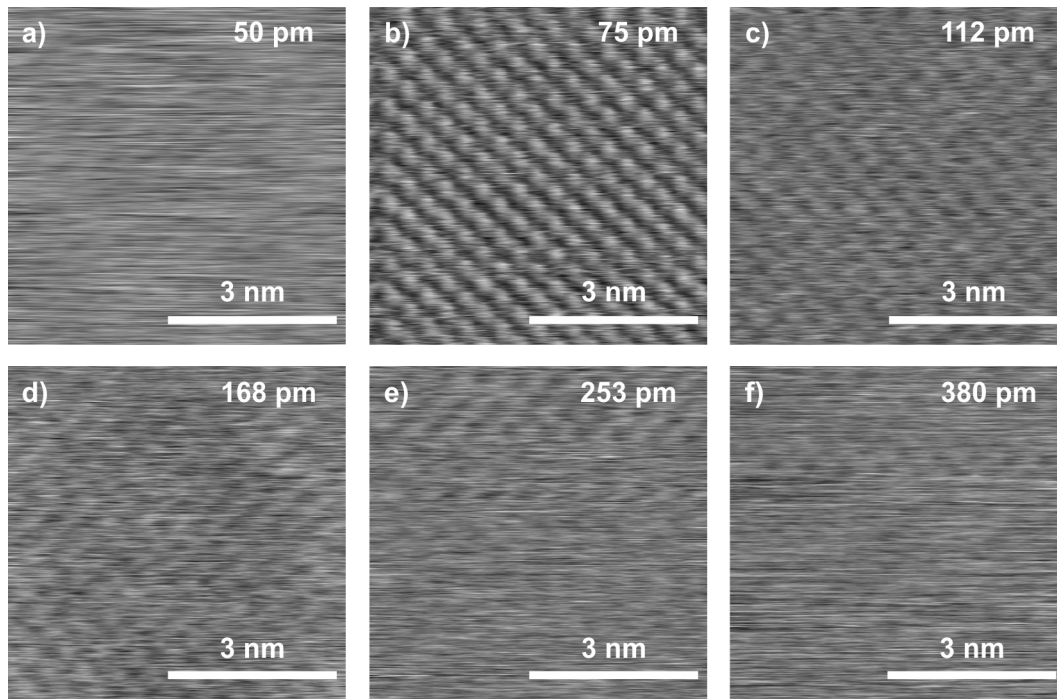


Abbildung 4.12: Amplitudenabhängigkeit des Signals bei $\Delta f_{\text{opt}} = 190$ Hz. Die Amplituden sind für die jeweilige Messung angegeben. Es werden nur Aufnahmen gezeigt, in denen der atomare Kontrast in den Rohdaten ohne die Notwendigkeit der Anwendung eines Filters sichtbar ist. Sensorparameter: Saphir-Spitze, $f_0 = 38853$ Hz, $k = 1000$ N/m, $Q_{\text{air}} = 2977$.

Aus dem Diagramm erhalten wir einen Maximalwert des SNR (Abb. 4.11) bei einer optimalen Amplitude von $A_{\text{opt}} = 75$ pm. Hier erwarten wir den besten atomaren Kontrast (vgl. Abb. 4.12). Der Wert $A_{\text{opt}} = 75$ pm für die Saphir-Spitze liegt nahe dem Wert von $A_{\text{opt}} = 89$ pm, den wir für die Wolfram-Spitze ermittelt haben.

Abbildung 4.12 zeigt einen Satz atomar aufgelöster Messdaten bei einem konstanten Set-point von $\Delta f = 190$ Hz, beginnend mit einer Oszillationsamplitude von 50 pm und der jeweiligen Erhöhung um einen Faktor 1.5 zur voran gegangenen Aufnahme^v. Die maximale Amplitude, in der atomare Auflösung (ohne Filtern der Daten) erreicht werden kann, liegt bei $A = 380$ pm. Der beste Kontrast für die Abbildung wurde bei einer Oszillationsamplitude von $A = 75$ pm gefunden. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem berechneten optimalem SNR, das im vorherigen diskutiert wurde.

^v Abbildungen sind nicht gefiltert.

Diese Beobachtungen unterstützen auch die Hypothese, dass dem Abbildungsmechanismus ein ionischer Abbildungsmechanismus mit einer Abklingkonstante $\lambda = 75 \text{ pm}$ zugrunde liegt.²⁴³ Durch Kollisionen mit der Oberfläche erhalten wir einen Spitzenapex, der auf Ionenkristallen dem Oberflächenmaterial entspricht. Diese Erkenntnis werden wir auch noch für die Abbildung von Calcit (CaCO_2) verwenden und die Erkenntnisse und Nachweise der Hydratlagen und des Abbildungsmechanismus weiter ausbauen.

Auch ohne das Präparieren der Spitze durch Zusammenstöße mit der Oberfläche ist es sehr wahrscheinlich, dass durch das Abrastern der Oberfläche auf löslichen Materialien die Spitzen mit Oberflächenmaterial kontaminiert sind. Oberflächenmaterial befindet sich in gelöster Form im gesättigtem Kondensatfilm, hierdurch ist eine Keimbildung auch an der Spitze möglich. Unsere Annahme ist, dass starke Oberflächenindentationen (siehe Abb. 4.3 a) und b)) auf Ionenkristallen zur Anlagerung von Oberflächenmaterial an der Spitze führen (Mikrospitze kann geschärft werden), sanfte Oberflächenpenetrationen im Weiteren jedoch nur den vorderen Cluster an der Spitze modifizieren, was die atomare Auflösung erleichtert.

Abschließend zu unserer Studie von $\text{KBr}(001)$ und der Optimierung der atomaren Auflösung wollen wir noch den Effekt der Frequenzverschiebung und somit die Δf - Abhängigkeit (Set-Point) anhand der Aufnahmen aus Abb. 4.13 diskutieren. Die zentrale Aufnahme in Abb. 4.13 stellt den Optimalfall (für diese Spitzen-Proben-Konstellation) dar, in welchem $A_{\text{opt}} = 75 \text{ pm}$ und die Frequenzverschiebung $\Delta f_{\text{opt}} = 190 \text{ Hz}$ ist. In den umliegenden Abbildungen wurden die Amplituden- und die Frequenzverschiebungen variiert. Alle drei Amplituden Set-Points: $A < A_{\text{opt}}$, $A = A_{\text{opt}}$ und $A > A_{\text{opt}}$ zeigen dasselbe Verhalten; eine Abnahme des Kontrastes aufgrund einer Abnahme des Signales beim Absenken der Frequenzverschiebung ($\Delta f < \Delta f_{\text{opt}}$). Für höhere Frequenzverschiebungen $\Delta f > \Delta f_{\text{opt}}$ treten Spitzenwechsel vermehrt auf, die Abbildung wird instabiler. Die Daten aus Abb. 4.13 demonstrieren, dass die optimale Frequenzverschiebung Δf_{opt} ein Kompromiss zwischen idealem SNR und einer akzeptablen Rate an Spitzenwechsel darstellt.¹⁴ Zusätzlich zeigt Abb. 4.13, dass die Oszillationsamplitude einen frei anpassbaren, jedoch sensitiven Parameter zur Optimierung des SNR repräsentiert.

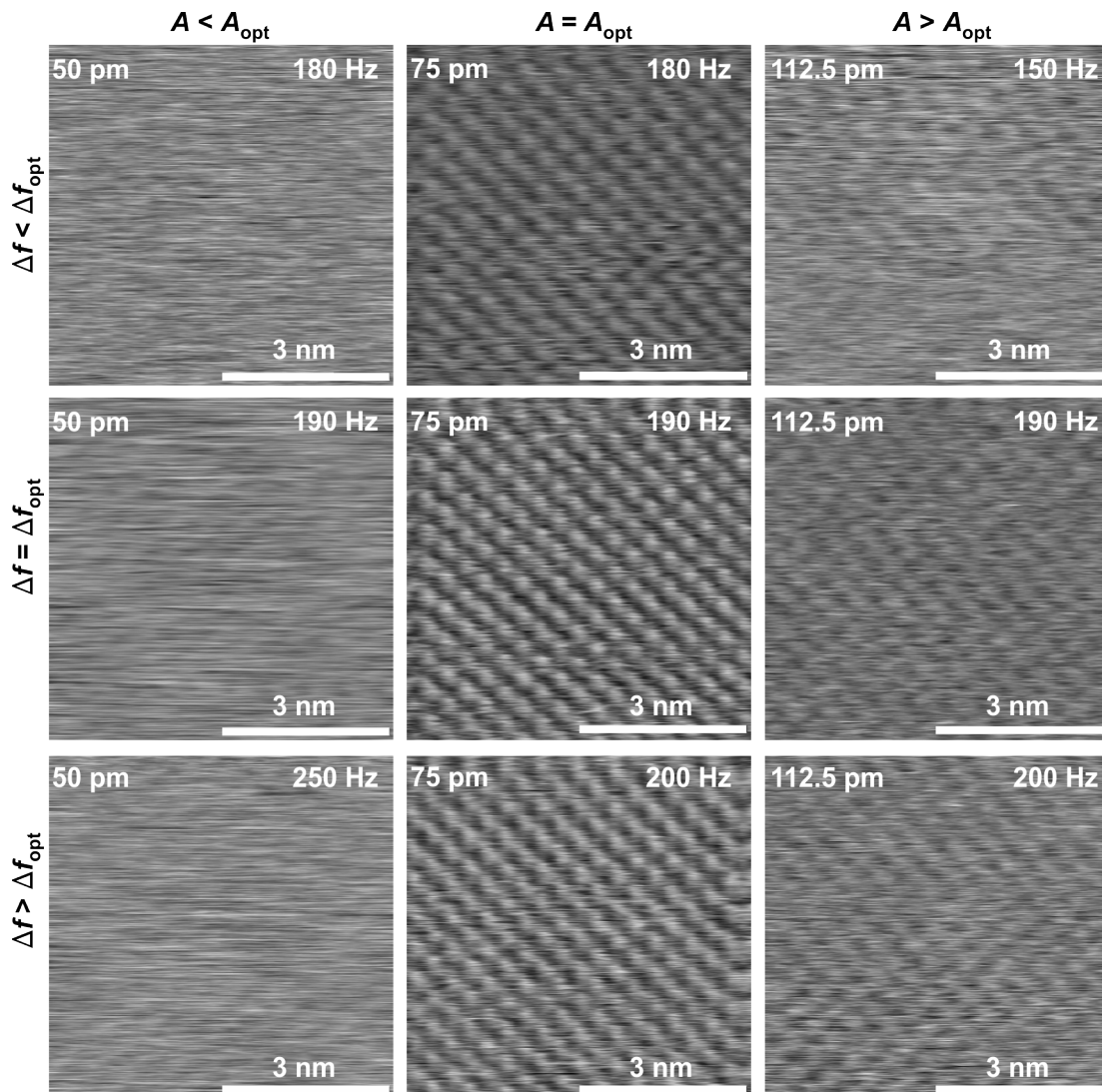


Abbildung 4.13: Zusammenstellung von topographischen Aufnahmen der KBr(001)-Oberfläche mit einer Saphir-Spitze. Set-point der Amplituden und Frequenzverschiebungen sind in jedem Bild gegeben. Im Zentrum der Abbildung ist der Optimalfall, $A_{\text{opt}} = 75$ pm und $\Delta f_{\text{opt}} = 190$ Hz, für diese Spitzen-Proben-Konstellation gezeigt. Eine Erhöhung der Frequenzverschiebung $\Delta f > \Delta f_{\text{opt}}$ führt zu einer höheren Rate an Spitzenwechseln und somit zu Instabilität in der Abbildung. Sensorparameter: Saphir-Spitze, $f_0 = 38853$ Hz, $k = 1000$ N/m, $Q_{\text{air}} = 2977$.

4.1.5 Zusammenfassung KBr

Im vorhergehenden wurde atomare Auflösung in Umgebungsbedingungen mit dem qPlus-Sensor demonstriert. Hierbei wurden die Hauptprobleme, mit denen man in unkontrollierter Umgebung umzugehen hat, analysiert und diese durch

neue Ansätze und eine adäquate Messelektronik kompensiert. Der Kondensatfilm, der sich auf jeglicher Oberfläche bei normaler Luftfeuchtigkeit bildet, wurde abgebildet und die Höhe einer einzelnen Hydratlage zu 200 pm bestimmt. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Gruppen. Die molekulare Struktur der Hydratlagen auf KBr konnte mit molekularer Auflösung im AFM und dem Vergleich mit LEED Daten auf ähnlichen Oberflächen gezeigt werden. Starke Dämpfung durch die Hydratschichten wurde demonstriert und ihr Effekt auf die Dämpfung durch die vergleichende Betrachtung von relativ feuchten zu relativ trockenen Oberflächen gezeigt. Zusätzlich wurde die Dämpfung durch Aufnahmen von Anregungssignal-gegen-Amplituden-Spektren charakterisiert und dadurch Zugang zur effektiven Dämpfung Q_{eff} während der Messung erhalten. Dies wurde verwendet, um systematisch die optimalen Abbildungsparameter für verschiedenen Sensoren und Spitzenmaterialien zu ermitteln.

Auf dem leicht löslichen KBr-Kristall sind, wie gezeigt selbst große Defekte nicht stabil. Es ist daher nicht verwunderlich, dass keine atomaren Defekte abgebildet werden konnten. Nun soll jedoch gezeigt werden, dass mit den robusten Saphir-Spitzen wahre atomare Auflösung erzielt werden kann. Dies erfolgt im Allgemeinen durch Abbilden von atomar aufgelösten Stufenkanten und das Aufzeigen des Fehlens einzelner Atome in der Oberfläche, d. h. atomaren Defekten.

Im Folgenden soll am Beispiel der schwerlöslichen Calcit($10\bar{1}4$)-Spaltebene wahre atomare Auflösung direkt an Luft gezeigt werden. Dies wird ohne die Verwendung einer sonst gebräuchlichen Pufferlösung oder spezieller Vorbehandlung der Oberfläche erfolgen.

4.2 Messungen auf Calcit

Schlussfolgerungen, Bilder und Teile des Textes in diesem Kapitel wurden bereits in ACS NANO²⁴⁴ veröffentlicht und können deshalb identisch sein^{vi}.

4.2.1 Hintergrund Calcit

Calcit ist das stabilste Polymorph von CaCO_3 . In geologisch relevanten Umgebungen ist es in großen Mengen vorhanden und ist ein äußerst wichtiges Mineral für viele verschiedene Bereiche. Es spielt eine entscheidende Rolle bei der biologischen Mineralisierung, bei der das Kristallwachstum durch die Anwesenheit von biologischen Makromolekülen gesteuert wird.^{245, 246, 247, 248} Calcit findet in einer Reihe von industriellen Produkten, wie Farben, Zement, Kosmetik, Papier, Pharmazeutika etc. Verwendung.¹⁶ Außerdem wurde Calcit im Kontext der Homochiralität des Lebens diskutiert. Die enantiospezifische^{vii} Adsorption von natürlichen Aminosäuren an Calcitoberflächen konnte demonstriert werden.^{249, 250, 251} Atomare Auflösung von Calcit in Flüssigkeit wurde mit quasistatischen Rasterkraftmikroskopie von Ohnesorge und Binnig bereits im Jahr 1993 gezeigt.²⁵² Soweit uns bekannt ist, wurde wahre atomare Auflösung der Calcit Oberfläche bei Umgebungsbedingungen bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht demonstriert. Wir wollen uns im Folgenden dieser Thematik zuwenden. Vor den Messungen soll die Calcit($10\bar{1}4$)-Spaltfläche im Detail betrachtet werden.

4.2.2 Die Calcit($10\bar{1}4$)-Spaltfläche

Calcit hat eine rhomboedrische Kristallstruktur. Die stabilste Spaltebene ist die ($10\bar{1}4$)-Ebene. Calcit ist ein Schichtmaterial²⁵³ mit starken Bindungen zwischen den Ionen innerhalb einer Schicht und schwacher Bindung zwischen den Schich-

^{vi}D. S. Wastl, M. Judmann, A. J. Weymouth, F. J. Giessibl, „Atomic Resolution of Calcium and Oxygen Sublattices of Calcite in Ambient Conditions by Atomic Force Microscopy using qPlus Sensors with Sapphire Tips“, ACS NANO **9**, 3858-3865 (2015)

^{vii}Enantiomere: sind Stereoisomere einer Verbindung, die dieselbe Konstitution aufweisen, sich räumlich gesehen aber wie Bild und Spiegelbild verhalten

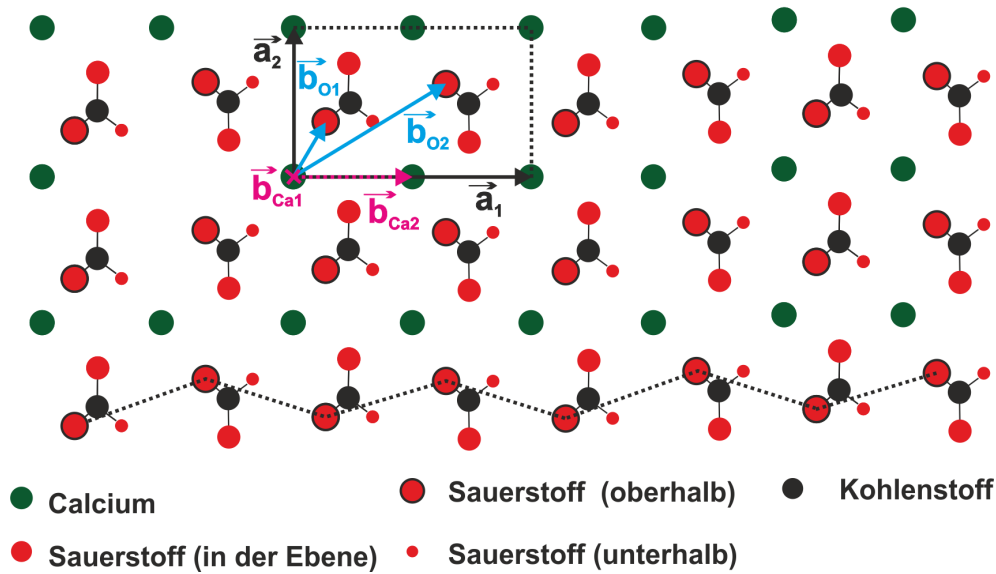


Abbildung 4.14: Calcit (CaCO_3)($10\bar{1}4$)-Spaltebene. a) Schematische Zeichnung der ($10\bar{1}4$)-Spaltebene. Der Kristall wird aus Ca^{2+} - und CO_3^{2-} -Ionen aufgebaut. In der ($10\bar{1}4$)-Spaltebene sind die drei Sauerstoffatome der Carbonat-Anionen durch ihre Position nicht äquivalent und sind in der Darstellung durch verschiedene Größen unterschieden. Die Oberflächeneinheit wird durch die Einheitsvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 aufgespannt. Die Vektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 zeigen zu den Calcium-Ionen (Ca^{2+}), zusätzlich sind die Basisvektoren ($\vec{b}_{\text{Ca}1}$, $\vec{b}_{\text{Ca}2}$, $\vec{b}_{\text{O}1}$, $\vec{b}_{\text{O}2}$) dargestellt. $\vec{b}_{\text{Ca}1}$ ist der Nullvektor, $\vec{b}_{\text{Ca}2}$ ist ein Vektor mit der halben Länge von \vec{a}_1 , beide weisen in Richtung von Calcium-Ionen. Die Vektoren $\vec{b}_{\text{O}1}$ und $\vec{b}_{\text{O}2}$ markieren die Position der herausragenden Sauerstoffatome. Die gestrichelte Linie zeigt die Zick-Zack-Struktur, die von den herausragenden Sauerstoffatomen gebildet wird.

ten. Die Stabilität der ($10\bar{1}4$)-Spaltfläche kann einfach durch die dicht gepackte Anordnung von Calcium- und Carbonat-Ionen entlang der Schichten verstanden werden (vgl. Abb. 4.14). Die ($10\bar{1}4$)-Oberfläche ist eine natürliche Spaltebene.²⁵² Ein Riss kann sich in dieser Ebene entlang eines minimalen Energiepfades, d. h. mit minimalen Energieverlust, ausbreiten.²⁵⁴ Die Oberflächeneinheit der Calcit($10\bar{1}4$)-Spaltfläche besteht aus zwei Calcium-Ionen Ca^{2+} (dunkelgrün in Abb. 4.14 a)) und zwei Carbonatgruppen (CO_3^{2-}). Je ein Sauerstoffatom der Carbonatgruppen liegt innerhalb der ($10\bar{1}4$)-Spaltebene (siehe Abb. 4.14). Die anderen zwei Sauerstoffatome jedes Carbonat-Anions liegen über und unter der Spaltebene. Dies ist in Abb. 4.14) durch die verschiedenen Größen der roten Kreise, welche Sauerstoffatome repräsentieren, dargestellt.^{16, 252, 255, 17} Die gestrichelte Linie in Abb. 4.14 markiert die Zick-Zack-Struktur, welche durch die aus der

Oberfläche hervorstehenden Sauerstoffatome gebildet wird.^{16,252,255,17} Die Oberflächeneinheitszelle wird durch zwei senkrecht zueinander stehenden Gittervektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 , ($|a_1| = 0.81$ nm und $|a_2| = 0.5$ nm), aufgespannt.^{252,16} Die Basis besteht aus zwei CaCO_3 -Einheiten, d. h. zehn Basisatomen. Die Oberflächenschicht wird nur aus vier der zehn Basisatomen gebildet. Zur Verdeutlichung sind in Abb. 4.14 nur die vier relevanten Basisvektoren gezeigt. Die Oberflächeneinheitszelle ist durch die Einheitsvektoren, die in Richtung der Calcium-Ionen (Ca^{2+}) zeigen und von den vier Basisvektoren $\vec{b}_{\text{Ca}1}$, $\vec{b}_{\text{Ca}2}$, $\vec{b}_{\text{O}1}$ und $\vec{b}_{\text{O}2}$ gekennzeichnet. Mit unserer Wahl des Gitters, dem Ursprung im ersten Calciumatom, ist $\vec{b}_{\text{Ca}1}$ der Nullvektor, $\vec{b}_{\text{Ca}2} = \vec{a}_1/2$ und die Vektoren $\vec{b}_{\text{O}1}$, sowie $\vec{b}_{\text{O}2}$ markieren die Position der hervorstehenden Sauerstoffatome.

4.2.3 Vorwissen über die Calcit($10\bar{1}4$)-Spaltebene

Die Oberflächenstruktur der Calcit($10\bar{1}4$)-Spaltebene wurde im Ultrahochvakuum, unter Umgebungsbedingungen und in Flüssigkeiten mit verschiedenen Techniken untersucht.^{256,257,258,255,252,259} Mit AFM im Kontaktmodus konnten einige Details der Calcit($10\bar{1}4$)-Oberfläche, einschließlich des Rechteckgitters aus Calcium-Ionen²⁵² (ähnlich Abb. 4.19 a)) und der charakteristischen Zick-Zack-Struktur, die aus den hervorstehenden Sauerstoffatomen gebildet wird²⁵⁸ (ähnlich Abb. 4.19 b)), beobachtet werden. Hiller *et al.* und Rode *et al.* beobachteten neben der Zick-Zack-Struktur der vorstehenden Sauerstoffatomen, eine rechteckige Struktur mit dem halben Gitterabstand in $[\bar{4}21]$ -Richtung (d. h. $a'_1 = 0.40$ nm, $a'_2 = 0.5$ nm).^{16,260} Raina *et al.* beschrieben die Beobachtung einer verzerrten (1×1)-Struktur auf der gespaltenen Calcit Oberfläche.²⁶¹ Diese Verzerrung wurde der unterschiedlichen Orientierungen einiger Carbonat-Gruppen in der Oberflächen zugeschrieben.²⁶¹ Da die folgenden Experimente mit dem qPlus-Sensor unter üblichen Laborbedingungen statt finden, d. h. ohne Trocknung oder Filtration der Luft durchgeführt werden, ist eine Kondensation von Wasser sehr wahrscheinlich. Wie bereits angesprochen, ist die Bildung von ultradünnen Kondensatfilmen auf beliebigen Oberflächen, die Luft ausgesetzt werden, hinreichend belegt (vgl. Kap. 1.1)^{14,15,20,29,28,30,31,32,33} Abhängig von der Probe können geordnete Hydratschichten vorhanden sein. Die Dicken der geordneten Hydratschichten auf verschiedenen Proben reichen von

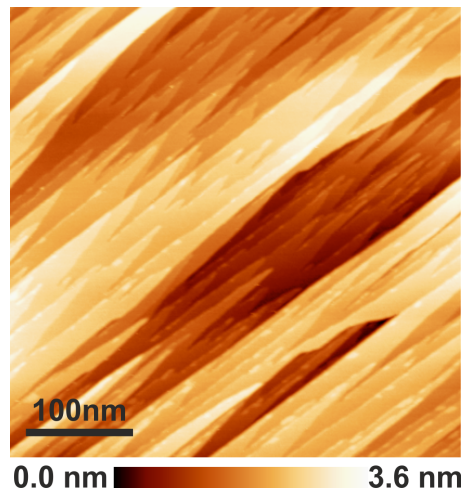


Abbildung 4.15: : Calcit($10\bar{1}4$)-Spaltebene. Übersichtsaufnahme der frisch gespaltenen Calcit($10\bar{1}4$)- Spaltebene in Luft. Es sind ein- und mehratomige Stufen, mit einer Stufenhöhe von ~ 300 pm, sichtbar (Literaturwert: 316 pm).²⁵² Der Kristall wurde mit einer Rasierklinge gespalten. Es ist bekannt, dass so atomar flache Oberflächen hergestellt werden können. Scanparameter: $\Delta f = 9$ Hz, $A = 500$ pm.

200 pm bis 345 pm.^{132, 237, 133, 262, 124, 259}

Im Folgenden sollen nun die neuen Messungen mit Saphir-Spitzen auf der Calcit ($10\bar{1}4$)-Spaltebene gezeigt werden. Es wird ein qPlus-Sensor mit Saphir-Spitze und den Sensorparametern $f_0 = 32169$ Hz, $k = 1280$ N/m, $Q_{\text{air}} = 1760$ verwendet.

4.2.4 Hydratlagen auf Calcit

Die Calcitproben werden im Folgenden durch das Spalten eines Calcit-Kristalls mit einer Rasierklinge präpariert. Abbildung 4.15 zeigt eine Übersichtsaufnahme einer so gespaltenen Calcit($10\bar{1}4$)-Oberfläche an Luft. Direkt nach dem Spalten findet man eine saubere und adsorbatfreie Oberfläche mit natürlich vorkommenden Stufen. Für monoatomare Stufen kann eine Stufenhöhe von ~ 316 pm gemessen werden.

Abbildung 4.16 zeigt ein $\Delta f(z)$ -Spektrum, aufgenommen mit einer atomar auflösenden Spitze (siehe Abb. 4.18 und Abb. 4.20) auf der Calcit-Spaltebene aus Abb. 4.15. Die Wechselwirkung zwischen der Saphir-Spitze und dem Wasser kondensatfilm auf der Calcit-Oberfläche beginnt bei einem Abstand von etwa 14 nm. Anfänglich dominieren attraktive Kräfte die Wechselwirkung (negative Frequenzverschiebung). Diese können durch VdW-Wechselwirkung, langreichweitige elek-

trostatische Wechselwirkung aber auch Meniskus-Kräften erklärt werden. Näher an der Oberfläche zeigt das Spektrum klar drei Oszillationen deren Maxima mit H1, H2 und H3 indiziert sind. Diese Peaks resultieren aus der Wechselwirkung der Spitze mit den geordneten Wassermolekülen, welche auf der Calcit($10\bar{1}4$)-Spaltebene Hydratlagen bilden.¹²⁴ Die zugehörige Kraft ist bekannt als Hydrationsrepulsion (vgl. Strukturkräfte/Hydratkräfte Kap. 1.2).^{158,58}

Simulationen verschiedener Forschungsgruppen, welche mehrere Nanometer dicke Wasserphasen miteinbezogen, zeigten die Bildung von Hydratlagen, in denen die Wassermoleküle auf der Calcit($10\bar{1}4$)-Spaltebene geordnet sind. Der Abstand zwischen der ersten Hydratlage und der Oberfläche beträgt ~ 220 pm, eine weitere Hydratlage wurde ~ 350 pm entfernt gefunden.^{263,264,265} Fenter²⁵⁶ *et al.* und Geissbühler²⁵⁹ *et al.* konnten den theoretischen Wert von ~ 220 pm für die erste Hydratlage Röntgenstreuexperimenten bestätigen. Kürzlich berichtete Imada *et al.* drei geordnete Hydratlagen auf der Calcit($10\bar{1}4$)-Spaltebene in einer Pufferlösung mit FM-AFM²⁶⁶ gemessen zu haben. Unsere Messungen unterstützen diese Ergebnisse.

Die Dicken, der in Abb. 4.16 gezeigten Hydratlagen variieren von $d_{H1} = 220$ pm für die erste Hydratlage bis $d_{H2,H3} = 380$ pm für die zweite und dritte Lage. Die unterschiedlichen Dicken der drei Hydratlagen auf Calcit können das Resultat von verschiedenen Effekten sein. Erstens: Der Einfluss der ionischen Oberfläche wird mit dem Abstand abnehmen. Mit wachsendem Abstand ist daher die Ordnung der Wassermoleküle in der Hydratlage geringer. In Kap. 4.1.2 wurde gezeigt, dass die erste Hydratlage auf dem Ionenkristall KBr bei ~ 200 pm liegt.¹⁴ Die gemessene Dicke der ersten Hydratlage auf KBr stimmt mit der Dicke von H1 auf der ionischen Calcit Oberfläche weitestgehend überein. Dies weist auf eine stärkere Wechselwirkung der ersten Hydratlage mit der ionischen Oberfläche hin. Diese erste Lage bildet für die weiteren Hydratlagen eine Pufferschicht. Diese erhöht den Abstand der weiteren Hydratlagen zur Oberfläche und schirmt daher das durch das Substrat verursachte Feld zusätzlich ab.

Zweitens: Die Ionenkonzentration in den Hydratschichten kann variieren. Durch Ionenhydratation kann dies dann zu einer Dickenvariation der Hydratlagen führen. Dieser ionenabhängige Hydrateffekt und die damit verbundene Hydratlagendicke wurde kürzlich mit $\Delta f(z)$ -Spektren auf der Muskovit-Elektrolyt-Grenzfläche

nachgewiesen.²³⁷ Hydrathüllen von Ionen und Oberflächen sind Gegenstand aktueller Forschung, da sie im Gespräch sind die Selbstorganisation von Molekülen und das Wachstum von Kristallen zu beeinflussen.

Auch Doppellageneffekte können nicht ausgeschlossen werden,⁵⁸ sind aber auf Ionenkristallen sehr viel unwahrscheinlicher als Hydrateffekte (vgl. Kap. 1.2).

Summieren wir die individuell geordneten Hydratlagenhöhen auf, so erhalten wir eine totale Dicke von etwa 1 nm für die gesamte geordnete Wasserphasenschicht. Das Verstehen der Einflüsse und der Struktur von Wasserlagen auf Oberflächen ist wichtig für Oberflächensegregation, Oberflächenreaktionen, einschließlich Rekonstruktionen, Heilung von Defekten und Korrosion. Dies öffnet uns ein weiteres breites Feld für Experimente in Verbindung mit Hydrateffekten und Hochauflösung. Im Folgenden wollen wir nun Hochauflösung und Defekte auf der Calcit($10\bar{1}4$)- Spaltebene in Luft zeigen.

4.2.5 Hochauflösung auf Calcit an Luft

In Abschnitt 4.1.4 wurde die neue Methode (Q -Spektroskopie) zur Optimierung der Scanparameter für Hochauflösung an Luft gezeigt. Diese ist im Prinzip für beliebige Spitzen und Ionenkristalle anwendbar. Die optimalen Abbildungsparameter sind von der jeweiligen Spitzen-Proben-Konfiguration abhängig.¹⁴ Die Güte Q hat unter Umgebungsbedingungen eine starke Amplitudenabhängigkeit (vgl. Kap. 4.1). Die Technik basiert auf dem Bestimmen der optimalen Schwingungsamplitude zur Optimierung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses (SNR). In Abb. 4.17 ist das normierte SNR der Saphir-Spitze, die für die atomare Auflösung auf Calcit verwendet wurde, dargestellt. Das SNR zeigt ein Plateau für Amplituden zwischen $50 \text{ pm} < A_{\text{opt}} < 160 \text{ pm}$. Dieses Plateau zeichnet das optimale Amplitudenregime für die atomare Auflösung in dieser Spitzen-Proben-Konfiguration aus (vgl. Kap. 4.1).^{14,15} Die Verwendung von kleinen Amplituden ($A < 160 \text{ pm}$) stellt sicher, dass die Spitze in den ersten Hydratlagen schwingt.¹⁴ Die folgenden, atomar aufgelösten Daten werden im optimierten, kleinen Schwingungsamplitudenregime aufgenommen.

Abbildung 4.18 zeigt zwei verschiedene Oberflächengitter der Calcit($10\bar{1}4$)- Spaltebene.

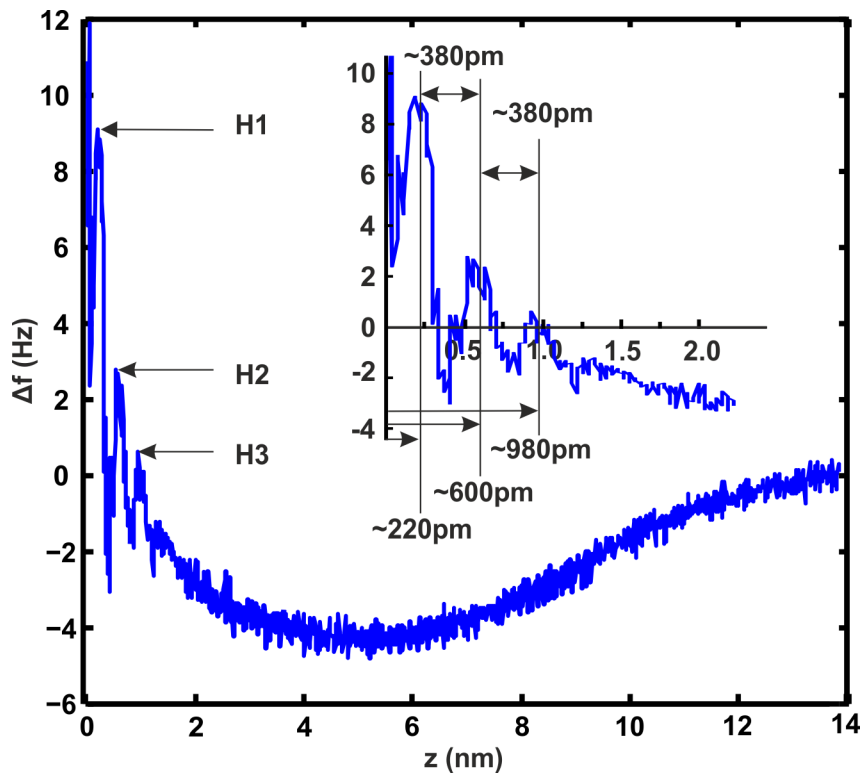


Abbildung 4.16: Frequenzverschiebung (Δf)-gegen-Abstand (z)-Spektrum. Im Spektrum sind wenigstens drei Oszillationen zu erkennen die indiziert sind mit H1, H2 und H3. Die Spitzen entsprechen den ersten drei Hydratschichten auf der Calcit($10\bar{1}4$)-Spaltfläche. Die Oszillationen werden durch die in Kap. 1.2 erklärten Hydratkräfte verursacht. Die Dicken der Lagen sind: H1 ~ 220 pm, H2 und H3 ~ 380 pm. Das Variieren der Höhen kann mit der Anwesenheit von gelösten und hydrierten Ionen in den geordneten Hydratschichten oder dem schwindenden Einfluss des Kristallfeldes mit dem Abstand in Verbindung stehen.

An der Oberfläche werden je Elementarzelle zwei Carbonat-Anionen (CO_3^{2-})- und zwei Ca^{2+} -Ionen der Umgebung ausgesetzt. Jedes CO_3^{2-} -Anion ist planar und relativ zur Oberflächenebene geneigt, so dass ein Sauerstoffatom über die Ebene ragt. Dadurch bilden die Sauerstoffatome eine Art Zick-Zack-Linie, die entlang der $[\bar{4}21]$ -Richtung verläuft. In Abb. 4.18 a) werden die hervorstehenden Sauerstoffatome als Erhebungen abgebildet. Dieses Oberflächenfeature der ($10\bar{1}4$)-Spaltebene wurde bereits zuvor berichtet.^{16, 266, 252, 255, 257} Abbildung 4.18 b) zeigt eine rechteckige Struktur mit halben Gitterabstand in $[\bar{4}21]$ -Richtung. Dieser Kontrast kann verstanden werden, indem man die abgebildeten Features den Calcium-Ionen anstatt den hervorstehenden Sauerstoffatomen zuschreibt.^{260, 16}

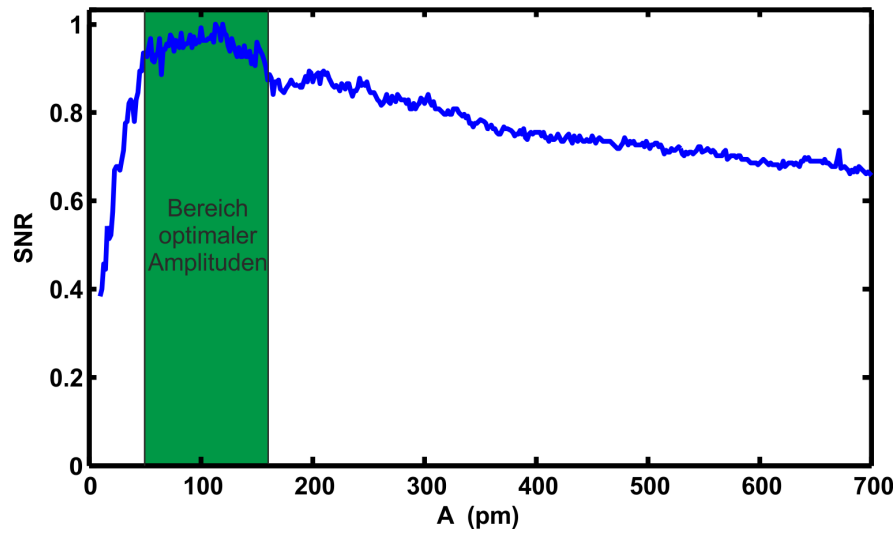


Abbildung 4.17: Normiertes Signal-zu-Rausch-Spektrum des verwendeten Sensors mit Saphir-Spitze auf der Calcit($10\bar{1}4$)-Spaltebene. Der optimale Amplitudenbereich ist grün markiert. Durch Verwendung von Amplituden in diesem Bereich können Aufnahmen mit der besten atomaren Auflösung erzielt werden. Das Spektrum wurde mit der in Kap. 4.1 beschriebenen Methode berechnet.¹⁴

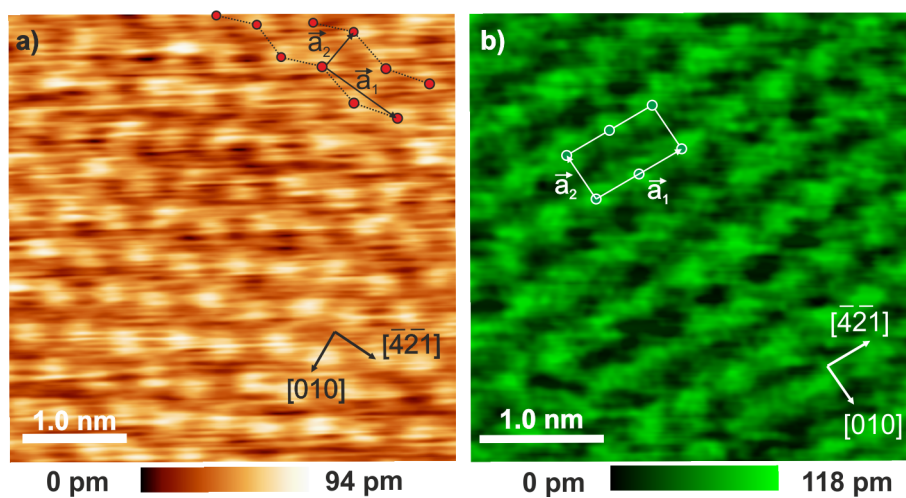


Abbildung 4.18: Abbildbare atomare Strukturen auf der Calcit($10\bar{1}4$)-Spaltebene an Luft. a) Zick-Zack-Struktur, gebildet von den herausragenden Sauerstoffatomen (Einheitszelle siehe Abb. 4.14). Scanparameter: $\Delta f = 138$ Hz, $A = 118$ pm. b) Calcium Untergitter²⁶¹ 35. Scanparameter: $\Delta f = 100$ Hz, $A = 118$ pm.

Der Kontrastwechsel kann durch eine Änderung in der Spitzenterminierung erklärt werden. Auf ionischen Kristallen ist ein Wechsel der Spitzenterminierung sehr einfach möglich.^{233, 16, 14} Das Frontatom, Ion oder Molekül an der Spitze be-

stimmt den Abbildungscontrast.²³³

Der verwendete Sensor trägt zwar eine Saphir-Spitze, eine Kontamination der Spitze mit Oberflächenmaterial oder Material der Umgebung kann während der Abbildung der Oberfläche jedoch nicht ausgeschlossen werden. Die Spitzenterminierung kann auch manuell durch leichte Kollisionen zwischen Spitze und Oberfläche variiert werden.^{14,15}

Saphir-Spitzen auf Calcit können entweder positiv (Al^{3+} , Ca^{2+}), negativ (O^{2-} , CO_3^{2-}) oder mit Adsorbaten gesättigt und daher mehr oder weniger neutral sein. Am wahrscheinlichsten ist eine Terminierung mit Oberflächen Material und daher eine geladene Spitze bestehend aus Ca^{2+} - oder CO_3^{2-} - Ionen. In Abhängigkeit von der Ladung des Frontatoms der Spitzen kann man entweder das rechteckige Gitter der Calciumionen (positiv geladene Spitze) oder die Zick-Zack-Struktur der vorstehenden Sauerstoffatome (negativ geladene Spitze oder nahezu neutrale Spitze) abbilden. Abbildung 4.19 a) und b) zeigen gefilterte und Gitter-gemittelte experimentelle Daten der Calcit(10 $\bar{1}$ 4)-Spaltfläche die wir durch unterschiedliche Spitzenterminierungen begründen. Beide Bilder beinhalten eine Skizze, welche die Position der Atome und der Vektoren der Oberflächeneinheit zelle zeigen.

Es soll noch angemerkt werden, dass auf Calcit bereits vor Saphir einige andere Spitzenmaterialien wie Wolfram, Platin-Iridium, Silizium und Diamant getestet wurden, jedoch nicht die gewünschte Hochoflösung erzielt werden konnte. Saphir-Spitzen zeigen sich als sehr robust auf verschiedenen Oberflächen, auch bei harten Stößen und sind daher für die Abbildung von Ionenkristalle mit atomarer Auflösung vorwiegend in Gebrauch.¹⁴ Auf Kaliumbromid konnte durch die Instabilität von Defekten, keine wahre atomare Auflösung gezeigt werden (z. B. atomare Defekte oder atomar aufgelöste Stufenkanten, vgl. Kap. 4.1).

In Abb. 4.20 zeigen wir nun wahre atomare Auflösung auf Calcit durch das Abbilden von monoatomaren Defekten und Stufen mit atomarer Auflösung auf beiden Terrassen. In Abb. 4.20 a) ist das fehlende Sauerstoffatom in der Zick-Zack-Struktur klar erkennbar. Dieser monoatomare Defekt ist mit einem weißen Pfeil markiert. Abbildung 4.20 b) zeigt eine atomar aufgelöste Stufe. Die Atome können auf beiden Terrassen abgebildet werden. Die Stufenhöhe, welche durch das Liniensprofil in Abb. 4.20 c) nachvollzogen werden kann, stimmt gut mit dem Literaturwert von 316 pm überein. Die Verschmierung bzw. Ausfransung (eng. fringes)

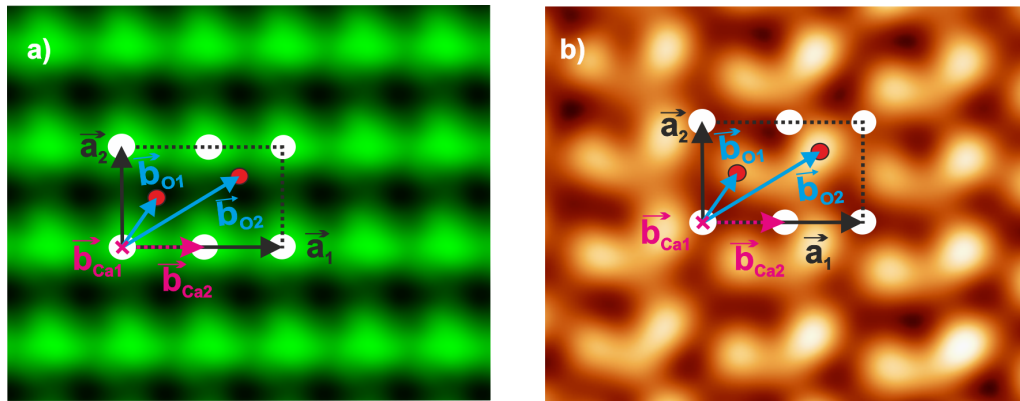


Abbildung 4.19: Calcit($10\bar{1}4$)-Spaltebene. a) gefiltert und Gitter-gemittelte Messdaten des rechteckigen Gitters, aufgebaut von den Calcium-Ionen (Ca^{2+}). b) gefiltert und Gitter-gemittelte Messdaten, der herausragenden Sauerstoffatome.

auf der Stufenkante resultiert aus langreichweitigen Kraftbeiträgen, VdW-Kraft oder elektrostatischer Kraft und wurde bereits zuvor in UHV-Experimenten beobachtet.²⁶⁷

4.2.6 Zusammenfassung Erkenntnisse auf Calcit

Es wurde gezeigt, dass auf der Calcit($10\bar{1}4$)-Spaltebene bei Raumtemperatur und unter normalen Laborbedingungen drei eisartige Hydratlagen existieren. Hierzu benutzen wir Δf - z -Spektren. Durch die Oszillation mit kleinen Amplituden ($A < 150$ pm) in den ersten Hydratlagen war es möglich, wahre atomare Auflösung direkt an Luft und ohne spezielle Behandlung der Probe zu zeigen. Dies wurde durch die Abbildung der verschiedenen Oberflächengitter auf Calcit und dem Abbilden monoatomarer Stufen mit atomarer Auflösung, sowie durch das Abbilden eines monoatomaren Defektes in der Zick-Zack-Struktur, demonstriert. Durch Vergleich mit zuvor veröffentlichten, theoretischen und experimentellen Arbeiten konnte eine hohe Sensitivität auf die Hydratlagendicke gezeigt werden. Dies erschließt ein breites Feld an weiteren Experimenten in Verbindung mit Hydrateffekten auf Oberflächen, Nanopartikeln und auch biologischen und chemischen Probensystemen und Strukturen. Nicht zuletzt ist diese Technik vielversprechend für das Messen koloidaler Kräfte. Da Calcit in biologische Anwendungen eingesetzt wird, sind diese Daten eine Demonstration von Hochauflösung, in

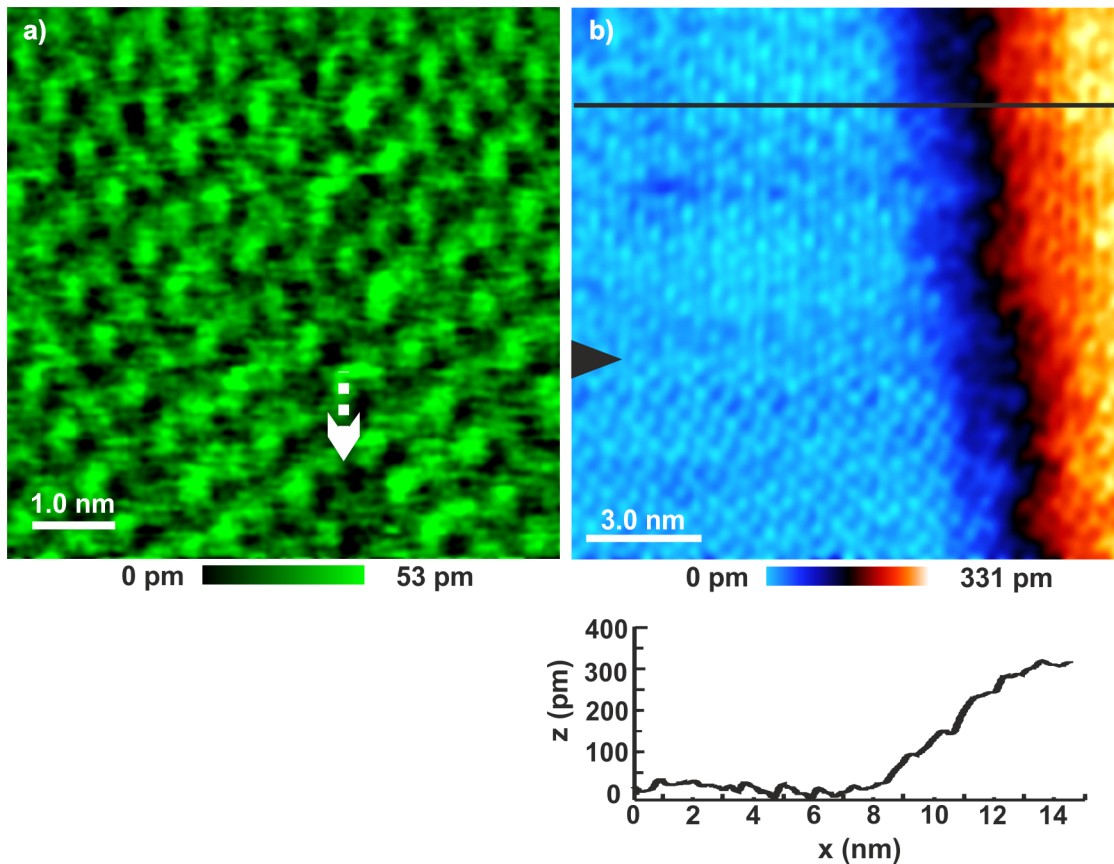


Abbildung 4.20: Wahre atomare Auflösung von Stufen und Defekten auf der Calcit($10\bar{1}4$)-Spaltebene an Luft. a) Zick-Zack-Struktur aus Sauerstoffatome bzw. "row paring"-Struktur mit einem atomaren Defekt, markiert mit einem Pfeil. Es fehlt ein Sauerstoffatom. Scanparameter: $\Delta f = 100$ Hz, $A = 150$ pm. b) Atomare Stufe mit atomarer Auflösung auf beiden Terrassen. Ein Spitzenwechsel ist mit einem Pfeil markiert. Scanparameter: $\Delta f = 260$ Hz, $A = 117$ pm.

biologisch relevanter Umgebung gemessen wurden.

Die Möglichkeit der atomaren Auflösung an Luft ermöglicht eine Vielzahl von neuen Experimenten mit extrem hoher Auflösung und in realistischen Umgebungen. Mit dem neu eingeführten, chemisch inerten, sehr harten und unter normalen AFM Bedingungen ($T \sim 45$ K - 300 K) säureresistenten Spitzenmaterial Saphir können nun auch extreme Umgebungen in Erwägung gezogen werden. Korrosion und Lösungsprozesse auf atomarer Ebene in Säuren wären denkbare Einsatzgebiete.

Bevor wir uns weiteren Probensystemen und dadurch neuen Problemstellungen zuwenden, wollen wir noch einmal die Probleme und Effekte, die auf Ionenkris-

tallen auftraten und im vorhergehenden Kapitel erläutert wurden rekapitulieren.

4.3 Zusammenfassung der Erkenntnisse auf Ionenkristallen

Im Vorherigen wurden die Auswirkungen natürlicher Umgebungsbedingungen auf ionische Kristalle gezeigt. Am Beispiel KBr wurde demonstriert, dass der Kondensatfilm auf ionischen Kristallen zur Möglichkeit der Dissoziation und der Rekristallisation der Kristalloberfläche führen kann. Wachstum oder Mobilität von Stufen wurde dann beobachtet, wenn eine Spaltfläche mit vielen Defekten oder hoher Stufendichte und damit einer hohen Oberflächenenergie vorlag. Es wurde mit FM-AFM-Messungen gezeigt, dass Oberflächen durch Umstrukturierung, über Dissoziation von Stufen und Schließen von Defekten durch Rekristallisation, von einem energetisch höheren in einen energetisch günstigeren Zustand übergeführt werden. Bei bereits niederenergetischen (wenig gestuften oder defektfreien) Oberflächen war keine derartige Umstrukturierung zu beobachten, d. h. die Oberflächen sind in diesem Fall stabil. Durch Energiezufuhr durch Manipulation der Oberfläche mit der Spitze, konnte jedoch auch auf zuvor stabilen Oberflächen, Prozesse zur Umstrukturierung angeregt werden.

Durch die erworbenen Erkenntnisse kann das Problem der Stufenmobilität bzw. einer sich verändernden Oberfläche durch eine gute Spaltung oder eine gewisse Zeitspanne zur Relaxation behoben bzw. umgangen werden (vgl. Kap. 4.1.1). Außerdem lassen sich Spitzen und Probe gezielt durch Oberflächen Penetrationen manipulieren, wodurch einerseits frische Stufen und Terrassen erzeugt werden können, andererseits der Spitzenapex manipulierbar ist.

Weiter wurde gezeigt, dass der Kondensatfilm auf der Oberfläche einerseits zur Möglichkeit von Umstrukturierung und einer aktiven Oberfläche, andererseits aber auch zu einer hohen Dämpfung der Spitzenoszillation führt. Der oft sprunghafte Übergang in die verschiedenen Bereiche mit niedriger und darauffolgend hoher Dämpfung (niedrige Güten) bedingen die Notwendigkeit einer stabilen Sensoreinheit und einer Messelektronik mit einem großen dynamischen Regelbereich

für die Anregung des Sensors.¹⁴ Die stabile Sensoreinheit liegt in Form des qPlus-Sensors durch seine hohe Steifigkeit vor. Durch die Steifigkeit über 1000 N/m sind Übergänge von einem Oszillationsbereich zu einem anderen (vgl. Kap. 1.5 und Kap. 4.1) als kleine Störung zu betrachten,¹⁴ was für die weichen, kommerziellen Si-Cantilever nicht gilt. Durch die neue Messelektronik^{viii} in Kombination mit Quarzcantilevern sind nun kleinste Amplituden bei beliebigen Bedingungen (Temperatur, RH, Dicke des Kondensatfilms) erreichbar.

Für kleine, zu detektierende Signale ist Rauschen ein bekanntes Problem. Es wurde gezeigt, dass die Rauschterme durch die starke Amplitudenabhängigkeit der Güte an Luft stark affektiert werden (vgl. Kap. 1.3.3 und Kap. 4.1). Kleinen Amplituden für hohe Sensitivität auf kurzreichweitige Kräfte in Kombination mit der Bestimmung der höchstmöglichen Güte (vgl. Kap. 4.1.4) führten zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses. Die Bestimmung der optimalen Scanparameter liefern das optimale Signal-zu-Rausch-Verhältnis und ermöglichen so den bestmöglichen atomaren Kontrast.

Durch die hohe Sensitivität der Mikroskope und Sensoren können Hydratlagen nachgewiesen (durch Oszillationen in $\Delta f(z)$ -Spektren oder durch Abbildung der Hydratlagenstruktur) und die Dicken der einzelnen Hydratlagen mit sehr hoher Genauigkeit bestimmt werden. Die gemessenen Werte stehen in sehr guter Übereinstimmung mit Literaturwerten, die aus Röntgenstreuexperimenten, AFM-Experimenten anderer Gruppen und MD-Simulationen erhalten wurden. Durch die Neuerungen konnte erstmalig wahre atomare Auflösung an Luft auf Ionenkristallen demonstriert werden. Neben Ionenkristallen und den eher elektrostatischen Abbildungsmechanismen soll nun die Hochauflösung von nicht ionischen Oberflächen und Molekülen demonstriert werden. Beginnen wollen wir mit graphitischen Oberflächen an Luft.

^{viii}Nanonis Elektronik, Specs Surface Nano Analysis GmbH, Voltastrasse 5, 13355 Berlin, Deutschland.

5 Graphitische Oberflächen an Luft

Schlussfolgerungen, Bilder und Teile des Textes in diesem Kapitel wurden bereits in ACS NANO^{20, 15} veröffentlicht und können deshalb identisch sein^{i, ii}.

In diesem Kapitel werden wir uns mit graphitischen Oberflächen, d. h. mit Graphen bedeckten Oberflächen an Luft beschäftigen. In Zukunft könnte die Herstellung von elektronischen Bauteilen und Geräten aus Graphen oder anderen 2D-Kristallen, sowie ihre Kombination zu Heterostrukturen (Sandwichstrukturen) ein wichtiger Bestandteil der modernen Industrie werden.²⁶⁸ Im Falle eines dreidimensionalen Kristalls sind nur die Oberflächenatome der Umgebung ausgesetzt, im Falle eines zweidimensionalen Kristalls sind jedoch alle Atome an der Oberfläche und daher ungeschützt. Dies kann die elektronischen Transporteigenschaften durch unerwünschte Adsorbate leicht beeinflussen.²⁶⁹

Es ist daher notwendig ihre Oberflächeneigenschaften, mögliche Adsorptionsprozesse und Reaktionen in den verschiedenen Umgebungen, in denen sie verarbeitet und angewendet werden, zu kennen und zu analysieren.

Ziel dieses Projektes war es, unseren Beitrag hierzu an Luft zu leisten und zusätzlich atomare Auflösung von Ionenkristallen, nicht ionische und auch zweidimensionale Kristalle, atomar abzubilden. Die Hochauflösung dieser Oberfläche ermöglicht es nicht zuletzt gefertigte Bauteile auf atomare Defekte und Adsorbate

ⁱD. S. Wastl, F. Speck, E. Wutscher, M. Ostler, T. Seyller, F. J. Giessibl, „*Observation of 4 nm Pitch Stripe Domains Formed by Exposing Graphene to Ambient Air*“, ACS NANO **7**, 10032-7 (2013)

ⁱⁱD. S. Wastl, A. J. Weymouth und F. J. Giessibl, „*Atomically Resolved Graphitic Surfaces in Air by Atomic Force Microscopy*“, ACS NANO **8**, 5233-9 (2014)

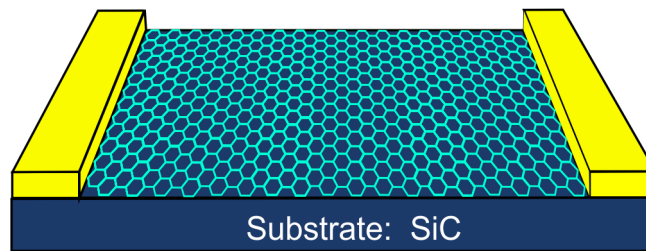


Abbildung 5.1: Idealisierte Graphenprobe. Prinzipiell ist jegliches Substrat und jegliche Herstellungsart des Graphens stilisiert.

zu untersuchen. Um dies zu erreichen haben wir neben den Effekten auf Ionenkristallen neue Herausforderungen zu meistern. Zu diesen gehören unter anderem die Reaktivität der Oberflächen.

Eine der gängigsten Graphenprobenarten ist das exfolierte Graphen.^{270,271} Die Herstellung einer Graphenflocke (oder anderer 2D-Kristallproben) durch Exfoliation wird hauptsächlich unter Umgebungsbedingungen durchgeführt.^{270,271,272} Die Proben werden anschließend meist bis zu ihrem Gebrauch an Luft gelagert oder in Folge von verschiedenen Prozessschritten Umgebungsbedingungen ausgesetzt (z. B. Nanostrukturierung).^{272,271,270} Hierdurch geraten die Oberflächen in Kontakt mit Wasserdampf, Sauerstoff, Stickstoff, Edelgasen, Kohlenstoffoxiden und allen anderen Bestandteilen der Laborluft, einschließlich Schadstoffen und Aerosolen, die auf der Probe adsorbieren können. Als Konsequenz weichen solche Proben oft von der Konzeption einer idealen Oberfläche auf einem beliebigen Substrat ab.

Ideale Graphenproben werden meist, wie in Abbildung 5.1 dargestellt. In dieser Darstellung treten keine Deformationen von Substrat und Oberfläche, Verunreinigungen, Defekte oder Stufen auf. Auch die Kontakte sind wohldefiniert und Adsorbate existieren nicht.

Wir werden verschiedene Effekte kennenlernen und analysieren, die durch die Reaktivität (oder andere Eigenschaften) der spezifischen Oberflächen und ihrer Interaktion mit dem Wasser-Luft-System (Flüssigkeit-Gas-System) auftreten. Die Proben werden somit vom Idealfall abweichen.

Verwendet werden im Folgenden Graphit (HOPG; highly oriented pyrolytic graphite) und epitaktisch gewachsenes Graphen auf SiC(0001). Die epitaktisch gewachsenen Graphenproben werden unterschieden zu Monolagengraphen (MLG),

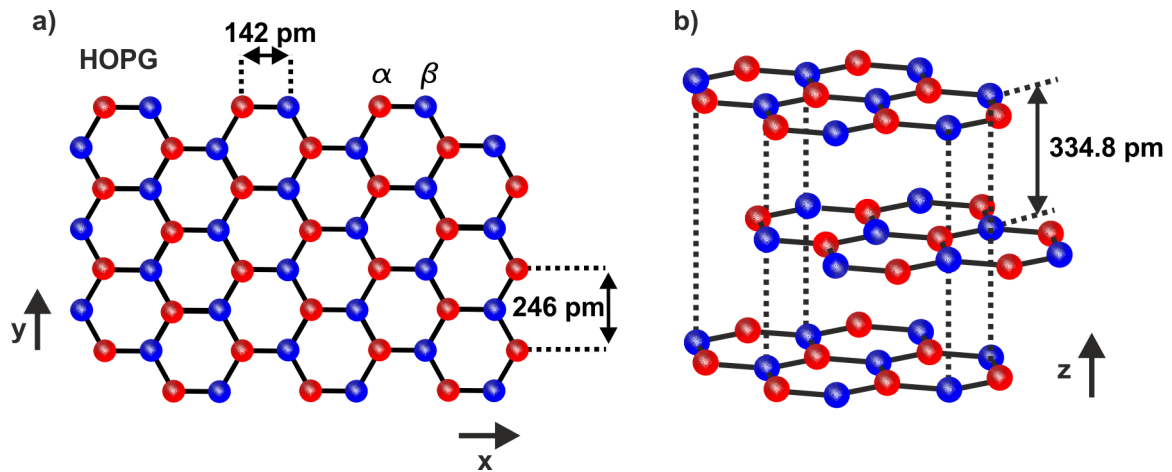


Abbildung 5.2: Graphit (HOPG; highly oriented pyrolytic graphite) a) Oberflächenstruktur und b) Skizze des dreidimensionalen Kristalls. Der dreidimensionale HOPG-Kristall wird gebildet, indem ein-atomare Lage hexagonal angeordneter Kohlenstoffatome aufeinander gestapelt werden. Die Schichtung führt zum Vorhandensein von α - und β - Atomen, welche sich nur dadurch unterscheiden, dass sich ein oder kein Atom in der direkten Lage unter ihnen befindet. In einer Lage beträgt der Abstand zweier benachbarter α -oder β -Atome 246 pm, während der Abstand zwischen α - und β - Atom 142 pm beträgt. Der Lagenabstand wird mit ~ 335 pm bei Raumtemperatur beziffert.^{273, 274}

bilagen Graphen (BLG) und quasi freistehendes monolagen Graphen (QFMLG), jeweils auf Siliziumcarbid SiC(0001). Die Graphenproben wurden von der Gruppe um Professor Th. Seyllerⁱⁱⁱ zur Verfügung gestellt. Im Folgenden soll nun erst auf die graphitischen Proben eingegangen und die Schwierigkeit ihrer Abbildung an Luft aufgezeigt werden. Im Weiteren werden dann die Messungen zu den jeweiligen Oberflächen und deren Analyse erfolgen.

5.1 Probensystem: graphitische Oberflächen

Als erste Probe mit graphitischer Oberfläche wollen wir Graphit bzw. HOPG (eng. highly oriented pyrolytic graphite) betrachten. Abbildung 5.2 zeigt eine atomare Lage des HOPG-Kristalls (Abb. 5.2 a)). Abbildung 5.2 b) zeigt das Arrangement der atomaren Lagen zueinander, die den dreidimensionalen Kristall

ⁱⁱⁱTechnische Universität Chemnitz, Institut für Physik, Technische Physik, Reichenhainer Straße 70, Neues Physikgebäude (NPhG), Raum P136, 09126 Chemnitz

aufbauen. Durch das Stapeln der einzelnen Atomlagen hat der HOPG-Kristall nur eine geringe Härte von 1-2 auf der Mohsskala (vgl. Tab. 2.1) in z -Richtung und somit normal zur Oberfläche (vgl. Abb. 5.2 b). Die Bindungsenergie zwischen den einzelnen Lagen (z -Richtung) des dreidimensionalen Graphit beträgt nur 25 meV pro Atom. Diese wird hauptsächlich durch die wirkenden Van-der-Waals-Kräfte zwischen den einzelnen Flächen gegeben.^{275,276} Der Abstand zwischen den Ebenen im HOPG beträgt 335 pm, dies ist in Abb. 5.2 b) dargestellt.²⁷³ Die Bindung zwischen den Lagen ist vor allem im Vergleich mit der planaren x - y -Fläche und somit kovalenten Bindung mit 7.8 eV pro Atom sehr gering. Die Bindung zwischen den Lagen kann leicht durch eine externe Kraft überwunden werden. Somit kann Graphit einfach in eine Richtung zerteilt (durch Stempel oder Tesafilm) und so als Lagenstruktur auf andere Wirtskristalle aufgebracht werden (Exfoliation).^{270,271} Lösen wir nur eine einzelne Lage ab oder dünnen die erhaltene Lagenstruktur bis zu einer atomaren Lage aus, so erhalten wir eine zweidimensionale hexagonale Wabenstruktur aus Kohlenstoffatomen, wie in Abb. 5.2 a).²⁷⁰ Zwei der drei 2p-Orbitale (p_x und p_y) und das 2s-Orbital der Kohlenstoffatome, die das Gitter bilden, sind entartet (energetisch gleich) und bilden drei sp^2 -Hybridorbitale. Die hexagonale Wabenstruktur erhalten wir dadurch, dass die drei sp^2 -Hybridorbitale eine planare Konfiguration mit einem Zwischenwinkel von 120° einnehmen (vgl. Abb.5.2). Dieses zweidimensionale Arrangement von Kohlenstoffatomen ist als Graphen bekannt.²⁷⁰ Im Jahre 2010 wurde für die Entdeckung und Isolierung (durch Exfoliation) von Graphen der Nobelpreis in Physik an Novoselov und Geim verliehen.²⁷⁰

Außer durch das Zerteilen von Graphit kann Graphen auch auf verschiedenste andere Weisen hergestellt werden.^{270,277,278} Eine für die AFM Untersuchung effiziente, schnell zugängliche Oberfläche bietet epitaktisches Graphen auf 6H-SiC(0001), da es auf ganzen Wafern gewachsen werden kann.²² Die uns zur Verfügung gestellten Proben wurden durch die Methode der thermischen Dekomposition von Siliziumcarbid in einer Argonatmosphäre gewachsen.²⁷⁹ Hergestellt wurden die MLG-, BLG- und QFMLG- Proben am Lehrstuhl von Prof. Dr. Th. Seyler.^{281,277,280,22,278,24,279} Zur genauen Herstellung der Proben und der Methodik hierzu siehe Ref. [22] und Ref. [278]. Die Graphenproben MLG, BLG und QFMLG unterscheiden sich im Wesentlichen durch ihren Aufbau in den obersten Lagen

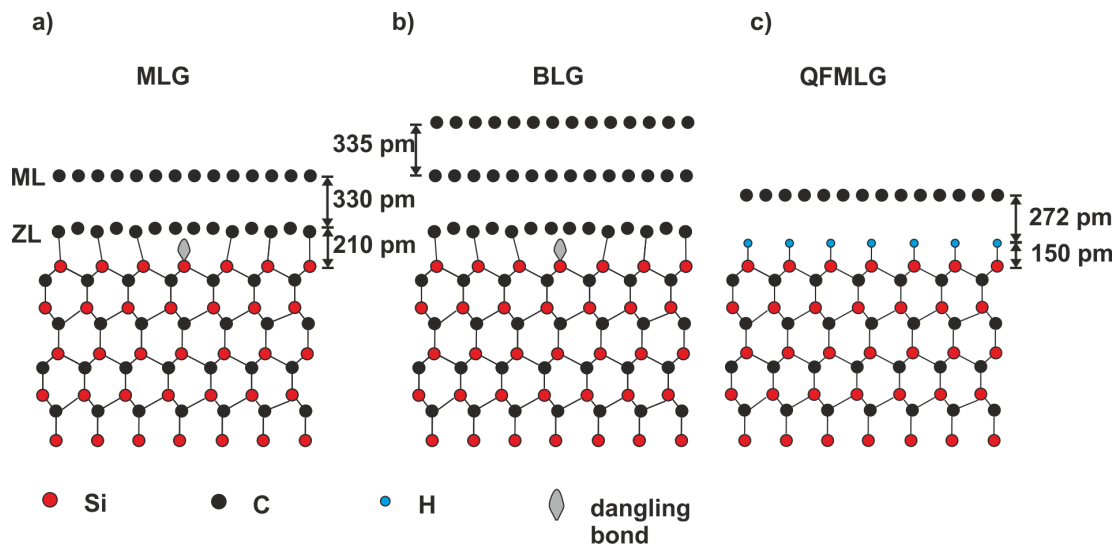


Abbildung 5.3: Modell von epitaxialen Graphen auf 6H-SiC(0001): a) Monolagen (eng. monolayer) Graphen (MLG) und b) bilagen (eng. bilayer) Graphen (BLG) auf SiC. Das Graphen (MLG und BLG) sitzt auf einer Zwischenschicht (ZLG) die graphitische Eigenschaften hat, jedoch an das SiC-Substrat gebunden ist. Im Falle von MLG und BLG existieren ungesättigte Bindungen des SiC(0001).^{279,280} c) Wasserstoff-interkaliertes Graphen auf 6H-SiC(0001) ist vom SiC(0001)-Substrat durch eine H-Atomlage separiert. Durch die Wasserstoff-Interkalation werden kovalente, ungesättigte Bindungen, abgesättigt, Defekte können nicht ausgeschlossen werden.^{24,280}

(siehe Abb. 5.3). MLG (Abb. 5.3 a)) und BLG (Abb. 5.3 b)) sitzen nicht direkt auf der SiC-Oberfläche. Die erste Graphenschicht befindet sich auf einer rauen (Rauigkeit ~ 100 pm),^{282,283,284,285} kohlenstoffreichen Zwischenschicht und ungesättigten Bindungen (eng. dangling bonds) des SiC-Substrats.²⁸⁶ Diese Zwischenschicht ist der sogenannte, nichtleitende, „*Interfacelayer*“ (auch Pufferschicht oder „zero layer graphene“, ZLG),²⁵ welcher eine $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ -Periodizität zum SiC-Substrat hat.^{22,279} Bei QFMLG (Abb. 5.3 c)) ist diese kohlenstoffreiche Zwischenschicht nicht vorhanden. Die Zwischenschicht kann man sich als Graphenlage, die kovalent an die obersten Siliziumatome des SiC-Substrates gebunden ist und dadurch keine Grapheneigenschaften besitzt, vorstellen.^{287,286,25,277} Dies ist in Abb. 5.3 schematisch für MLG und BLG dargestellt. Der Abstand zwischen dem SiC-Substrat und dem ZLG beträgt etwa 200 ± 20 pm.^{282,288,285} Dies kommt der Bindungslänge der Si-C-Bindung im SiC-Kristall von 189 pm nahe und spricht für eine starke, d. h. kovalente Bindung zur obersten Si-Lage des

Substrates.^{284,285} MLG hat einen Abstand von 330 ± 20 pm zum ZLG.^{287,289,290,285} Der Abstand zwischen den aufeinanderfolgenden Graphenlagen bei mehrlagigem Graphen beträgt etwa 330 ± 20 pm,^{289,291,285} was dem Lagenabstand im HOPG-Kristall entspricht und charakteristisch ist für die Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den Lagen.

Wird QFMLG gewachsen, wird zunächst nur der ZLG auf dem SiC-Substrat hergestellt. Anschließend wird die Oberfläche mit Wasserstoff interkaliert, d. h. in einer 900 mbar-Wasserstoffatomsphäre bei 1050 °C geheizt.²⁸² Durch die Interkation werden die ungesättigten Bindungen des SiC-Substrates gesättigt und die kovalente Bindung zum Substrat aufgehoben.^{23,282} Es entsteht das sogenannte QFMLG (vgl. Abb. 5.3 c)). Die so entstandene neu gebildete Graphenlage hat einen Abstand von 420 pm von der SiC-Oberfläche, da sie auf der (bis auf Stufen) atomar glatten wasserstoffterminierten SiC-Oberfläche sitzt.²³ Die Dicke der Wasserstoffschicht beträgt etwa 150 pm, zu dieser befindet sich die Graphenlage in einem Abstand von etwa 272 pm.²⁸² Im Falle des MLG und BLG rückt beim Wachstum durch die thermische Dekomposition von sechs SiC-Doppellagen je eine graphenartige Lage nach.^{281,22} Es bildet sich immer eine neue ZLG-Schicht, während die ursprüngliche Pufferschicht ihre kovalenten Bindungen zum Substrat verliert und eine Graphenschicht entsteht.²⁸² Bei MLG passiert dies einmal, bei BLG zweimal und bei mehrlagigen Graphen (eng. few layer graphene, FLG) der Lagenzahl entsprechend.^{281,22,23}

5.2 Reaktivität und Gasanlagerung

5.2.1 Nicht-interkaliertes Graphen auf SiC(0001)

Im UHV wurde MLG auf SiC(0001) schon ausgiebig mit verschiedensten Methoden untersucht, es zeigte sich unter diesen sehr sauberen Bedingungen als nahe dem beschriebenen Idealfall, dargestellt in Abb. 5.1.^{279,22,291} Es bietet große, weitläufige Terrassen mit Mikrometergröße und nur wenigen Verunreinigungen.^{218,279,22,291} Die ersten Messungen auf epitaktischem, nicht-interkaliertem Graphen an Luft zeigten, dass diese Annahme einer idealen Graphenprobe nach Lagerung an Luft nicht zutreffend ist.

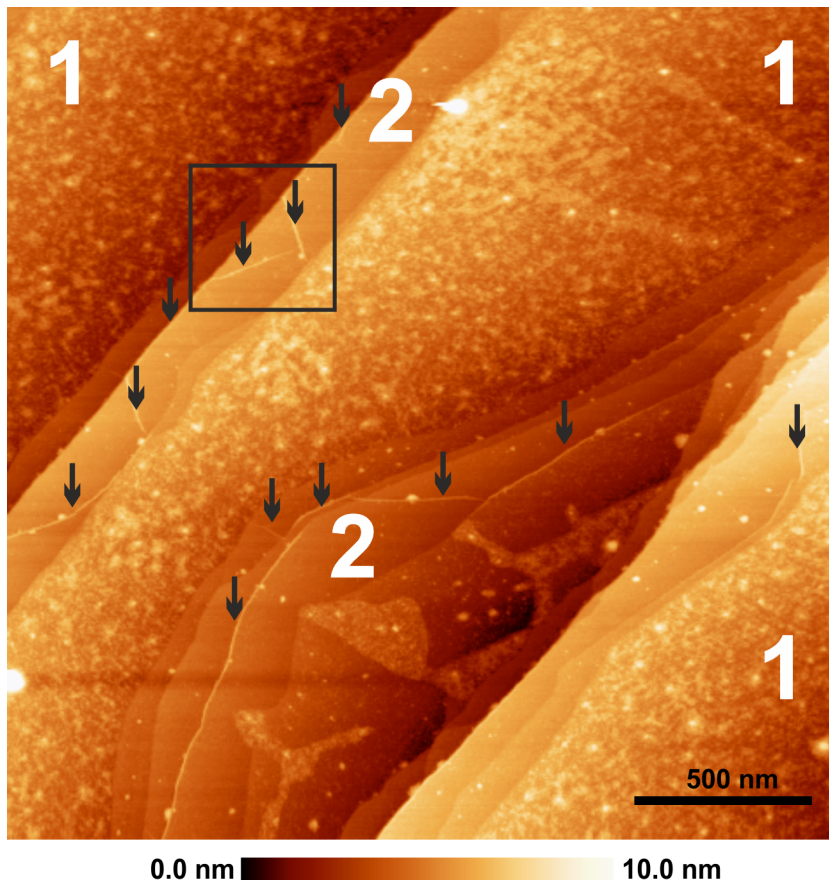


Abbildung 5.4: Topographische Aufnahme von nicht-interkaliertem, epitaktisch gewachsenen Graphen auf SiC(0001) an Luft. Zwei Arten von Bereichen sind markiert mit 1 für Typ 1 und 2 für Typ 2. Typ 1 besteht aus einer Oberfläche mit starker Bedeckung durch ungeordnete Adsorbate. Typ 2 hingegen wirkt relativ glatt, beinhaltet jedoch Stufen und große Falten im Graphen (markiert durch Pfeile), sog. „ridges“. Scanparameter: $\Delta f = 5.04$ Hz, $A = 200$ pm. Sensorparameter: Silizium-Spitze eines mikrofabrizierten Silizium-Cantilevers (microfabricated silicon cantilever probe model Sicono, APPNANO, Santa Clara, CA, USA) auf einem qPlus-Sensor, $f_0 = 25354$ Hz, $k = 1280$ N/m, $Q_{\text{air}} = 1000$.

Im Gegensatz zu einer ideal sauberen und flachen Graphenoberfläche zeigen AFM-Übersichtsaufnahmen, wie Abb. 5.4 zwei stark unterschiedliche Arten von Oberflächenbereichen. Typ 1 (markiert mit weißer 1) besteht aus einer Oberfläche mit starker Bedeckung durch ungeordnete Adsorbate, Typ 2 (markiert mit weißer 2) hingegen wirkt relativ glatt, beinhaltet jedoch Stufen und große Falten im Graphen, sog. „ridges“ (hervorgehoben durch Pfeile), und wohl-geordnete Streifen, auf die wir später genauer eingehen. Zuerst sollen die Ursache und der

Hintergrund der stark unterschiedlichen Oberflächenbereiche geklärt werden. Abbildung 5.5 zeigt eine Gegenüberstellung zwischen den AFM-Topographiedaten (Abb. 5.5 a)) und low-energy electron microscopy (LEEM) bright-field Daten (Abb. 5.5 b)), aufgenommen mit einer Elektronenenergie von 3.3 eV. Die LEEM-Aufnahmen entstanden am Lehrstuhl von Prof. Th. Seyller und wurden von Dr. M. Ostler durchgeführt.²⁰ Für die LEEM-Aufnahmen wurde eine Probe verwendet, die unter gleichen Bedingungen präpariert wurde, wie die Probe, die für die AFM-Untersuchungen verwendet wurde. Abbildung 5.5 b) weist im Wesentlichen zwei verschiedene Bereiche für die Intensität der reflektierten Elektronen auf, hellgrau und dunkelgrau. Es wurden Elektronenreflexionsspektren aufgenommen, in den Teilbereichen markiert mit einem schwarzen (roten) Rechteck, in den dunkelgrauen (hellgrauen) Gebieten. Die zugehörigen Elektronenreflexionsspektren sind in Abb. 5.5 c) gezeigt. Durch die Anzahl der Minima im Spektrum können die dunkelgrauen Regionen, mit einem Minimum, MLG und hellgraue Regionen, mit zwei Minima, BLG zugeordnet werden.²⁹² Eine gleichartige Verteilung von MLG und BLG wurde in einer früheren Studie zu Graphen auf SiC(0001) erhalten,²² ebenfalls hergestellt unter Verwendung der Graphitisierung bei Atmosphärendruck^{iv} und gleicher Temperatur (1650°C), wie in dieser Arbeit.^{278,22} In der Vorgängerstudie wurde die BLG-Nukleation auf den oberen (höheren) Terrassen neben Makrostufen (~ 4.5 nm und Vielfache) des Substrates beobachtet. Im Gegensatz hierzu finden wir in den hellgrauen Bereichen aus Abb. 5.5 b) dunkle Linien, die von Substratstufen herrühren. Dies zeigt, dass auf der in dieser Arbeit verwendeten Probe die Formation von BLG an jeder der Substratstufenseiten möglich ist.²⁰ Wir führen dies zurück auf die abweichenden Wachstumsbedingungen in den verschiedenen Öfen zur Graphenherstellung von Ref. [22] und dieser Arbeit (siehe Ref.[278]).

Es ist instruktiv die LEEM-Aufnahmen mit der, durch die AFM erhaltene Probenmorphologie zu vergleichen. Abbildung 5.5 a)^v zeigt eine Übersicht der epitaxialen Graphenoberfläche. Wie angemerkt, existieren zwei total unterschiedliche Bereiche; Typ 1 (markiert mit weißer 1 in den Bildern) mit hoher ungeordneter Adsorbatdichte und Typ 2 (markiert mit weißer 2 in den Bildern), der eine na-

^{iv} eng. atmospheric pressure graphitization, 900 -1000 mbar Argonatmosphäre

^v vergrößerte Ansicht hierzu Abb. 5.4

hezu glatte, relativ saubere Oberfläche widerspiegelt. In höher aufgelösten AFM-Bildern, wie z. B. Abb. 5.6 (Zoom auf in Abb. 5.4 mit Rechteck markierten Bereich) können Stufen mit verschiedenen Höhen in den Typ 2-Bereichen identifiziert werden. Die typische Stufenhöhe der SiC-Stufen unter dem Graphen beträgt 0.75 und 1.5 nm. Die Stufenhöhe von 1.5 nm entspricht einer Einheitszelle des 6H-SiC (~ 1.5 nm).²⁷⁸ Es werden jedoch auch Stufen mit einer Höhe von 4.5 nm in den Typ 2-Regionen gefunden (markiert mit Pfeilen in Abb. 5.5). Die 4.5 nm hohen Substratstufen, sowie auch höhere Stufen werden Makrostufen genannt. Die Bildung dieser Makrostufen wird im Falle des idealen Graphen-Wachstums erwartet und durch das sog. „step bunching“ im Siliziumcarbid erzeugt.²²

Basierend auf der strukturellen Similarität der LEEM-Aufnahmen und der AFM-Bilder (vgl. Abb. 5.5) im Hinblick auf die Lokalisierung der MLG- und BLG-Regionen in Bezug zu den Substratstufen und der relativen Bedeckung der Oberfläche, ordnen wir Typ 1, MLG und Typ 2 BLG zu.²⁰ Dies ist in Abb. 5.6 mit Unterstützung eines Modells dargestellt. Wie im Modell veranschaulicht und aus anderen Berichten bekannt, liegt das Graphen über Substratstufen ohne Unterbrechung wie ein Teppich.^{291, 281, 22}

Durch den Vergleich von AFM- und LEEM-Daten und dem darauf basierenden Modell (Abb. 5.6), wird auch die hohe Bedeckung von Typ 1 Regionen (MLG) ersichtlich. Substrat induzierte Ladungen und Korrugation (Rauheit) sind seit langem in der Diskussion die Reaktivität von Graphen zu beeinflussen.^{293, 294, 295, 296, 297} Auch die durch Korrugation kontrollierbare Adsorption und Desorption von Gasmolekülen, wie z. B. Wasserstoff, ist theoretisch behandelt worden.²⁹⁸ Der Rauigkeit induzierte Reaktivität, bzw. die Fähigkeit Adsorbate vermehrt zu binden, wird sich im Bereich der Wasserstoffspeichertechnologie bereits bedient.²⁸⁶ Es wurde festgestellt, dass mit zunehmender Korrugation des MLG auf SiC(0001), Wasserstoff in molekularer Form besser gebunden werden kann.²⁸⁶ Im Generellen wurde eine höhere Reaktivität von MLG gegenüber mehrlagigem Graphen in chemischen Oxidations-^{294, 293} und Elektronentransferexperimenten²⁹⁵ festgestellt. In einigen Fällen wurde berichtet, dass MLG eine 10-fach höhere chemische Reaktivität, verglichen mit FLG hat.²⁹⁵ Aus STM Studien wissen wir, dass epitaxiales MLG eine größere Rauigkeit als BLG auf SiC(0001) hat.^{286, 291, 299} Diese höhere Rauigkeit von MLG wird durch die Nähe zum ZLG

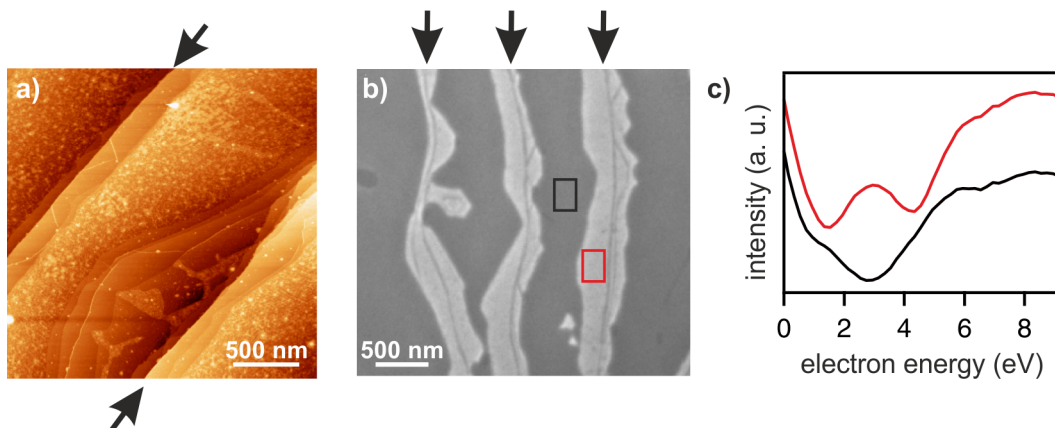


Abbildung 5.5: Vergleich von AFM-Topographieaufnahmen zu LEEM-Aufnahmen und Spektren von epitaktischem Graphen auf SiC(0001). a) Topographische AFM-Aufnahme (Beschreibung siehe Abb. 5.4. b)) LEEM bright-field Aufnahme von epitaktischem Graphen, hergestellt unter den gleichen Bedingungen, wie die Proben für die AFM-Experimente. Verwendet wurde eine Elektronenenergie von 3.3 eV. Bereiche in dunkelgrau entsprechen MLG und hellgraue Bereiche entsprechen BLG, wie durch die entsprechenden Elektronenreflexionsspektren in c) als schwarze und rote Kurven belegt.²⁹² Die Spektren sind zur Überschaubarkeit in vertikale Richtung versetzt. Anmerkung: Stufen des Substrates durchziehen die BLG -Regionen, diese erscheinen als schwarze Linien in der Abbildung b). Hervorgehoben sind diese sog. Makrostufen durch Pfeile in a) und b). Sie entstehen durch den Wachstumsprozess des Graphens.

erklärt.^{286, 291, 299} Das ZLG hat eine Rauigkeit von etwa 100 pm.^{282, 283, 284, 285} Lauffer²⁹¹ *et al.* haben gezeigt: je höher die Anzahl der Graphenlagen ist, desto geringer ist die Rauigkeit.

Die höhere Rauigkeit kann eine höhere Reaktivität verursachen, was zu einer erhöhten Nukleation von Adsorbaten führt.²⁸⁶ BLG hat einen größeren Abstand zum ZLG (vgl. Abb. 5.3), wodurch deren Einfluss auf die oberste Graphenlage abnimmt und die Rauigkeit im Vergleich zu MLG vermindert ist.^{283, 286, 291, 299} Durch die stark unterschiedliche Reaktivität von MLG und BLG können wir diese zur weiteren Typisierung der Oberfläche und daher zur Unterstützung der LEEM-Daten benutzen. Die unterschiedlich hohe Bedeckung mit ungeordneten Adsorbaten hilft bei der Identifizierung. Typ 2 ist im Vergleich zu Typ 1 weniger reaktiv. Die MLG-Bereiche sind reaktiver als BLG und dadurch mit einer hohen Dichte beliebiger ungeordneter Adsorbate bedeckt (Typ 1), dies gilt nicht für die BLG-Bereiche (Typ 2).

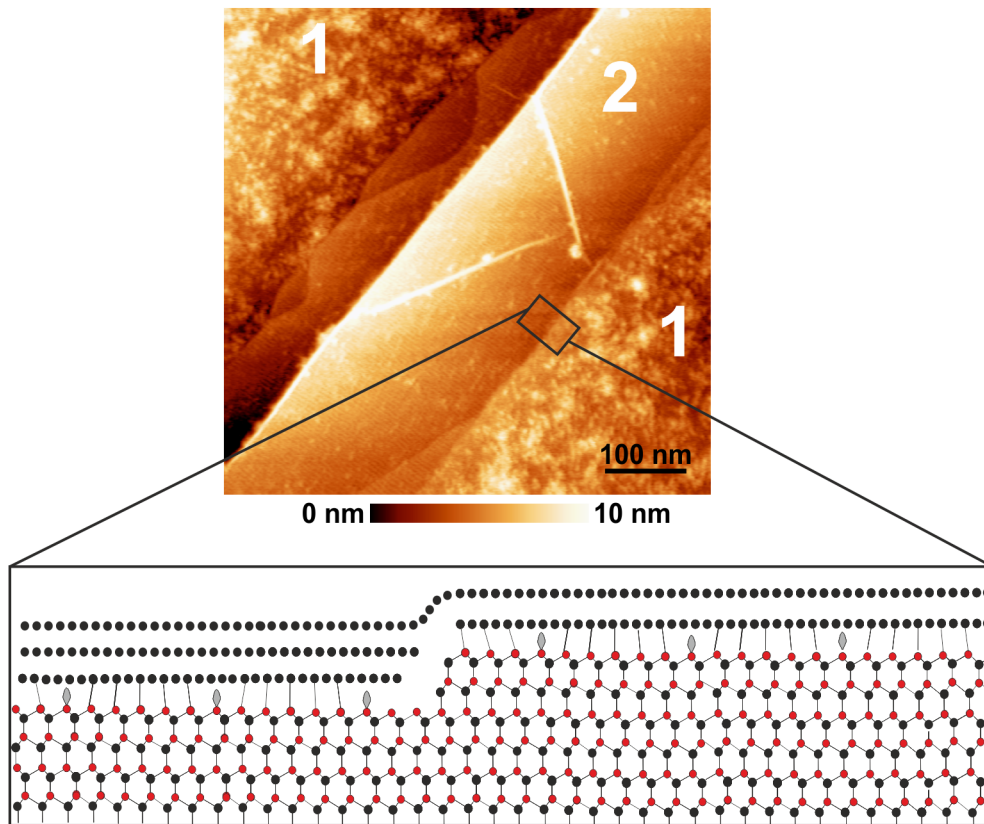


Abbildung 5.6: Epitaxial gewachsenes Graphen auf SiC(0001) an Luft. Vergrößerte Ansicht des in Abb. 5.4 mit einem schwarzen Rechteck markierten Bereichs, welcher Graphen *ridges*, typisch für Multilagengraphen auf einer Terrasse, zeigt. Die beiden *ridges* folgen erst der Stufenkante und biegen sich dann in Richtung Terrassenmitte. Aus dem Vergleich der LEEM-Daten mit den AFM-Aufnahmen wurde Typ 1 als MLG und Typ 2 als BLG identifiziert. In diesem Zusammenhang repräsentiert der Übergang von BLG zu MLG eine scharfe Grenze (Stufenkante). Diese Stufe wurde zum besseren Verständnis modelliert. Graphen liegt wie eine Teppich über den Stufen des Substrates. Scanparameter: $\Delta f = 5.04$ Hz, $A = 200$ pm. Sensorparameter: Silizium-Spitze eines mikrofabrizierten Silizium-Cantilevers (microfabricated silicon cantilever probe model Sicono, APPNANO, Santa Clara, CA, USA) auf einem qPlus-Sensor, $f_0 = 25354$ Hz, $k = 1280$ N/m, $Q_{\text{air}} = 1000$.

Die Beobachtung von *ridges* im Graphen auf Stufenkanten und auf Terrassen in Typ 2 Bereichen, markiert durch Pfeile in Abb. 5.4, unterstützt zusätzlich unsere Hypothese, wonach die glatten Bereiche (Typ 2) der Oberfläche von BLG gebildet werden.^{300,279,301} Im Allgemeinen existieren *ridges* nur in Multilagengraphen. *Ridges* sind gewölbte Regionen des Graphen, gebildet infolge des Versuches die

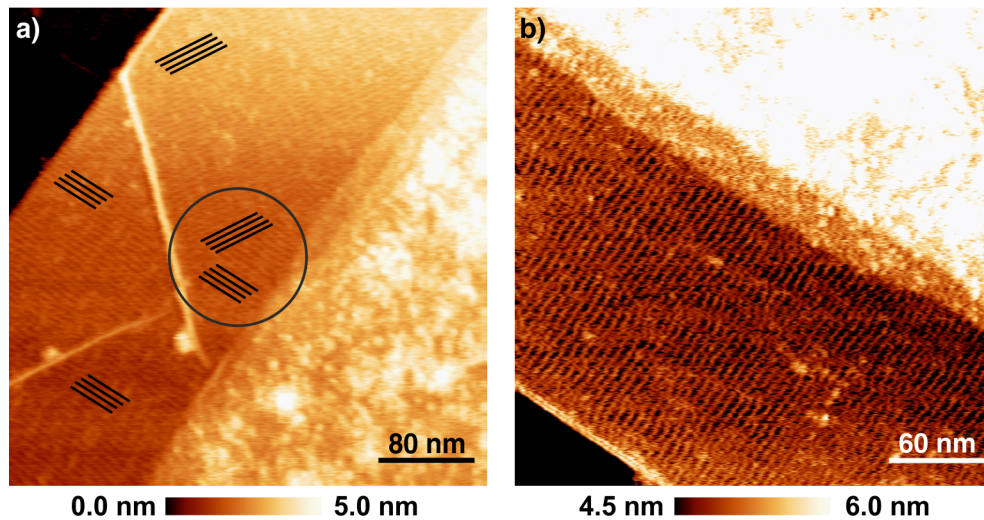


Abbildung 5.7: Epitaxial gewachsenes Graphen auf SiC(0001) bei Umgebungsbedingungen. a) BLG Terrasse mit zwei sich kreuzenden *ridges*. Auf dem Graphen ist eine Streifenstruktur sichtbar. Die Streifen bilden Domänen. Die Orientierung der Streifen in den Domänen ist mit Linien markiert. Die Orientierung der Streifendomänen zueinander beträgt 60° . Der Kreis markiert einen Bereich, in dem zwei unterschiedlich orientierte Domänen auf einer Terrasse koexistieren und die Domänen nicht von einer Falte getrennt sind. b) Hoch aufgelöste Aufnahme der scharfen Grenze zwischen hoher ungeordneter (Typ 1) und geringer geordneter (Typ 2) Adsorbatsdichte. Die Höhe der Streifenstruktur ist $\sim 0.3 - 0.4$ nm mit einer Periodizität von (4.2 ± 0.4) nm. Scanparameter: $\Delta f = 5.04$ Hz, $A = 200$ pm. Sensorparameter: Silizium-Spitze eines mikrofabrizierten Silizium-Cantilevers (microfabricated silicon cantilever probe model Sicon, APPNANO, Santa Clara, CA, USA) auf einem qPlus-Sensor, $f_0 = 25354$ Hz, $k = 1280$ N/m, $Q_{\text{air}} = 1000$.

Druckspannung (eng. compressive strain) im Multilagengraphen durch Wölben, Krümmen und Biegen zu verringern.^{279,300} Die Ursache für die Druckspannung sind die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Graphen und SiC die entstehen, wenn die Proben nach der Graphitisierung abgekühlt werden.^{279,301} Wir finden eine typische *ridges*-Höhe von 1-2 nm, was in guter Übereinstimmung zu Literaturwerten steht.^{279,300,301}

Abbildung 5.6 zeigt detaillierter die scharfkantige, starke Separation von glatter (Typ 2) und rauer (Typ 1) Oberfläche.

Durch die hohe Adsorbatsdichte sind die Typ 1-Bereiche zum Erzielen der atomaren Auflösung gänzlich ungeeignet. Aus hochauflösten Bildern (vgl. Abb. 5.7 a) und b)) ist es jedoch ersichtlich, dass auch die Typ 2-Bereiche nicht atomar flach sind. Auf den Typ 2-Bereichen finden wir eine stark geordnete selbstorganisierte

Streifenstruktur.

Die Periodizität der Streifen beträgt (4.2 ± 0.4) nm, die Höhe der Struktur beträgt $\sim (0.3 - 0.4)$ nm.²⁰

Die Primärriichtung der Streifen ist in Abb. 5.7 mit schwarzen Linien markiert. Die Streifen scheinen in Bereichen aufzutreten, in denen *ridges* existieren und sind in Domänen gruppiert. Im Bezug auf die zuvor angeführten Punkte sind Streifen-domänen nur auf BLG vorhanden, d. h. in den Typ 2-Bereichen der Oberfläche. Die Hypothese zur Abwesenheit der Streifen auf den MLG-Bereichen der Oberfläche begründet sich auf der hohen Adsorbatbedeckung von MLG (dies wird später noch genauer diskutiert). Die Primärriichtung der Streifendomänen bleibt beim Übergang von einer Terrasse zu einer anderen unverändert (siehe Abb. 5.7) und Abb. 5.8). Dies ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass die oberste Graphenlage kontinuierlich wie ein Teppich über Substratstufen liegt^{281,291} (siehe Modell in Abb. 5.6), eine Eigenschaft, die ausgenutzt wurde, um kontinuierliche Moleküllagen auf epitaktischem Graphen zu wachsen.^{302,303} Abbildung 5.7 a) zeigt zwei unterschiedliche Orientierungen von Streifen auf einer Terrasse, die Richtungen sind mit schwarzen Linien im Bild markiert. Die Orientierung der Streifen in einer Domäne zu einer anders orientierten Domäne schließt einen Winkel von 60° ein. Der mit einem Kreis markierte Bereich zeigt die Koexistenz von verschiedenen Streifendomänenarten auf einer Terrasse.

In Abb. 5.8 sind die verschiedenen Features, die auf nicht-interkalierten, epitaktischem Graphen auf SiC(0001) unter Umgebungsbedingungen zu beobachten sind, dargestellt. Hier muss der den Bereich Typ 2 (BLG) einer feineren Unterteilung (A und B) unterzogen werden. Die drei zu beobachtenden Oberflächenarten sind mit 1, 2A und 2B ausgezeichnet. Für die MLG-Bereiche mit hoher ungeordneter Adsorbatdichte verbleiben wir bei der Bezeichnung 1. Die Regionen 2A und 2B sind die feinere Unterteilung von Typ 2 und damit stellen sie BLG-Bereiche auf der Oberfläche dar. Der Unterschied zwischen 2A- und 2B-Bereichen ist die Abwesenheit der Streifenstruktur auf Typ 2B Bereichen, sie treten nach unserer Beobachtung nur sehr vereinzelt auf. Es ist nicht bekannt, warum die Streifenstruktur nicht kontinuierlich im Grenzbereich von 2A und 2B weiter verläuft und nicht den kompletten BLG-Bereich bedeckt. Klar ersichtlich ist jedoch der dominante Unterschied von MLG, Bereich Typ 1, zu BLG, Bereich 2B, durch die

unterschiedliche Adsorbatbedeckung. Bereich 2B hat nur eine sehr spärliche Bedeckung von Adsorbaten auch in Gegenüberstellung mit Typ 2A. Alle Bereiche, die mit 2A markiert sind, tragen gleich orientierte Streifen. Auch wenn der Gesamtbereich von Stufen und *ridges* durchzogen ist, können sie als eine große Domäne betrachtet werden. Dies geht damit einher, dass die Streifen kontinuierlich über Stufen und *ridges* verlaufen (was anzeigt, dass BLG kontinuierlich über die Stufenkanten läuft). Im gesamten Bereich war keine atomare Auflösung zu erreichen, was durch eine schnelle Verunreinigung der Spitze durch die unsaubere Oberfläche erklärt werden kann.

Im Folgenden soll nun der Ursprung der Streifenstruktur auf BLG aufgeklärt werden.

Hypothese zum Ursprung der Streifenstruktur Es gibt mehrere Möglichkeiten, um eine Streifenstruktur auf Graphen zu erzeugen. Eine Möglichkeit um Wellen in Graphen zu erzeugen, wäre der Effekt von Druckspannung im Graphen/SiC-System. Hierzu entwickelte Duan *et al.* ein Kontinuumsmodell einer Graphenlage und zeigten, dass die Schubspannung, wie bei einem Blatt Papier zur Formation von Falten führt.³⁰⁴ Die Amplitude (Höhe) und Periodizität der Falten wurde als flächen- und spannungsabhängig gefunden.³⁰⁴ Je größer die Schubspannung wird, desto höher wird die Amplitude oder die Anzahl an Wellen und damit geht eine höhere Periodizität einher.

Spannung in der Oberfläche als Grund für die Streifenbildung erscheint im ersten Moment auch in unserem Falle eine plausible Erklärung, da auch die *ridges* (großen Falten), die wir an beliebigen Positionen in den BLG-Bereichen beobachten, durch die Reduktion der Spannung in der Oberfläche entstehen.^{279,301,300} Im Bezug auf das Kontinuumsmodell kann diese Spannung auch zur Wellung des Graphens führen. Die Simulation von Duan *et al.* hat eine direkte Korrelation zwischen induzierter Spannung und der Streifenperiodizität gezeigt.³⁰⁴ Übt man nur wenig Druckspannung auf eine Graphenoberflächenregion aus, induziert man Falten mit einer großen Distanz zueinander und daher mit einer geringen Periodizität. Erhöht man die Druckspannung in der Oberfläche, so erhöht man die Periodizität der Wellen in der Simulation.³⁰⁴ Man würde daher erwarten, dass in der Nähe von Stufenkanten oder *ridges* eine Änderung der Richtung, Periodizi-

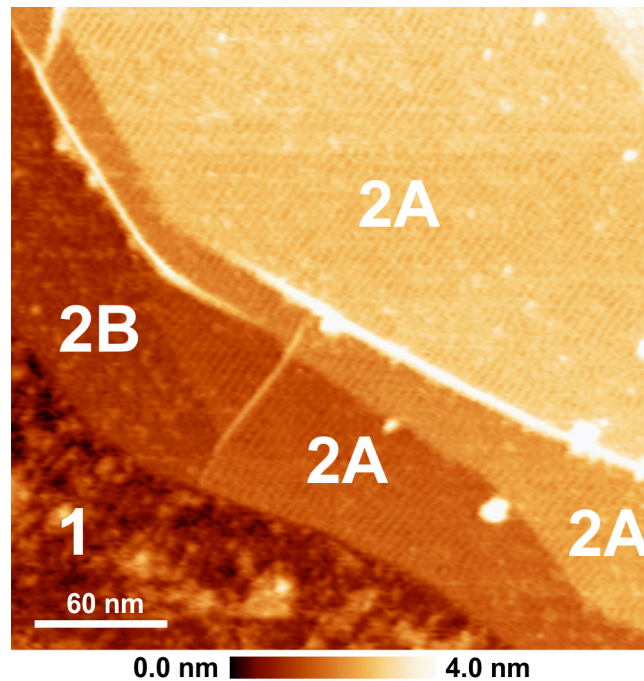


Abbildung 5.8: Epitaxial gewachsenes Graphen auf SiC(0001) bei Umgebungsbedingungen: Region (1) zeigt MLG mit hoher ungeordneter Adsorbatbedeckung. Die Regionen (2A) und (2B) zeigen BLG. (2A) Komplet mit Streifen bedeckt. Die Streifen sind kontinuierlich über Substratstufen und *ridges* verteilt, daher kann Bereich (2A) als eine große Domäne angesehen werden. (2B) BLG mit einer niedrigen Adsorbatbedeckung, ohne Streifenstruktur. Der Unterschied zwischen BLG in (2B) und MLG in (1) ist klar ersichtlich durch die höhere Dichte an ungeordneten Adsorbaten in Bereich (1). Scanparameter: $\Delta f = 5.04$ Hz, $A = 200$ pm. Sensorparameter: Silizium-Spitze eines mikrofabrizierten Silizium-Cantilevers (microfabricated silicon cantilever probe model Sicono, APPNANO, Santa Clara, CA, USA) auf einem qPlus-Sensor, $f_0 = 25354$ Hz, $k = 1280$ N/m, $Q_{\text{air}} = 1000$.

tät oder Amplitude der Streifen im Experiment zu beobachten ist, da sich die Spannung in der Oberfläche ändert. Auch eine Richtungsabhängigkeit der Streifendomänen im Bezug auf größere Falten, d. h. *ridges*, wäre zu erwarten, da sie eine orientierte Manifestation der Änderung der Spannung in der Oberfläche darstellen.³⁰⁴ In unserem Fall sollten schlussendlich eine Variation der Spannung in der Oberfläche an Stufenkanten und in der Nähe von *ridges* auftreten, da diese ein klares Anzeichen für die Kompensation von Spannung in der Graphenoberfläche sind.^{279,301,300}

In Abb. 5.7 a) und auch in Abb. 5.8 wird gezeigt, dass es keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Streifendomänenorientierung und den *ridges* oder

den Stufenkanten gibt. Auch eine Änderung der Amplitude oder Periodizität der Streifen wird in Zusammenhang mit den Oberflächenfeatures nicht beobachtet. Die Streifenperiodizität oder Amplituden werden auch über große Bereiche weder von *ridges* noch von Stufen beeinflusst (vgl. Abb. 5.8). Auch die Koexistenz oder das Mischen von Domänen unterschiedlicher Orientierung, markiert mit einem Kreis in Abb. 5.7 a), schließt das Bilden von Falten im Graphen durch vorhandene Schubspannung als Ursache für die beobachtete Streifenstruktur nahezu aus. Neben den schon vorhandenen *ridges* sollte keine spontane Änderung der Druckspannung auf einer Terrasse existieren, die zur Formation der feinen Streifenstruktur führt.

Ein weiteres Gegenargument liefern Ergebnisse aus UHV- und Tieftemperatur Messungen an äquivalenten Graphenproben. Diese wurden ebenfalls an Luft gelagert, jedoch wurde auf diesen im UHV keine Streifenstruktur beobachtet (vgl. Ref. 218). Sollte eine Verspannung die Ursache für die Streifen sein, würde diese nicht durch das Einbringen ins Vakuum oder das Heizen im UHV verschwinden (vgl. Ref. 218). Schwach gebundene (physisorbierte) Adsorbate als weitere Möglichkeit würden jedoch von der Oberfläche desorbieren.³⁰⁵

Bis zum jetzigen Zeitpunkt haben wir bei der Betrachtung der Streifen nicht in Betracht gezogen, dass unsere Experimente unter Umgebungsbedingungen statt finden und es auch einen Wasserfilm auf der Oberfläche gibt. Unsere Umgebung (Luft) beinhaltet eine Vielzahl von Stoffen, zu denen unter anderem Wasser in Form von Dampf und auch Kohlenwasserstoffe zählen. Die Experimente wurden in einer Umgebung mit einer *RH* von 50 – 60 % durchgeführt. Durch die vorhandene Luftfeuchtigkeit erwarten wir, dass unsere Oberfläche mit einem ultradünnen Wasserfilm bedeckt ist, welcher auf nahezu jeder Oberfläche (hydrophil oder hydrophob), die Luft ausgesetzt wird, existiert.^{29,28} Die Dicke dieses adsorbierten Wasserfilmes auf der Probe ist abhängig von der relativen Luftfeuchtigkeit^{14,30,306,32,33} und der Hydrophobizität der Oberfläche.^{32,33}

Befindet sich das Wasser im Gleichgewicht mit der Umgebungsluft, wobei hier Luft bestehend aus 21 % Sauerstoff und 79 % Stickstoff angenommen und die restlichen geringfügigen Bestandteile vernachlässigt werden, ist die Konzentration von gelöstem Sauerstoff 0.5 mM und von Stickstoff 0.2 mM, was einem Molenbruch von 10×10^{10} und 5×10^{10} entspricht.^{307,308}

Der Wasserfilm auf der Oberfläche, der gelöste Gase enthält, muss nun in Betracht gezogen werden. Eine Simulation von Dammer²⁶ *et al.* betrachtet das Gas-Wasser-Gemisch auf hydrophilen und hydrophoben Oberflächen. Dammer²⁶ *et al.* zeigten in Simulationen, dass in Flüssigkeit gelöstes Gas sich gegenüber hydrophilen und hydrophoben Proben stark unterschiedlich verhält. Während auf hydrophilen Proben scheinbar keine Interaktion der Gasmoleküle und der Probe stattfindet, sagen die Simulationen für die Anwesenheit einer hydrophoben Fläche voraus, dass es eine dramatische Erhöhung der Dichte der Gasmoleküle an der hydrophoben Oberflächen-Flüssigkeit-Grenzfläche geben kann.²⁶ Die Gasmoleküle können an der Flüssigkeit-Festkörper-Grenzfläche (eng. liquid-solid-interface) von hydrophoben Materialien adsorbieren. Die Grundlage dieser Vorhersage ist eine MD (eng. molecular dynamics)-Simulation mit Lennard-Jones Wechselwirkung.²⁶ In dieser früheren Studie wurde gezeigt, dass Gasanreicherung auf hydrophilen Oberflächen auch dann möglich ist, wenn das gelöste Gas nur in sehr geringen Konzentrationen in der Gesamtflüssigkeit vorhanden ist.²⁶ Vor kurzem präsentierten Lu *et al.* die Beobachtung einer molekularen Schicht, die sich in Domänen auf einer hydrophoben Oberfläche-Wasser-Grenzfläche ausbildet.³⁰⁷ Hierzu benutzten sie Standardcantilever FM-AFM in Wasser auf der Oberfläche von HOPG.³⁰⁷

Nachdem sie die Probe in eine Flüssigkeitszelle brachten, die sich in Kontakt mit Luft befand, konnten sie die Formation einer Streifenstruktur auf der HOPG-Oberfläche beobachten. Um die Ursache der Streifenstruktur zu identifizieren, untersuchten sie die Wirkung von einzelnen Komponenten der Luft (N₂, O₂, CO₂ und Ar) auf die HOPG-Flüssigkeits-Grenzfläche in einer geschlossenen Flüssigkeitszelle (abgeschlossenen Umgebung) mit dem AFM. Sie verwendeten deionisiertes Wasser, um Verunreinigungen auszuschließen.³⁰⁷ Um die Herkunft der Streifen aufzuklären und Kontaminationen auszuschließen, haben sie für ihre umfangreiche Studie verschiedene Wasserquellen, Cantilever und Mikroskope verwendet.³⁰⁷

Nach Auswertung ihrer Ergebnisse kamen sie zur Schlussfolgerung, dass die Streifenstruktur von Stickstoff, durch einen wasseraktivierten Aggregationsprozess von Gas (Stickstoff) geformt wird.³⁰⁷

Um nun das theoretische Modell aus Ref. [26] und die experimentellen Daten aus

Ref. [307] mit unseren experimentellen Daten vergleichen zu können, müssen wir erst klären, ob Graphen auf SiC(0001) hydrophob ist oder nicht. Wie bereits angemerkt ist HOPG aus gestapelten Graphen aufgebaut. Durch das Stapeln wird ein dreidimensionaler Kristall mit einer hydrophoben Oberfläche geformt. Dies wurde von verschiedenen Gruppen mit Kontaktwinkelmessungen nachgewiesen.^{309,310,311} Hierbei stellt HOPG sowohl für die theoretische, als auch experimentelle Behandlung von graphenbedeckten Proben eine Referenzprobe dar.

In den letzten Jahren stellte sich die Frage, ob Graphen auf verschiedenen Substraten den gleichen hydrophoben Charakter wie auf HOPG hat oder nicht. Rafiee *et al.* berichtete über die Benetzungstransparenz (eng. wetting transparency) von Graphen auf einigen Substraten. Das würde bedeuten, dass das Substrat unter dem Graphen die Benetzungseigenschaften in manchen Fällen bestimmen kann.³¹² Sie berichteten, dass sich die Hydrophobizität, gemessenen anhand des Wasserkontaktwinkels, mit wachsender Graphenlagenanzahl erhöhte, die auf das Substrat aufgebracht wurden.³¹²

Shih *et al.* demonstrierten anschließend, dass MLG nur teilweise transparent für die Benetzungseigenschaften des Substrates ist, mit signifikanten Abweichungen von perfekter Transparenz für superhydrophile und superhydrophobe Substrate.³¹³ Sie wiesen darauf hin, dass im Falle von mehr als einer Graphenschicht der Einfluss des Substrats und seine Eigenschaften bereits stark abgeschirmt sind und dadurch die Benetzungstransparenz von Graphen stark reduziert werden kann.³¹³ Mehrere Gruppen berichteten, dass exfoliertes Graphen auf einem Silizium-Substrat (d. h. SiO₂) im Experiment einen hydrophoben Charakter zeigt.^{310,314} Raj *et al.* zeigten durch CA-Messungen und MD-Simulationen, dass das unter dem Graphen befindliche Substrat (Cu mit $CA \approx 0^\circ$, thermisch gewachsenes SiO₂ und Glas beide mit $CA \approx 40^\circ$, also hydrophil) die Benetzungseigenschaften von Graphen nicht ändert und die Hydrophobizität sich im Bereich von HOPG ($CA \approx 98.6^\circ$) befindet.³¹⁴ Dies steht im kompletten Widerspruch zu den veröffentlichten Resultaten von Rafiee *et al.*³¹² Ohnehin beschäftigen sich die meisten Studien mit exfolierten Graphen oder CVD gewachsenen Graphen und tendieren dazu, dass Graphen hydrophob ist.

Bei unseren Proben von Graphen aus thermischer Dekomposition von SiC(0001), liegt das Graphen auf einer polaren ZLG-Schicht. Diesen Fall untersuchten Shin

et al. und Zhou *et al.*. Für epitaxiales Graphen auf 6H-SiC(0001) fanden sie, dass die Oberfläche hydrophob ist.^{311,315} Insbesondere berichtete Shin *et al.*, dass mono-, bi-, und mehrlagiges Graphen auf 6H-SiC(0001) hydrophob ist und einen CA von $\sim 92^\circ$ besitzt.³¹¹ Damit ändert die Lagenanzahl auch hier die Hydrophobizität nicht. Sie befindet sich im Bereich derer von HOPG.

Mit dem Wissen über die hydrophobe Natur unserer Proben können wir nun die experimentellen Daten mit denen von Lu *et al.*³⁰⁷ auf HOPG vergleichen. Die von ihnen beobachtete Stickstoff-Streifenstruktur auf HOPG ist gleichartig in Periode und Höhe zu der von uns auf epitaxialem, nicht-interkalierten Graphen gefundenen Struktur. In ihrem Fall ist die Domänengröße jedoch sehr gering (etwa 100 nm^2).³⁰⁷ Unsere Experimente zeigen eine Domänengröße mit einer Ausdehnung von mehreren hundert Nanometern. Das adsorbierte Gas bedeckt komplette Terrassen, außerdem sind keine größeren Defekte sichtbar (vgl. Abb. 5.7 a) und Abb. 5.8).

Unsere Hypothese ist es, dass auf Graphen durch die Similarität der Streifen zu denen auf HOPG, eine festkörperartige Gasschicht (solid-state like gas layer³⁰⁷) zu beobachten ist.²⁰

Dies stimmt mit der molekularen Gasschicht bzw. der Gasanreicherung an der hydrophoben Oberflächen-Flüssigkeit-Grenzfläche überein, die von der numerischen Simulationen vorausgesagt wird und den von Lu *et al.* durchgeführten Experimenten.^{307,26}

Der Wasserdampf in der Luft führt zur Ausbildung eines ultradünnen Flüssigkeitsfilmes, der die Oberfläche benetzt. Dieser Flüssigkeitsfilm eröffnet die Möglichkeit der Anreicherung von Gas an der Fest-Flüssig-Grenze, einer hydrophoben Oberfläche, wie der theoretische Ansatz zeigt.²⁶ Die von uns beobachtete Streifenstruktur auf Graphen lässt sich unter Einbezug der vorangegangenen Arbeit von Lu *et al.*³⁰⁷ dadurch erklären, dass die Streifen durch die Kondensation von N_2 -Molekülen (Gas) auf der Oberfläche eine selbst-organisierte molekulare Schicht bilden.

Es soll angemerkt werden, dass wir in unseren Experimenten auf nicht interkaliertem Graphen die Streifenstruktur nur auf mehrlagigem nicht-interkaliertem Graphen finden.

Dies führen wir darauf zurück, dass MLG hochgradig mit ungeordneten Adsorba-

ten bedeckt ist. Diese hohe Reaktivität verhindert die Bildung einer geordneten Streifenstruktur. Auf BLG jedoch beobachten wir eine geordnete Adsorbatschicht, ähnlich der auf HOPG berichteten Streifenstruktur. Diese ist nur vereinzelt mit zusätzlichen Adsorbaten bedeckt (vgl. Abb. 5.7 und Abb. 5.8). Dies weist auf einen reduzierten Einfluss des SiC-Substrates oder genauer gesagt auf den reduzierten Einfluss des ZLG hin. Nicht nur die Rauigkeit, die vom ZLG herrührt, sondern auch die ungesättigten Bindungen des Substrates oder induzierten Ladungen können die Ursache der erhöhten Anlagerung von ungeordneten Adsorbaten sein.^{293, 294, 295, 296, 297}

Auf Grundlage unserer Erkenntnisse begründeten wir eine Hypothese welche besagt, dass sich die Streifenstruktur auch auf MLG an Luft, falls die ungeordneten Adsorbate nicht vorhanden sind, ausbilden wird. Im Allgemeinen können wir die Hypothese durch die Erkenntnisse um die Hydrophobizität von Graphen auf beliebigen Oberflächen auch anders formulieren; Flüssigkeits (Wasser) medierte Gasaggregation und daher die Ausbildung von Streifen oder ähnlichen Strukturen können auf beliebigen Graphen beschichteten (graphitischen) Oberflächen mit geringer Reaktivität stattfinden.²⁰

Um die Hypothese zur Streifenbildung zu prüfen und den Einfluss der der ZLG-Schicht kennenzulernen, wurde als nächste graphitische Oberfläche Wasserstoff-interkaliertes Graphen auf SiC(0001) (QFMLG) ausgewählt.

5.2.2 Wasserstoff-interkaliertes Graphen auf SiC(0001)

Der Unterschied zwischen MLG und QFMLG ist im Wesentlichen die Abwesenheit der ZLG-Schicht und der vom Substrat stammenden ungesättigten Bindungen (vgl. Abb. 5.3). Im Falle von QFMLG wird im Endeffekt nur das ZLG in der Argonatmosphäre gewachsen und dieses dann mit Wasserstoff interkaliert.^{278, 25} Das heißt, die kovalenten Bindungen zwischen ZLG und Substrat werden aufgebrochen und mit Wasserstoff abgesättigt. Gleiches gilt für die, ansonsten bei normalen Graphenwachstum verbleibenden ungesättigten Bindungen (vergleiche Modell in Abb. 5.3).^{278, 25} Somit erhält man beim Wachstum Wasserstoff-interkaliertes Graphen - auch bekannt als QFMLG.^{24, 280} Die Graphenschicht sitzt also bei QFMLG im Gegensatz zu MLG auf der Wasserstoff terminiertem (pas-

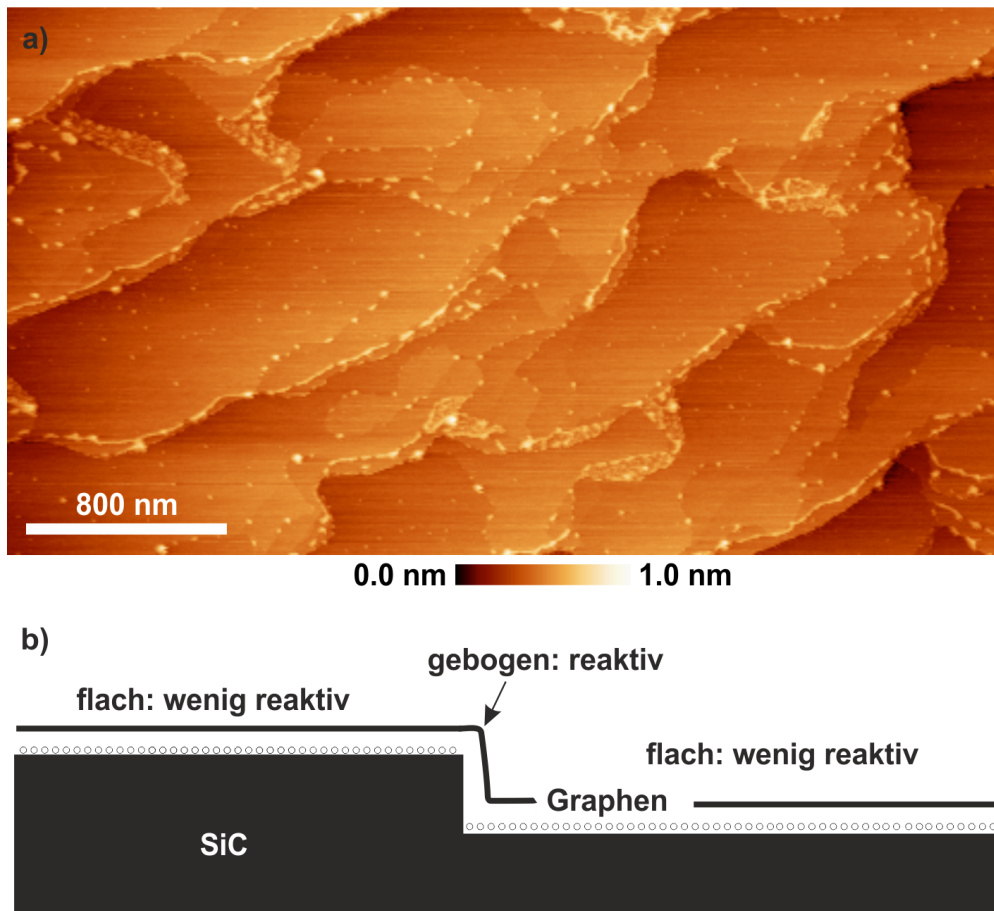


Abbildung 5.9: Wasserstoff-interkaliertes, epitaxial gewachsenes Graphen auf SiC(0001) bei Umgebungsbedingungen: a) Übersichtsaufnahme. Weitläufige Terrassen mit vereinzelt Adsorbaten. Stufenkanten liegen mit hoher Adsorbatdichte an ungeordneten Adsorbaten vor. b) Modell einer Substratstufe (Vielfache von 0.75 nm und 1.5 nm siehe für Linienprofil einer 4.5 nm Stufe Abb. 8.2 in Kap. 8.3), über die das Graphen wie ein Teppich liegt.²² Nur der gewölbte Anteil des Graphens ist höher reaktiv, während die Bereiche auf der Terrasse unreaktiv sind. Scanparameter: $\Delta f = 4.0$ Hz, $A = 140$ pm. Sensorparameter: Saphir-Spitze, $f_0 = 30957$ Hz, $k = 1280$ N/m, $Q_{air} = 2455$.

siviertem) SiC(0001) Oberfläche. Auch der Abstand zwischen Graphen und Substrat ist im Falle des QFMLG höher.²⁸² Shih *et al.* zeigten, dass Substrateffekte bereits durch die Erhöhung des Abstandes zwischen der Graphenschicht und dem Substrat effektiv abgeschirmt werden können.³¹³

Durch die Abwesenheit des polaren ZLG und den größeren Abstand zwischen Substrat und Graphen erhalten wir so, eine weniger raue,^{283,291} sowie weniger durch das Substrat beeinflusste Oberfläche.³¹³ Hierdurch erwarten wir eine geringere

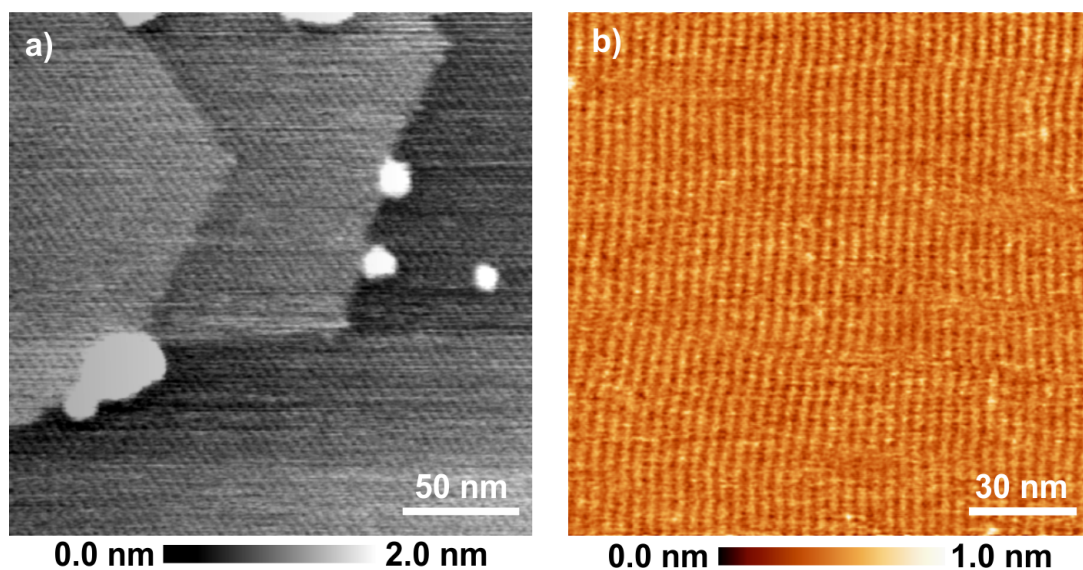


Abbildung 5.10: Wasserstoff-interkaliertes, epitaxial gewachsenes Graphen auf SiC(0001) bei Umgebungsbedingungen: a) Streifenstruktur, die komplette Terrassen der Graphenoberfläche bedeckt d) hoch aufgelöste Aufnahme der Streifen. Die Höhe der Streifen beträgt etwa 0.3 – 0.4 nm mit einer Periodizität von ~ 4.2 nm Scanparameter: $\Delta f = 4.0$ Hz, $A = 140$ pm. Sensorparameter: Saphir-Spitze, $f_0 = 30957$ Hz, $k = 1280$ N/m, $Q_{air} = 2455$.

Bedeckung mit Adsorbaten durch die geringere Reaktivität. Dies ist vergleichbar mit dem vorher besprochenen BLG oder dem noch zu besprechenden HOPG (vgl. Kap. 5.3).

Graphen hat einige interessante Eigenschaften, zu diesen gehört vor allem die hohe Ladungsträgermobilität, seine hohe Reiß- und Belastungsfähigkeit und seine geringe Dicke von nur einem Atom, was es potentiell zum Baustein für eine neue Generation von extrem flachen und belastungsfähigen Bauteilen werden lässt.^{271,272} Die Ladungsträgermobilität und Dotierung lässt sich durch Adsorbate leicht beeinflussen. Dies wurde durch die Möglichkeit der chemischen und molekularen Dotierung von Graphen und vergleichbaren Strukturen,^{316,269} dem Herstellen von chemischen Sensoren und der Gasetektion, bis in das einmolekulare Regime^{317,318} demonstriert. Hochleistungssensoren, basierend auf Graphen, wurden realisiert.^{318,319,320,321,322} Graphenbasierende Biosensoren für die Detektion von Glukose,³²³ Bakterien,³²⁴ sowie pH-Werte und Proteine^{325,326} wurden fabriziert.

Eine geringere Bedeckung mit Adsorbaten (geringere Reaktivität) lässt die Gra-

phenoberfläche näher an den Idealfall einer sauberen Oberfläche (vgl. Abb. 5.1) treten. Dies ist für uns einerseits wichtig, da wir so näher an unser Ziel der atomaren Auflösung der Graphenoberfläche kommen, da die Spitzen länger sauber bleiben, andererseits ist die Reaktivität oder Bedeckung mit ungewollten Adsorbaten einer der limitierenden Faktoren für die Verarbeitung und Verwendung von Graphen unter Umgebungsbedingungen.

Wie wir gesehen haben, ist die Reaktivität bzw. die Anlagerung von ungeordneten Adsorbaten bei MLG auf SiC(0001) hoch und daher für Anwendungen und Verarbeitung an Luft wenig geeignet. Außerdem zeigt die Ladungsträgermobilität von QFMLG im Vergleich zu MLG, nur eine geringe Temperaturabhängigkeit,²⁵ was auch in diesem Bereich gegen MLG und für QFMLG sprechen würde. Dies bedeutet: Wäre eine saubere Oberfläche an Luft gegeben, wäre auch bei schwankenden Temperaturen, wie wir sie unter realen Bedingungen vorfinden, QFMLG ein Kandidat für Anwendungen im Alltag.

Abbildung 5.9 a) zeigt eine typische Aufnahme von QFMLG an Luft. Breite, saubere Terrassen, die nur vereinzelt Adsorbate aufweisen, sind sichtbar. Dem gegenüber stehen Stufenkanten, welche stark mit Adsorbaten bedeckt sind. Experimente und theoretische Modelle zeigen, dass sowohl die Bindungsenergie, als auch die Adsorptionsbarriere durch die Kontrolle der lokalen Krümmung des Graphengitters abstimmbare sind.^{286, 298, 327} Da das Graphen über der gesamten Oberfläche wie ein Teppich liegt, wird es an den Stufenkanten gekrümmt. Das Schema zu einer Stufenkante bedeckt mit Graphen, ist in Abb. 5.9 b) dargestellt. Das gewölbte Graphen an der Stufenkante begünstigt die Anlagerung von Adsorbaten, während es auf den flachen Terrassen nur vereinzelt Adsorbate anlagert. Defekte in der Graphenschicht oder vereinzelt zurückgebliebene, ungesättigte Bindungen im SiC-Substrat können nicht ausgeschlossen werden,²⁵ sie können jedoch die Ursache für die Adsorbate auf den Terrassen sein.

Die gesamte Oberfläche des QFMLG (Abb. 5.9 a)) ist im Vergleich zu MLG (vgl. Abb. 5.4) weitaus glatter und nahezu frei von Adsorbaten. Selbiges haben wir für BLG vorgefunden (vgl. Abb. 5.4), welches durch den Abstand zum ZLG eine geringere Korrugation aufweist.²⁹¹ Dies kann nun bei QFMLG ebenfalls in Bezug zum ZLG gebracht werden.²⁵ Das ZLG ist im Normalfall die Ursache für die Rauigkeit der Graphenoberfläche auf SiC²⁹¹ und damit für die lokale Krüm-

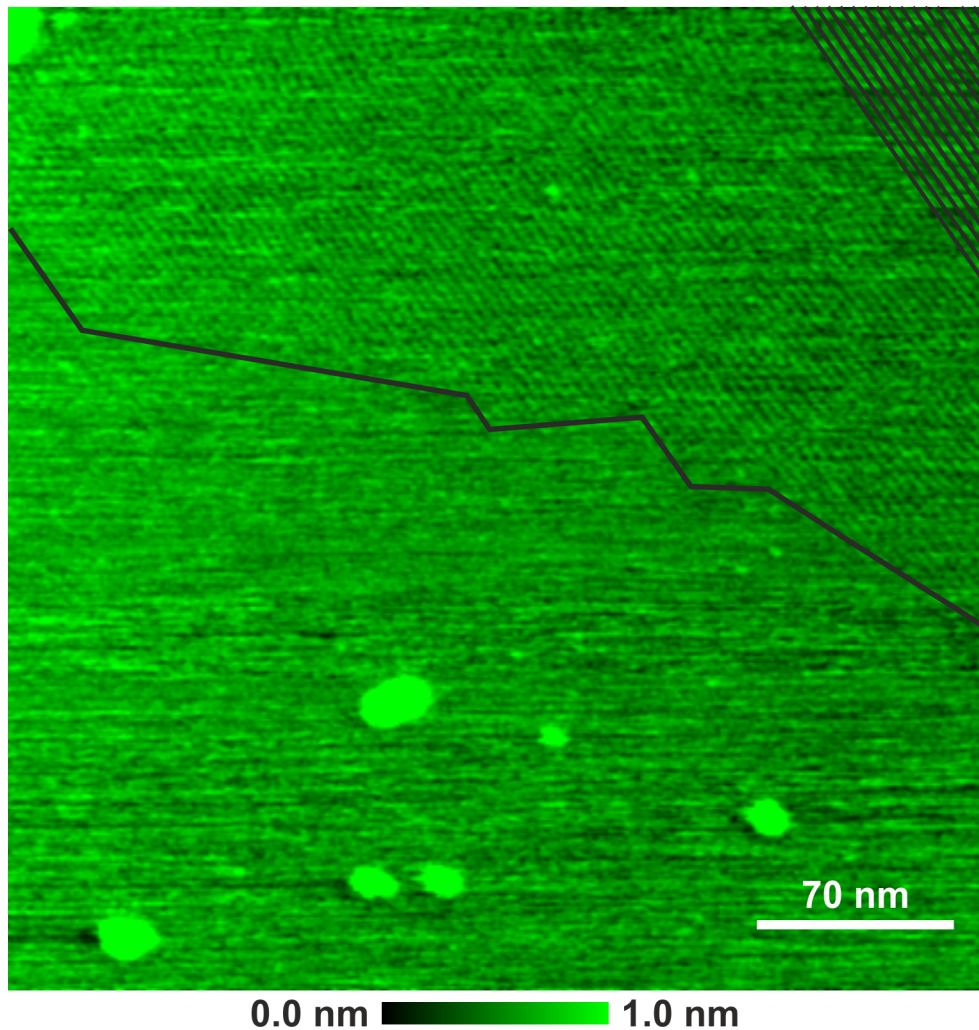


Abbildung 5.11: Wasserstoff-interkaliertes, epitaxial gewachsenes Graphen auf SiC(0001) bei Umgebungsbedingungen. Streifenstruktur endet spontan auf der Terrasse. Die Grenze zwischen sauberer und bedeckter Oberfläche ist mit einer schwarzen Linie markiert. Die Richtung der Streifen ist mit einer Geradenschar verdeutlicht. Das spontane Enden der Streifenstruktur auf Terrassen wird häufig beobachtet (weitere Beispiele siehe Abb. 8.2 in Kap. 8.3). Scanparameter: $\Delta f = 4.0$ Hz, $A = 140$ pm. Sensorparameter: Saphir-Spitze, $f_0 = 30957$ Hz, $k = 1280$ N/m, $Q_{air} = 2455$.

mung des Graphens.²⁸⁶ Dies führt, wie an Stufenkanten zu einer begünstigten Anlagerung von Adsorbaten.^{286,298} Durch die Abwesenheit des ZLG wird die lokale Krümmung, die das Graphen erfahren würde, weggenommen. Es sitzt somit auf der wasserstoffpassivierten und auf Terrassen atomar flachen SiC-Oberfläche.²⁸⁷ Das auf dem glatten Substrat liegende Graphen begünstigt die Anlagerung der in der Luft befindlichen Adsorbate im Gegensatz zu den gewölbten Anteilen an

den Stufen nicht.²⁸⁴ Die ungeordneten Adsorbate, die wir auf MLG beobachtet haben, bleiben somit außer an den Stufenkanten aus.¹⁵

Nichtsdestotrotz sind Teilbereiche des QFMLG nicht atomar flach. Auf Teilbereichen des QFMLG können wir bei niedrigen Frequenzverschiebungen ($\sim 3 - 8$ Hz) eine Streifenstruktur abbilden.¹⁵ Abbildung 5.10 a) zeigt, dass wie im Falle des BLG, auch hier ganze Terrassen mit der Streifenstruktur bedeckt sind. Auch hier laufen die Streifen kontinuierlich über Stufen, d. h. auch im Falle des QFMLG bedeckt eine kontinuierliche Graphenlage die Oberfläche wie ein Teppich. Wie in Abb 5.10 a) zu sehen, können sehr große Bereiche in ihrer Gesamtheit als Domäne gesehen werden. Diese erstrecken sich über hunderte von Nanometern. Mit hochaufgelösten Aufnahmen, wie in Abb 5.10 b) wird eine Amplitude von $\sim 0.3 - 0.4$ nm und eine Periodizität von ~ 4.2 nm ermittelt.¹⁵ Dies ist in guter Übereinstimmung mit den im Vorigen von uns berichteten Streifen auf BLG²⁰ und den Streifenstrukturen, die Lu *et al.* auf HOPG beobachteten.³⁰⁷ Verunreinigungen auf der Streifenstruktur treten wie bei BLG nur vereinzelt auf. Auch im Falle des QFMLG sind Terrassen meist komplett frei von zusätzlichen Anlagerungen (vgl. Abb. 5.10 und Abb. 5.11). In Streifendomänen finden wir ebenfalls vor allem an Stufenkanten (Stufenhöhe 400 – 800 pm) Adsorbate, wie in Abb. 5.10 a) gezeigt. Da das Graphen an Stufen bereits im Vorfeld gewölbt ist, ist die Anlagerung von ungeordneten Adsorbaten begünstigt, die Streifenstruktur kann sich somit partiell nicht ausbilden.

Abbildung 5.11 zeigt eine zum Teil mit Streifen bedeckte Terrasse. Die Orientierung der Streifen ist mit einer Geradenschar markiert, die Grenze zwischen dem bedeckten und freien Bereich ist mit einer Linie markiert. Auf QFMLG sind auch Gebiete ohne Streifen nur gering mit Adsorbaten bedeckt. Dies steht in starkem Kontrast zu MLG. Die Streifenstruktur scheint die Anlagerung von zusätzlichen Adsorbaten jedoch zu vermindern (vgl. Abb 5.11).

Substratinduzierte Ladungen und Korrugation des Graphen sind immer noch unter starker Diskussion. Ob und wie genau sie die Reaktivität von Graphen beeinflussen, ist noch immer nicht genau geklärt.^{293,294,295,296,297} Wie auch immer, die Anwesenheit der Streifenstruktur über große Bereiche des Wasserstoffinterkalierten Graphens ist ein starker Indikator dafür, dass das QFMLG weniger reaktiv ist. Die geringe Rauigkeit ist auf die Abwesenheit des ZLG zurückzuführen.

ren.^{283,291} Dadurch erhält man, wie die AFM Aufnahmen zeigen, eine weniger reaktive Oberfläche gegenüber den verunreinigenden Bestandteile der Luft. Dies wiederum lässt das Wasserstoff-interkalierte Graphen zu einer nahezu idealen Graphenoberfläche für die Verwendung und Verarbeitung unter Umgebungsbedingungen werden. Durch die großen, nahezu adsorbatfreien Terrassen eignet sich diese Art von Graphen sehr gut für unsere weitere Untersuchung auf atomarer Skala. Im Weiteren wollen wir die bisherigen Erkenntnisse verwenden, um die graphitischen Oberflächen QFMLG und HOPG, welche beide schwach reaktiv sind (wird im Folgenden auch mit dem AFM gezeigt), auf atomarer Skala abzubilden.

5.3 Atomare Auflösung auf graphitischen Proben

Im Jahre 1995 wurde gezeigt, dass das Rasterkraftmikroskop im UHV in der Lage war, die Si(111)-(7 × 7)-Oberfläche atomar aufzulösen.¹⁰ Während die (7 × 7)-Oberfläche eine typische Oberfläche für Rastersondenmikroskopie-Experimente darstellt, sind die Atome der Oberfläche mit einem Abstand von 770 pm viel weiter von einander entfernt, als die Atome in anderen Oberflächen. Nachdem die atomare Auflösung von Silizium erfolgreich war, gelang es bis 2003 nicht, jedes Atom in der Graphitoberfläche (siehe Abb. 5.2) sichtbar zu machen. Diese acht Jahre begründeten sich nicht auf fehlender Versuche, sondern vielmehr darauf, dass die Atome in graphitischen Oberflächen so nahe bei einander liegen (142 pm, siehe Abb. 5.2).²⁷³ Alle Atome der HOPG-Oberfläche aufzulösen gelang erst durch die gleichzeitige Messung des Tunnelstromes und der Kräfte, da die Tunnelmikroskopie im Generellen nur jedes zweite Atom (vgl. Abb. 5.2 Abstand von 246 pm zwischen α - oder β -Atomen) der HOPG Oberfläche abbilden kann.²⁷³ Dies demonstriert die Fähigkeit der Kraftmikroskopie, feinere Details als sein Vorgänger aufzulösen.²⁷³ Das Auflösen der Graphitoberflächenstruktur erforderte das Messen bei tiefen Temperatur und im Ultrahochvakuum (UHV).²⁷³

Im UHV sind die langreichweitigen, störenden Kräfte normalerweise limitiert auf VdW-Kräfte und einfache elektrostatische Kräfte. Bei niedrigen Temperaturen ist die Drift verringert, so dass Messungen durchgeführt werden können, die eine niedrige Bandbreite verlangen, um Kräfte sehr genau zu analysieren. Ein wichtiger Aspekt in diesem Zusammenhang ist die Sauberkeit der Oberflächen, da diese

unter anderem die Terminierung der Spitze bestimmen kann (vgl. Kap. 4.14). Die genaue Kenntnis der Terminierung der Spitze ist wichtig für die exakte Analyse der zugrundeliegenden Kräfte im lang- und kurzreichweitigen Bereich.^{228,223} Im UHV sind die meisten Oberflächen über Tage sauber und frei von Adsorbaten. Der Spitzenapex kann hier durch gezieltes schwaches Stoßen in die Oberfläche modifiziert oder mit Fremdatomen, sowie Molekülen terminiert werden.^{217,223} Dies ist an Luft nicht mit der gleichen Präzision, wie im UHV möglich.

Kontaminationen der Spitzen auf HOPG und QFMLG sind vor allem auf Adsorbaten, die durch das Scannen von der Oberfläche auf die Spitze übertreten (vgl. Abb. 5.12) zurückzuführen.²²³ Scannen wir auf Oberflächen mit Verunreinigungen ist es möglich, dass hochauflösende Spitzen unbrauchbar werden. Ein Beispiel hierfür ist in Abb. 5.12 gezeigt. In Bereich 1 der Abb. 5.12 messen wir mit einer nominell sauberen Wolframcarbid-Spitze, welche Stufen und Adsorbate scharf abbilden kann. Markiert mit einem schwarzen Pfeil ist der Spitzenwechsel der durch einen Linienausfall deutlich zu sehen ist. Nach diesem Spitzenwechsel, dem Aufsammeln eines Adsorbates von der Oberfläche, bildet sich dieses Adsorbat an Oberflächenfeatures ab. Oberflächenfeatures, wie Stufenkanten, Defekte oder Adsorbate erscheinen nicht mehr scharf sondern verschmiert, in diesem gezeigten Fall erscheinen ringförmig Artefakte.

Kontaminierte Spitzen mit derart großen Adsorbaten an der Spitze sind leicht zu identifizieren und treten häufig auf unsauberen Oberflächen auf. Um atomar aufzulösen brauchen wir auf graphitartigen Oberflächen chemisch inerte Spitzen. Der vorderste Spitzenteil sollte idealerweise im Größenbereich des abzubildenden Objektes liegen, d. h. für atomare Auflösung in der Größe eines Atomes. Wir benötigen daher für unsere hochauflösenden Experimente eine möglichst saubere Oberfläche, um Kontaminationen der Spitzen zu vermeiden.

Falls im UHV eine Oberfläche verschmutzt, kann sie, abhängig von der eigenen Belastungsgrenze durch Heizen, auch in Kombination mit Edelgasbeschuss (eng. sputter-anneal-cycle) gesäubert werden.²²³ Diese Möglichkeit ist unter Umgebungsbedingungen nicht gegeben.

Um saubere Probenoberflächen an Luft zu erhalten, gibt es verschiedene Methoden. Methoden derer wir uns bereits bedient haben, sind das Spalten von 3D-Kristallen, die Erzeugung von frischen Terrassen auf Ionenkristallen durch

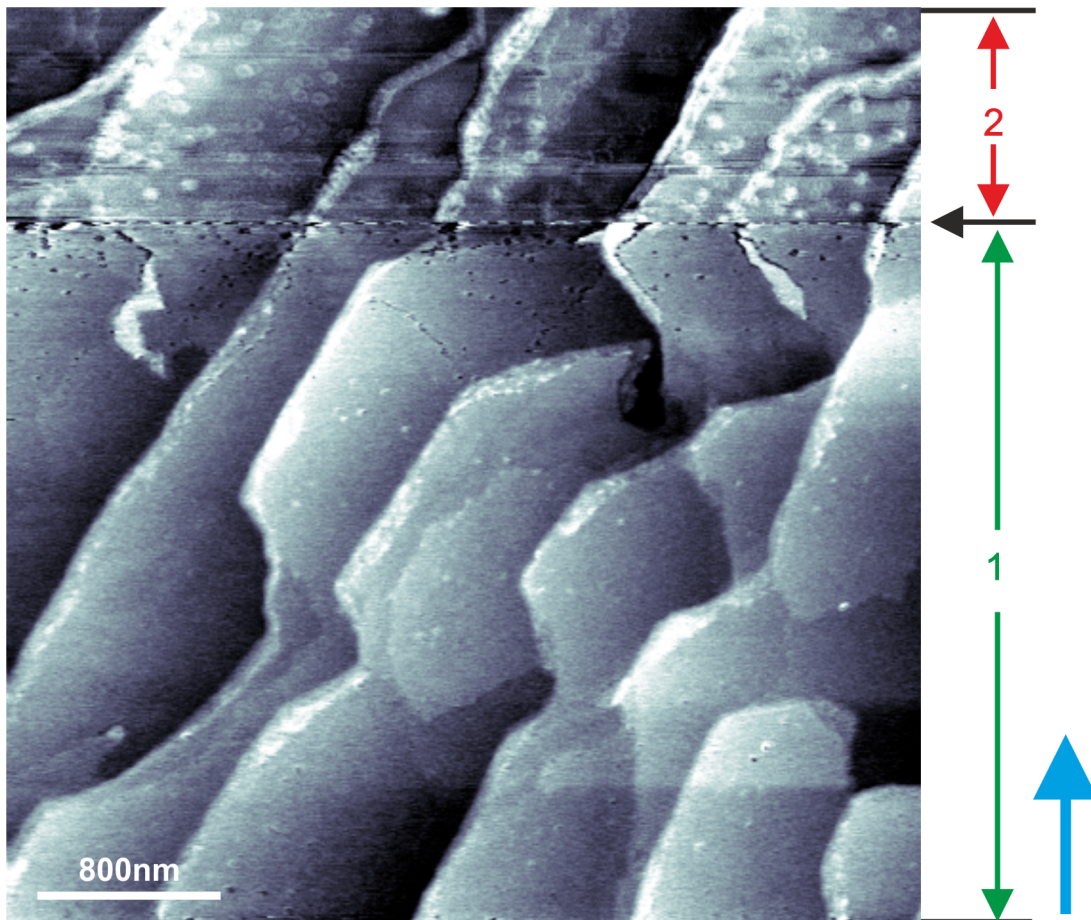


Abbildung 5.12: Übersichtsaufnahmen von QFMLG an Luft. Es wird die Kontamination der Spitze durch das Aufsammeln eines Adsorbates von der Oberfläche gezeigt. Der blaue Pfeil markiert die Scannrichtung. In Bereich 1 wird mit der unkontaminierten Spitze gemessen. Stufen und einzelne Adsorbate können scharf abgebildet werden. Der Linienausfall, in dem ein Adsorbat von der QFMLG-Oberfläche aufgesammelt wird, ist mit einem schwarzen Pfeil markiert. In Region 2 ist die Spitze mit dem Adsorbat kontaminiert. Hier wird das Adsorbat an der Spitze an Oberflächenfeatures, wie Defekten, Adsorbaten oder Stufen abgebildet, d. h. die Abbildung wirkt verschmiert. Scanparameter: $\Delta f = 3$ Hz, $A = 200$ pm, $RH \approx 28$ %. Sensorparameter: Wolframcarbid-Spitze, $f_0 = 30442$ Hz, $k = 1000$ N/m, $Q_{air} = 2750$.

hartes Poken der Spitze in die Probe und das Verwenden von gering reaktiven Oberflächen. Eine weitere Methode wäre, das direkte Exfolieren von 2D-Kristallen vor dem Experiment, was zu kleinen, oft nur wenigen Mikrometer großen Probensystemen führt. Im Falle von 2D-Kristallen (z.B Graphen, einlagiges MoS_2 ^{vi}) empfiehlt es sich die Grundkenntnisse auf weitläufigen Proben zu erwerben, deren

^{vi}siehe hierzu Kap. 8.4

Reaktivität gering gegenüber den Komponenten der Luft ist.

Im Vorherigen wurde gezeigt, dass QFMLG weitaus weniger Adsorbate ansammelt als MLG. Die QFMLG-Probe wollen wir im Folgenden für die 2D-Kristalloberfläche verwenden. Sie kann auch als mit Graphen bedeckte, wasserstoffterminierte SiC(0001)-Probe betrachtet werden und somit als graphenbedecktes Substrat. Auch HOPG können wir in dieses Bild eingliedern. Es kann als Multilagengraphen betrachtet werden, bzw. als mit einer Graphenschicht überzogen. Wegen der geringen Rauigkeit der HOPG-Oberfläche erwarten wir eine hohe Resistenz gegenüber Adsorbatanlagerung, wodurch die Möglichkeit der Spitzenkontamination verringert wird. Die verwendeten HOPG-Proben werden direkt vor dem Scannen mit Klebeband gespalten.

Eine Übersichtsaufnahme eines mit Klebeband gespaltenen HOPG-Kristalls ist in Abb. 5.13 a) zu sehen. Wir finden Stufen mit einer Höhe von ~ 340 pm, wie sie in der Literatur beschrieben werden. Direkt nach dem Spalten bleibt diese Oberfläche über Tage hinweg sauber. Dies ist in Abb. 5.13 a) - e) gezeigt. Die Abb. 5.13 a) bis e) stehen hierbei jeweils für die Momentaufnahme eines Tages, die sich die HOPG-Oberfläche an Luft befindet. Bis auf wenige, auf Terrassen mobile und an Stufenkanten gebundene Adsorbatscluster (vgl. Abb. 5.13 a') - e')) bleibt die Oberfläche auch über den Expositionszeitraum von fünf Tagen sauber. Die Oberfläche ist daher ein guter Kandidat für weitere Experimente, die eine saubere, gering reaktive Oberfläche bedingen. Dazu gehören auch die in Kap. 6 gezeigten Experimente zu Moleküladsorbatschichten.

Somit bilden HOPG, wie auch QFMLG eine sehr gute Möglichkeit, um graphitische Oberflächen an Luft auf atomarer Ebene zu studieren. HOPG bleibt über Tage sauber, es ist wenig reaktiv und eine frische Oberfläche kann durch Spalten mittels Klebeband leicht erzeugt werden.

Wir werden im Folgenden sehen, dass die Oberflächenphänomene zur atomaren Auflösung von HOPG (Spitze-Probe-WW) ähnlich zu der von QFMLG sein werden. Die hauptsächlichen Komplikationen bei den Messungen entstehen, falls wir hydrodynamische Kräfte⁵⁸ vernachlässigen, durch folgende zwei Effekte: Das Dipolmoment der Wassermoleküle und die natürlich vorkommenden Ionen in der Wasserkondensatschicht auf den Proben. Die natürlich vorkommenden Ionen sind hierbei die OH^- , H_3O^+ und HCO_3^- Ionen. Die OH^- - und H_3O^+ - Ionen werden

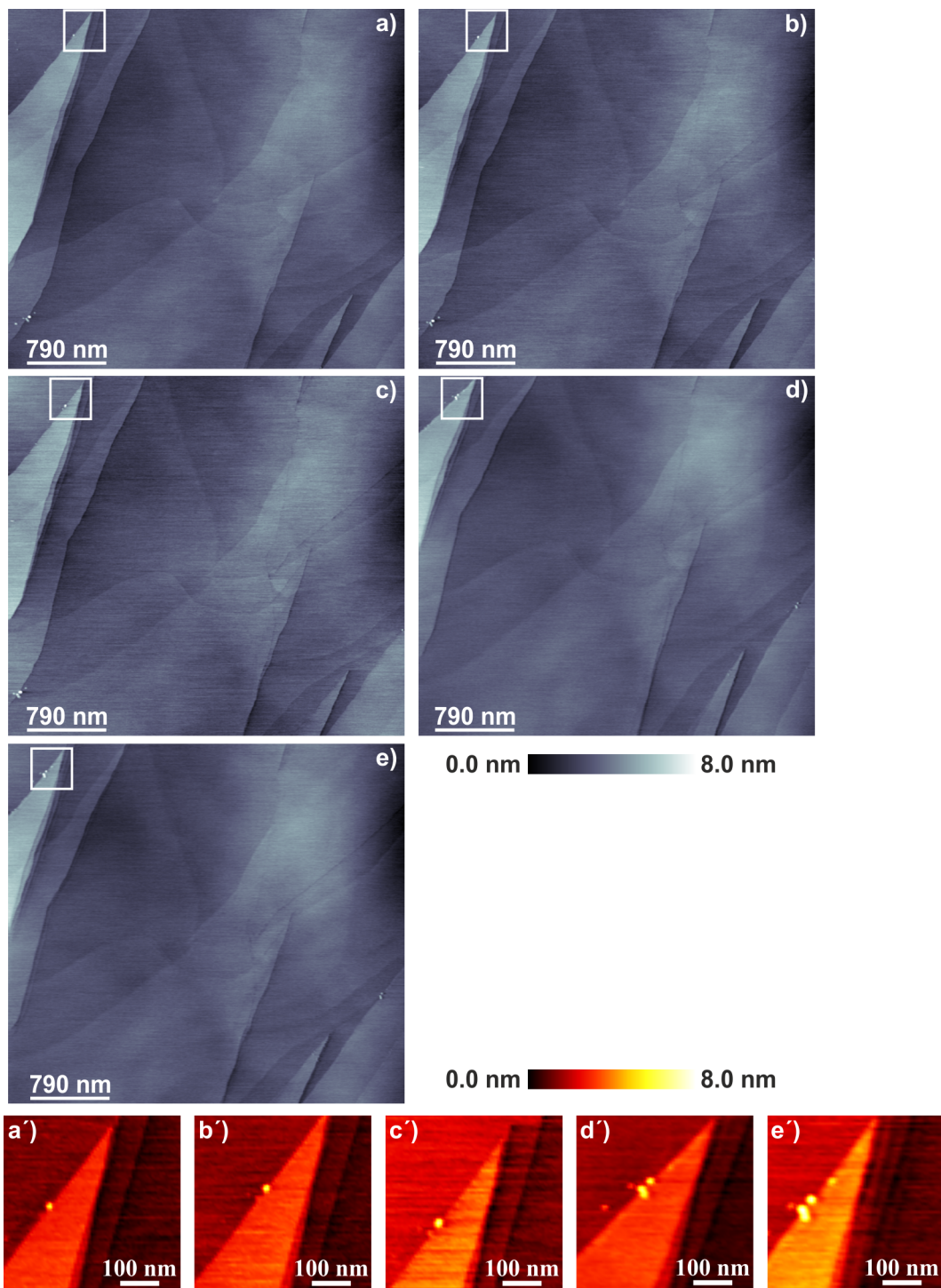


Abbildung 5.13: Übersichtsaufnahmen von, mit Klebeband gespaltenen HOPG an Luft. Es wird eine fünftägige Expositionszeit gezeigt a) Tag 1, b) Tag 2, c) Tag 3, d) Tag 4 e) Tag 5. HOPG bleibt bis auf vereinzelte Adsorbate, die auf Terrassen mobil und an Stufenkanten gebunden sind, sauber. a') - e') zeigen je eine Vergrößerung der mit einem weißen Quadrat in den Bildern a) - e) markierten Bereiche. Auch nach 5 Tagen Expositionszeit ist die Oberfläche nahezu unverändert. Scanparameter: $\Delta f = 200$ Hz, $A = 50$ pm, $RH \approx 30\%$. Sensorparameter: Saphir-Spitze, $f_0 = 37822$ Hz, $k = 1000$ N/m, $Q_{air} = 788$.

durch die Autoprotolyse des Wassers und die HCO_3^- -Ionen durch die Versauerung des Wassers durch CO_2 , d. h. durch das Bilden der instabilen Kohlensäure H_2CO_3 zur Verfügung gestellt (vgl. Kap. 1.1).

An Grenzflächen (auch Wasser-Luft-Grenzflächen³⁸) ist es üblich, dass eine Ionenspezies gegenüber einer anderen favorisiert wird (vgl. Kap. 1.2, dielektrische Doppellage).^{38, 158, 58, 35} Die favorisierte Ionenspezies wird eine Lage auf der Grenzfläche bilden.^{38, 58} Diese zieht die zweite Ionenspezies derart an, dass sie eine Komplementärlage bilden.^{38, 58} Das Gesamtgebilde wird auch dielektrische Doppellage genannt (vgl. Kap. 1.2). In kontrollierten Flüssigkeitsumgebungen (Elektrolytlösungen) können diese Effekte durch eine sorgsame Kombination des Spitzen-Proben-(Lösung)-Systems reduziert oder optimiert werden.^{58, 158} Wir wollen jedoch ohne Manipulation der Umgebung die höchstmögliche Auflösung erzielen. Im vorhergehenden haben wir die atomare Auflösung mit scharfen hydrophoben Saphir-Spitzen auf Ionenkristallen betrachtet (vgl. Kap. 4).

Ionenkristalle bilden an Luft ein einzigartiges System. Indem die verschiedenen Ionen aus der Oberfläche im Kondensatfilm gelöst werden, wird eine gesättigte Lösung gebildet. Dies führt zu einer effektiven Verringerung der elektrostatischen Effekte.^{58, 158} ^{vii} Die Formation von Wasserlagen bzw. Kondensation von Wasser auf beliebigen Oberflächen an Luft ist bekannt. Graphit- und Graphenoberflächen sind unlöslich gegenüber Wasser. Die elektrostatischen Kräfte werden hier nicht, wie bei Ionenkristallen selbständig kompensiert. Sowohl die HOPG-, als auch die Graphenoberfläche sind hydrophob. HOPG wurde mit Kontaktwinkelmessungen untersucht,^{309, 310, 311} hierbei variieren die Ergebnisse von 83.0° ³⁰⁹ bis zu 98.3° .³¹⁰ Alle experimentellen Untersuchungen kommen zum übereinstimmenden Ergebnis, dass es hydrophober Natur ist^{viii}. Zum jetzigen Zeitpunkt haben wir keine Kenntnis von Veröffentlichungen von Kontaktwinkelmessungen an H-interkaliertem Graphen. Daher nehmen wir an, dass QFMLG aus den folgenden zwei Gründen ebenfalls hydrophob ist, wie HOPG oder nicht-interkaliertes Graphen auf SiC. Erstens ist blankes SiC hydrophil mit einem CA von 69.3° und sobald eine Monolage, Bilage oder mehrere Lagen Graphen darauf gewachsen wer-

^{vii}Das natürlich gebildete Elektrolyt ist in Verbindung mit biologischen Proben ohne Manipulation der Umgebung ausschlaggebend.

^{viii}Ein Material wird für $CA > 80^\circ$ bereits als hydrophob interpretiert.^{309, 310, 311}

den ist es hydrophob, mit Kontaktwinkeln von jeweils 92.5° , 91.9° und 92.7° .³¹¹ Es ist unwahrscheinlich, dass die Terminierung mit Wasserstoff der zuvor polaren Grenzschicht zur Ausbildung eines hydrophilen Charakters führt. Zweitens haben wir die Anwesenheit einer Struktur auf dem Wasserstoff-interkalierten Graphen beobachtet, die als Gas-Aggregation auf hydrophoben Oberflächen verstanden wird.^{20,307} Die im Folgenden gezeigten Experimente wurden in Laborluft mit einer RH von 50 %-60 % durchgeführt.

Zur atomaren Auflösung auf graphitischen Oberflächen werden im Folgenden hydrophobe Saphir-Spitzen (vgl. Kap. 2.5) und hydrophile Silizium-Spitzen verwendet und ihre Interaktion mit der Oberfläche und der Umgebung verglichen. Die Silizium-Spitze wurde, wie in Kap. 2.6 beschrieben aus einem ein-kristallinen Wafer geschlagen. An Luft sind sowohl die makroskopische Spitze, als auch der Spitzenapex mit einer natürlichen Oxidschicht bedeckt. Der Hauptanteil der Spitzenoberfläche wird mit großer Wahrscheinlichkeit aus Siliziumoxid (SiO_2) gebildet. Es wurde gezeigt, dass Siliziumoxid-Nanopartikel, mit denen unsere Spitze vergleichbar ist, stark hydrophil sind ($CA < 10^\circ$).³²⁸ Je flacher der makroskopische Teil einer Spitze ist, desto dicker kann die sich bildende Kondensationsschicht werden. Daher erwarten wir eine hydrophile Siliziumoxidspitze, die mit einem Wasserfilm beliebiger Dicke überzogen ist.

Unter diesen experimentellen Umständen existieren für Silizium-Spitzen zwei Möglichkeiten für die atomare Spezies, die das Frontatom der Spitze bilden; Sauerstoff oder Wasserstoff.³²⁹ Die jeweilige Atomspezies wird durch die Umgebung zur Verfügung gestellt, in Form von Wasser oder nativem Sauerstoff der Umgebungsluft. Es ist sehr unwahrscheinlich, dass ein Siliziumatom das vorderste Spitzenatom bildet. Gespaltenes Silizium hat ungesättigte Bindungen. Ungesättigte Bindungen von Siliziumatomen sind so reaktiv, dass sie mit Wasserstoff oder Sauerstoff an Luft und in Flüssigkeiten terminiert sind.³²⁹ Auch wenn wir nicht bestimmen können, ob nun das Frontatom von Sauerstoff oder Wasserstoff gebildet wird, sind diese Atome vergleichbar oder viel kleiner als die Kohlenstoffatome, die in Ref. [330] verwendet wurden, um Features mit einer lateralen Distanz von nur 77 pm zu zeigen. Der mit einem Wasserstoff- oder Sauerstoffatom terminierte Spitzenapex der Silizium-Spitzen sollte somit ohne Einschränkung für die atomare Auflösung von graphitischen Oberflächen (laterale Distanz der Atome

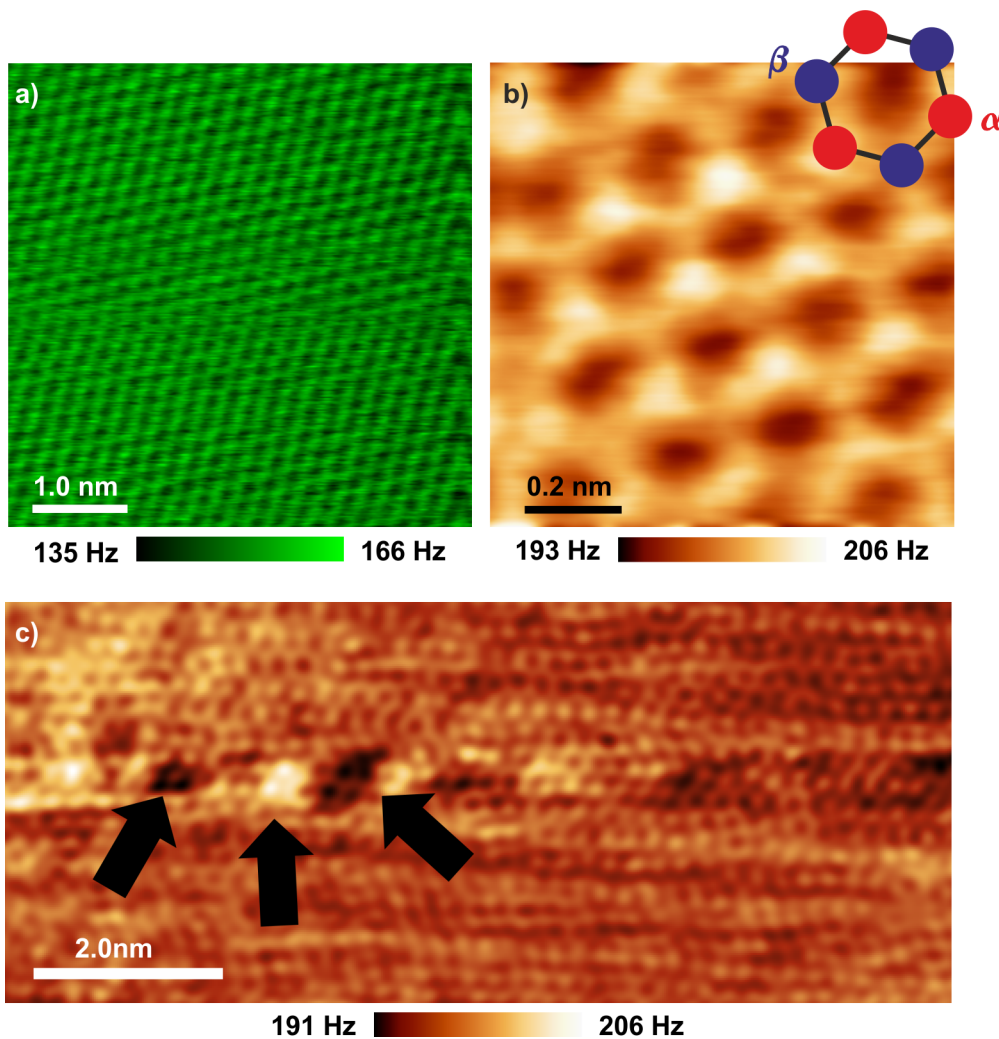


Abbildung 5.14: FM-AFM-Messungen auf HOPG im Modus quasi konstanter Höhe. a) atomare Auflösung von HOPG, $\Delta f = 150$ Hz $A = 200$ pm; b) hochaufgelöste Δf -Abbildung, $\Delta f = 200$ Hz, $A = 380$ pm; c) Δf -Abbildung von atomaren Defekten in der HOPG-Oberfläche, die Defekte sind mit Pfeilen markiert, $\Delta f = 200$ Hz $A = 350$ pm. Sensorparameter: Silizium-Spitze, $f_0 = 29858$ Hz, $k = 1280$ N/m, $Q_{air} = 2432$.

(~ 142 pm) an Luft geeignet sein.

Abbildung 5.14 a) zeigt ein Frequenzverschiebungsbild einer, mit Klebeband gespaltenen HOPG-Oberfläche, aufgenommen im Modus quasi konstanter Höhe (vgl. Kap. 1), es wurde eine hydrophile Silizium-Spitze verwendet. Das hexagonale atomare Gitter (vgl. Abb. 5.2 a)), das die Kohlenstoffatome einnehmen, ist klar zu erkennen. In Abbildung 5.14 b) ist ein hoch-aufgelöstes Abbild der

HOPG-Oberfläche gezeigt. Es können die α - und β - Atome des HOPG-Kristalls unterschieden werden (vgl. Abb. 5.2), auch die Bindungen zwischen den Atomen werden deutlich abgebildet.

Dies demonstriert die hohe Auflösungsfähigkeit der Silizium-Spitzen an Luft.

Abbildung 5.14 c) zeigt atomare Defekte in der HOPG-Oberfläche. Diese Defekte wurden wahrscheinlich von einem Stapelfehler in einer Untergrundsicht oder durch die Spaltung der Probenoberfläche verursacht. Es überrascht nicht, dass wir keinen einatomaren Defekt beobachten können. Das Erzeugen von einatomaren Defekten auf Graphitoberflächen erfordert in der Regel den Beschuss der Oberfläche mit Fremdatomen.¹⁵

Kurz nach den atomar aufgelösten Aufnahmen der HOPG-Oberfläche wurden $\Delta f(z)$ -Spektren aufgenommen (Abb. 5.15 a)). Das Spektrum der Si-Spitze auf der HOPG-Oberfläche zeigt drei in verschiedenen Farben markierte Bereiche: (1) das Auftreten einer langreichweitigen Abstoßung bei 100 nm, welche zu einem sehr steilen Anstieg des Kraftgradienten über nur wenige Nanometer führt. (2) ein nahezu linearer Anstieg von Δf bei abnehmendem Abstand zur Probe, der sich über nahezu 100 nm erstreckt und (3) einer starke, kurzreichweitige, repulsiven Wechselwirkung, die wir nur bei sehr geringen Abständen zwischen Spitze und Probe beobachten.

Um den Verlauf des Spektrums zu erklären, schlagen wir folgendes Modell vor (vgl. Abb. 5.14):

(1) Bei großen Spitzen-Proben-Abständen sind die Wasserlagen auf der Spitze und der Probe nicht in Kontakt, aber treten trotzdem in Wechselwirkung. Die genaue Ladung der Wasser-Luft-Grenzfläche steht seit Jahren unter Diskussion und ist immer noch Gegenstand aktueller Forschung. Einigkeit herrscht jedoch darüber, dass die Wasser-Gas-Grenzflächen geladen sind. Häufig ist die Wasser-Gas-Grenzschichten als negativ geladen zu finden, was erklärt wird durch die Akkumulation von OH^- -Ionen an der Grenzfläche. Dies ist gültig über einen weiten pH-Bereich^{ix,39,38} Wir nehmen daher an, dass die Wasser-Gas-Grenzfläche auf den Si-Spitzen und auf der Graphitoberfläche beide negativ geladen sind. Für unser Modell ist das Vorzeichen der Grenzflächenladung nicht ausschlaggebend,

^{ix}nicht auf Ionenkristallen, da eine gesättigte Lösung gebildet wird, die gelösten Ionen überwiegen den Ionen des Wassers

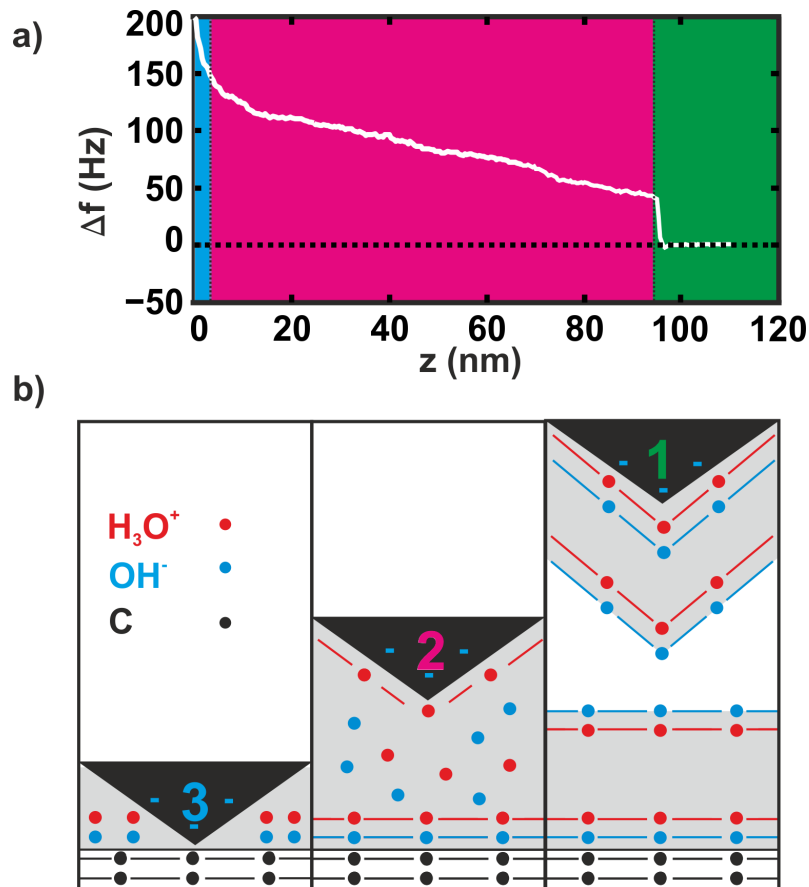


Abbildung 5.15: Frequenzverschiebungs-Abstands-Spektren mit atomar auflösender Si-Spitze auf HOPG und Modell des Silizium-Spitzen-Proben-Systems. a) $\Delta f(z)$ -Spektrum auf HOPG, die drei verschiedenen z -abhängigen Zustände sind im Spektrum markiert. b) Modell der Silizium-Spitze und der graphitischen Oberfläche: (1) kein direkter Kontakt zwischen den Wasserlagen; (2) Wasserlagen sind in Kontakt; (3) atomare Auflösung. Die Farbe der Zahlen im Modell entspricht den im Spektrum markierten Bereichen. Sensorparameter: Silizium-Spitze, $f_0 = 29858$ Hz, $k = 1280$ N/m, $Q_{air} = 2432$.

dass die Grenzflächen in ungesättigten Lösungen negativ oder positiv geladen und sich somit abstoßen, ist unstrittig.^{39,38} Es behält somit auch bei Änderung der Grenzflächenladung seine Gültigkeit.¹⁵

(2) Bei mittleren Distanzen sind die flüssigen Phasen des Wassers auf der Probe und der Spitze in Kontakt. Das Wirken einer Vielzahl von Kräften ist in dieser Region möglich. Die Wechselwirkung wird nicht mehr von der elektrostatischen Abstoßung der Oberfläche von zwei getrennten Wasserschichten dominiert. In diesem Bereich können viele unterschiedliche Effekte zum Tragen kommen. Zu die-

sen zählen attraktive Wechselwirkung durch Meniskusbildung, hydrodynamische Kräfte, die durch die Spitzenbewegung verursacht werden und Casimir-Kräfte, deren Vorzeichen variieren kann. Die Wechselwirkung zwischen den elektrischen Doppelschichten an den Grenzflächen (vgl. Abb 5.14 und Kap. 1.2) und auch die Wechselwirkung der geladenen Oberflächen und Hydratlagen ergeben einen weiteren komplizierten Beitrag. Für eine SiO_2 -Oberfläche in Wasser wurde gezeigt, dass die Fest-Flüssig-Grenzfläche durch die Deprotonierung von Silanol-Gruppen aufgeladen wird.^{75,74} Durch das Oberflächenpotential werden dann positiv geladene Konterionen H_3O^+ angezogen.⁷⁵ Außerdem kann die Gegenwart der flüssigen Schicht zu abstoßenden Van-der-Waals-Kräften (Casimir-Lifshitz-Kraft) führen.⁵² Bereich (2) ist daher ein kompliziertes Regime, welches im Kraftspektrum mit der makroskopisch relativ flachen, hydrophilen Spitze beobachtet wird.

(3) Bei kleinen Abständen zwischen Spitze und Probe ist die Spitze sensitiv auf kurzreichweitige Kräfte. In diesem Bereich kann atomare Auflösung erzielt werden. Bei tiefen Temperaturen im UHV haben Untersuchungen von graphitischen Oberflächen³³⁰ und Molekülen^{217,216} ergeben, dass Pauli-Abstoßung für diese kurzreichweitige Wechselwirkung verantwortlich ist. Unsere Hypothese ist, dass die gleiche Wechselwirkung bei Umgebungsbedingungen dieser kurzreichweitigen Wechselwirkung entspricht. Dies wird gestützt, da wir vergleichbare Bildkontraste zu den UHV-Aufnahmen erhalten. Die Atome erscheinen repulsiv, d. h. es ergibt sich eine höhere Frequenzverschiebung an der Position der Atome als dazwischen.^{330,217,216}

Nach dem Abbilden der HOPG-Oberfläche mit atomarer Auflösung wurde anschließend Wasserstoff-interkaliertes Graphen auf $\text{SiC}(0001)$ mit der selben Si-Spitze abgebildet. Auch auf QFMLG konnten wir nach dem Probenwechsel das hexagonale atomare Gitter der Graphenoberfläche abbilden (Abb. 5.16 a)). Akquirierte $\Delta f(z)$ -Spektren (Abb. 5.16 a)) während der Hochauflösung der QFMLG-Oberfläche sind denen auf HOPG sehr ähnlich. Dies lässt auf gleiche physikalische Prozesse in den drei Regimen schließen. Spektren dieser Art (Abb. 5.15 a) und Abb. 5.16 b)) mit den drei hauptsächlichen Features, sind für atomar auflösende, hydrophile Silizium-Spitzen charakteristisch. Der Ausdehnungsbereich der Regime und das Einsetzen (Abstand Spitze-Probe) der verschiedenen Wechselwirkungen kann stark variieren.

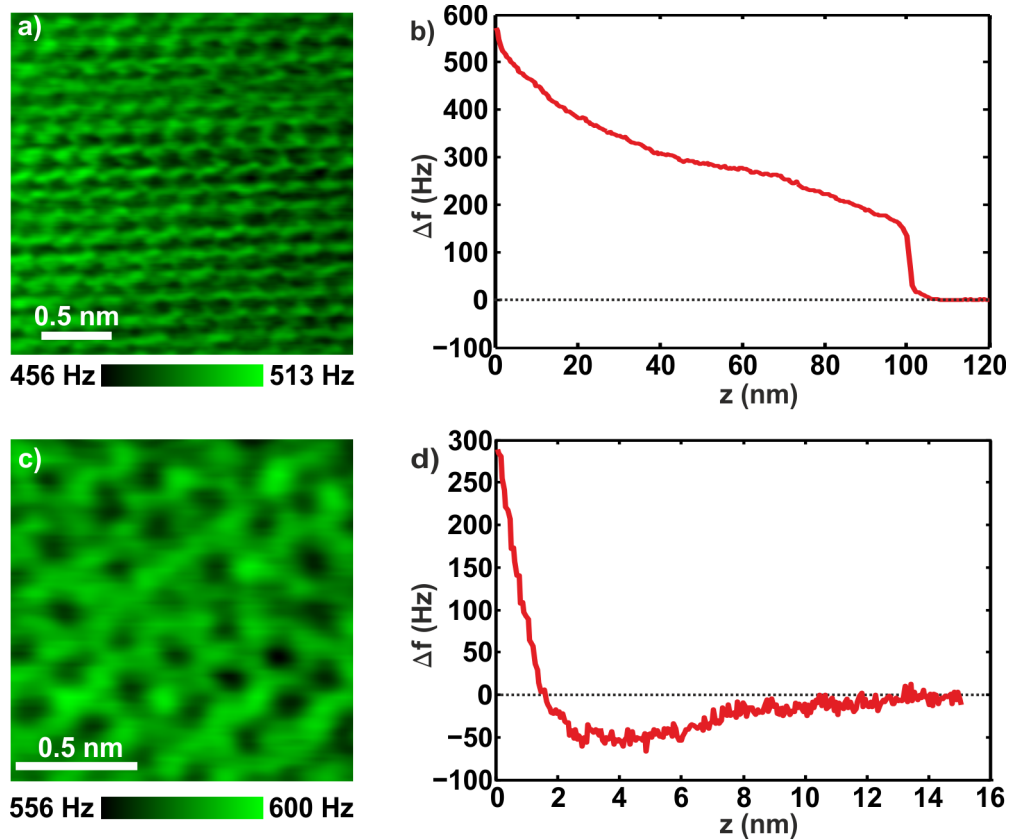


Abbildung 5.16: FM-AFM-Messungen auf Wasserstoff-interkaliertem Graphen auf 6H-SiC(0001) im Modus quasi konstanter Höhe: a) atomar aufgelöstes Δf -Bild mit Silizium-Spitze, $\Delta f = 480$ Hz, $A = 280$ pm; b) $\Delta f(z)$ -Spektrum mit Silizium-Spitze. Die drei verschiedenen distanzabhängigen Regime zwischen Spitze und Probe sind auch hier beobachtbar. Sensorparameter: Silizium-Spitze, $f_0 = 29858$ Hz, $k = 1280$ N/m, $Q_{air} = 2432$. c) Δf -Bild mit Saphir-Spitze, das atomare Auflösung zeigt, $\Delta f = 580$ Hz, $A = 200$ pm; d) $\Delta f(z)$ -Spektrum mit Saphir-Spitze. Sensorparameter: Saphir-Spitze, $f_0 = 30957$, $k = 1280$ N/m, $Q_{air} = 2455$.

Zum Vergleich von hydrophilen und hydrophoben Spitzenmaterialien wurden nun Daten mit Saphir-Spitzen (Al_2O_3) gesammelt. Die Spitzen wurden, wie in Kap. 2.5 beschrieben aus Saphireinkristallen hergestellt. Die hohe Abriebfestigkeit, eine hohe Härte, sowie dessen chemische Inertheit und Säurebeständigkeit machen Saphir²²⁰ zu einem nahezu idealen hydrophoben Spitzenmaterial. Abbildung 5.16 c) zeigt eine atomar aufgelöste Aufnahme der QFMLG-Oberfläche mit einer Saphir-Spitze.

Das zugehörige $\Delta f(z)$ -Spektrum ist in Abb. 5.16 d) dargestellt, es zeigt eine attraktive Wechselwirkung beginnend bei 14 nm Abstand, was in eine kurzreich-

weitige Repulsion bei einer Distanz von etwa 2 nm von der Oberfläche übergeht. Wir beziehen diesen Verlauf, im Gegensatz zur Silizium-Spitze, auf die Abwesenheit einer flüssigen Wasserphase auf der Saphir-Spitze. Der attraktive Anteil des Saphir-Spitzen $\Delta f(z)$ -Spektrums kann durch hydrophobe Anziehung in Kombination mit VdW-Wechselwirkung entstehen. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass einzelne Hydratlagen die Saphir-Spitze bedecken. Diese reichen jedoch nicht aus, um eine elektrostatische Doppellage auszubilden wodurch die langreichweitige Repulsion wie im Falle der Silizium-Spitze ausbleibt.^x

Während die atomare Auflösung mit Saphir- und Silizium-Spitzen ähnlich ist (Abb. 5.16 a), c)), sind die $\Delta f(z)$ -Spektren (Abb. 5.16 b), d)) sehr unterschiedlich. Atomare Auflösung erfordert ein Spitzenende, das von derselben Größe oder kleiner ist als die laterale Ausdehnung der abzubildenden Objekte.¹⁹² Daher sind beide Spitzen, ob aus Siliziumoxid oder Saphir, d. h. Aluminiumoxid, in der Lage ähnliche Bilder mit atomarer Auflösung zu liefern, sofern sie, wie im obigen für Silizium diskutiert, in einem einzelnen Atom enden. Für Oxide oder oxidierende Materialien ist auf schwerlöslichen Oberflächen eine sauerstoffterminierte Spitze am wahrscheinlichsten. Die Hypothesen zur Hochauflösung werden wir in Kap. 7 noch vertiefen. Der Unterschied in den Spektren ist daher primär auf die Wechselwirkung zwischen der makroskopischen Spitze mit den Wasserlagen zurückzuführen.

Diese Wechselwirkung ist eine Funktion mit vielen Parametern, einschließlich der Schärfe der Spitze und dem Aspekt, wie hydrophil oder hydrophob die wechselwirkenden Materialien sind. Auch die beteiligten Flüssigkeiten oder gelösten Stoffe in den Kondensatfilmen spielen eine wichtige Rolle für die wirkenden Kräfte und daher für die Form des gesamten Spektrums (siehe Kap. 1.2). Das Spektrum der Si-Spitze zeigt eine Wechselwirkung über eine Reichweite von 100 nm vom Punkt der atomaren Auflösung entfernt, während die Saphir-Spitze diese Wechselwirkung nur über einen Bereich von 14 nm entfernt vom Punkt der atomaren Auflösung zeigt. Dies zeigt auch, dass die Si-Spitze nicht so scharf, wie die Saphir-Spitze ist. Je stumpfer die Silizium-Spitze ist, desto einfacher kann sich Wasser anlagern und einen dicken Wasserkondensatfilm bilden. Bei Silizium-Spitzen sind daher Rückschlüsse auf die langreichweitigen Kräfte sehr viel schwieriger und be-

^xEine dielektrostatische Doppellage bedingt die Anwesenheit von gelösten Konterionen.

dingen vor allem in Regime (2) genauere theoretische Studien über die physikalischen Prozesse, was im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war. Saphir-Spitzen können, wie auch bereits auf Ionenkristallen demonstriert, zur Bestimmung von Parametern wie der Flüssigphasendicke der Kondensatschicht auf der Oberfläche verwendet werden. Eine Kombination aus beiden Spitzen erlaubt es somit, weitreichende Einblicke in die Wechselwirkung der Oberflächen mit der Umgebung zu erlangen.

Insgesamt war es einfacher mit Silizium-Spitzen atomare Auflösung auf Graphen zu erzielen. Unsere Hypothese hierzu ist, dass das inerte Verhalten von Saphir und die hohe Härte des Kristalls^{xi} es schwierig machen den Spitzenapex zu formen bzw. ihn zu manipulieren. Im Gegensatz hierzu können Silizium- oder SiO₂-Spitzen einfacher durch kontrollierte, leichte und harte Kollisionen mit der Oberfläche geändert werden.

Hierzu platzieren wir die Spitze über einer mit Graphen bedeckten SiC(0001)-Stufe. Dann wird die Spitze in die Stufe gerammt und die Spitze über eine flache Terrasse gerastert. Diese Prozedur wird wiederholt, bis wir atomare Auflösung erzielen. Unsere Hypothese hierzu ist, dass bei Silizium durch die Prozedur kleinste Teile der Spitze absplittern und der Rest wieder oxidiert. Somit erhalten wir durch gezielte Manipulation eine frische SiO₂-Spitze. Dies geschieht ohne die Anlagerung von Oberflächenmaterial, falls die Graphenschicht intakt bleibt. Ob die Graphenschicht durchstoßen wurde ist leicht zu überprüfen, da in dieser Region eine starke Anlagerung von Adsorbaten stattfindet. Für Saphir-Spitzen ist dies nicht ohne Weiteres möglich, da das Material zu hart ist, um auf der SiC-Oberfläche präpariert zu werden (vgl. Tab. 2.1). Gleiche Schritte können jedoch auf einer Saphirprobe durchgeführt werden. Dadurch ist auch diese Spitzenart modifizierbar.

Für Si-Spitzen zeigte sich, dass sie auf Graphen so stabil wie Saphir-Spitzen arbeiten, wenn ein stabiler, hochauflösender Spitzenapex geformt wurde. Somit sind auch lange Scan-Sessions in atomarer Auflösung ohne Bildsprünge oder starke Spitzenänderungen möglich. Das Oxid scheint sehr robust gegen Abrieb zu sein.

^{xi}Mohs Härten: Diamant 10, Saphir 9.5 – 9, Siliziumoxid 7.5, Silizium 6.5

5.4 Zusammenfassung graphitische Oberflächen

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass sowohl die Reaktivität der Oberfläche, als auch die Möglichkeit der Gasansammlung auf graphitischen Oberflächen in Experimenten an Luft beachtet werden muss. Wir zeigten, dass sich MLG auf SiC(0001) nicht für Experimente oder Bauteile an Luft eignet, da es durch seine Reaktivität stark mit Adsorbaten bedeckt wird. Im Kontrast hierzu steht BLG auf SiC(0001). Bei gleicher Verweildauer unter selben Bedingungen an Luft, bleibt es durch seine geringere Reaktivität frei von ungeordneten Adsorbaten. Hier fanden wir jedoch entweder eine partiell saubere Oberfläche oder eine Streifenstruktur, die sich auf großen Bereichen des BLG bildete. Durch Vergleich mit Theorie und Experimenten aus der Literatur, sowie weiteren Experimenten auf graphitischen Oberflächen führten wir die Streifenstruktur auf eine geordnete Adsorption von Gasmolekülen auf gering reaktiven, Graphen bedeckten Oberflächen zurück. Durch diese Experimente stellte sich heraus, dass QFMLG eine nahezu ideale Oberfläche zur Verarbeitung und Bauteilherstellung an Luft darstellen sollte. Eine höhere Reaktivität wurde hier in Übereinstimmung mit der Literatur nur an gewölbten Bereichen, d. h. Stufenkanten oder Defekten gefunden. QFMLG eignet sich ebenso, wie das gering reaktive HOPG für weiterführende Experimente an Luft. Auf beiden Oberflächen konnte atomare Auflösung gezeigt werden. Hierdurch konnten stark unterschiedliche Spektroskopie Daten mit atomar auflösenden, hydrophilen Si-Spitzen und hydrophoben Saphir-Spitzen gezeigt werden. Im Wesentlichen können die Unterschiede in den Spektren auf den hydrophilen bzw. hydrophoben Charakter und damit der Anwesenheit oder Abwesenheit von flüssigem Wasser auf den Spitze zurückgeführt werden. Frequenzverschiebungs-gegen-Abstandsspektren von Silizium-Spitzen sind zwar schwieriger zu interpretieren, jedoch erreichten wir eine höhere Qualität der atomaren Auflösung mit ihnen. Saphir-Spitzen hingegen eignen sich, wie bereits auf Ionenkristallen gezeigt, vor allem für die Spektroskopie. Im nächsten Kapitel wollen wir nun unsere bisherigen Kenntnisse über die Hochauflösung auf Moleküladsorbatschichten nutzen. Nach der Hochauflösung auf Oberflächen soll nun demonstriert werden, dass sowohl intermolekulare als auch intramolekulare Auflösung an Luft mit dem qPlus-Sensor und den neuen Erkenntnissen möglich ist.

6 Moleküladsorbatfilme an Luft

Dieses Kapitel fasst die bisherigen wichtigen Erkenntnisse auf Moleküladsorbat-schichten und deren Hochauflösung zusammen. Es soll vor allem späteren Generationen von Wissenschaftlern als Forschungsgrundlage im Ambient AFM Bereich dienen.

Die Natur bietet eine riesige und nur teilweise erforschte Vielzahl an kleinen Molekülen mit potenziellen Anwendungen in der Biologie, Pharmazie und Chemie. Die häufigst verwendeten Methoden zur Charakterisierung natürlicher Stoffe sind unter anderem spektroskopische Techniken, wie Röntgenspektroskopie, magnetische Kernresonanzspektroskopie und Massenspektrometrie. In manchen Fällen sind diese Verfahren jedoch nicht in der Lage die chemischen Struktur unbekannter Verbindungen eindeutig zu bestimmen.²¹⁶

In den letzten zehn Jahren wurden große Fortschritte im Bereich der hochauflösenden AFM erzielt.^{11, 14, 10, 331} Individuelle Atome abzubilden und zu identifizieren war schon immer das ultimative Ziel der Oberflächen-Mikroskopie.³³² Das STM kann zwar atomare Features auf der Oberfläche abbilden, jedoch bleibt es eine große Schwierigkeit einzelne Atome in einem adsorbierten Molekül oder einer Molekülstruktur bzw. Moleküladsorbatfilm auf der Oberfläche abzubilden.³³¹ Der Tunnelstrom ist überwiegend sensitiv auf die lokale Elektronendichte nahe der Fermi-Energie, d. h. es können Elektronendichten bzw. Molekülorbitale abgebildet werden, jedoch nicht einzelne Atome im Molekül.^{331, 333} Im Jahre 2009 zeigen Gross *et al.* eine bisher beispiellose atomare Auflösung von Molekülen durch das Messen der kurzreichweitigen, repulsiven, chemischen Kräfte (Pauliwechselwirkung vgl. Kap. 1.2) mit dem AFM im UHV bei tiefen Temperaturen (4.2 K). Sie verwendeten hierzu CO-molekülfunktionalisierte Metallspitzen im FM-AFM Modus kombiniert mit STM.³³³ Der verwendete Sensor war der qPlus Sensor. Das

STM diene hier nur der Regelung auf eine konstante Höhe.³³³ Sie stellten klar heraus, dass die Funktionalisierung des Spitzenapex der im Mikroskop verwendeten Spitze mit wohldefinierten Terminationen (z. B. CO-Moleküle) der Schlüssel zu dieser hohen Auflösung ist.³³³ Mit dieser Technik zeigten sie anschließend die Strukturbestimmung von organischen Molekülen, die mit den gängigen Verfahren zur Charakterisierung natürlicher Stoffe nicht eindeutig bestimmt werden konnten.²¹⁶

Die von Gross *et al.* entwickelte Technik basiert auf dem UHV als Messumgebung. Moleküle werden im UHV meist durch Verdampfen aufgebracht, weshalb für die Untersuchung nur eine geringe Klasse von Molekülen zur Verfügung stehen, die aufgrund der Größe, dem Gewicht und den intermolekularen Wechselwirkungen eingeschränkt sind.

Im Folgenden wollen wir die bereits gezeigten Erkenntnisse der Hochauflösung an Luft auf Moleküladsorbatfilmen anwenden und erste hoch aufgelöste Abbildungen demonstrieren. Dies kann in Zukunft zur Charakterisierung von Molekülen und Komplexen an Luft führen und ist daher von breitem Interesse für die Wissenschaft. Prinzipiell besteht an Luft und in Flüssigkeiten keine Beschränkung der Molekülklasse.

6.1 Proben und Präparation

Um Moleküle an Luft zu untersuchen, werden die jeweiligen Moleküle in einem, den Molekülen und den Messungen angepasstem Lösungsmittel gelöst. Das Lösungsmittel ist eine Variable, die für weiterführende Analysen oder Verminderung von Kräften modifiziert werden kann (vgl. Kap. 1.2). Molekül und Lösungsmittel werden mit Hilfe einer Pipette auf einer beliebigen Oberfläche aufgebracht. Dies bedeutet, dass mit dieser Methode beliebige Moleküle auf beliebigen Oberflächen aufgebracht werden können. Einschränkungen, wie im UHV sind nicht vorhanden.

Da wir Moleküle und deren Wechselwirkung, wie zum Beispiel die Selbstorganisation auf Oberflächen direkt an Luft studieren wollen, werden von uns schnell verdampfende Lösungsmittel, wie Dichlormethan (DCM) und Tetrahydrofuran (THF) gewählt.

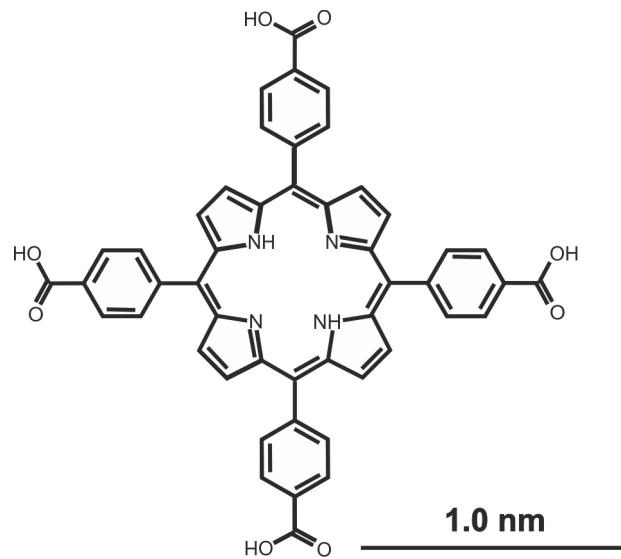


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung des Moleküls Tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin (TCPP).

Die Oberfläche für die Molekülanalyse sollte möglichst frei von zusätzlichen Adsorbaten bleiben. Wie bereits in Kap. 5 gezeigt, bleibt die Oberfläche von HOPG über Tage an Luft sauber und frei von ungewollten Adsorbaten. Sie bildet daher eine ideale Oberfläche für erste Messungen und für das Sammeln grundlegender Erkenntnisse zur hochauflösenden Abbildung und der Selbstorganisation auf Oberflächen.

Vor Beginn einer Messung wird jeweils der HOPG Kristall mit Klebeband gespalten und die Oberfläche vorgescannt. Nach der Voruntersuchung wird bei einer glatten und sauberen Spaltung ein Tropfen der Lösung mit den gewählten Molekülen aufgebracht. Im Folgenden werden wir das, durch die verschiedenen Anordnungen geprägte Tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin (TCPP) näher betrachten und die Messergebnisse dieses Molekül aufzeigen und diskutieren.

6.2 Messungen von TCPP auf HOPG

Moleküle und ihre Selbstanordnung sind von großem Interesse für die Oberflächenmodifikation und das Herstellen von nanostrukturierten Bauteilen mit minimalem Aufwand. Für molekulare Selbstgruppierung sind die beteiligten Wechselwirkungen nicht-kovalenter Art, relativ schwach und in Bezug auf die jeweili-

gen Versuchsbedingungen reversibel.³³⁴ Zu den Wechselwirkungen in dieser Kategorie gehören elektrostatische, Van-der-Waals- und hydrophobe Wechselwirkung, wie auch Wasserstoffbrückenbindungen, etc.³³⁵ (siehe auch Kap.1.2). Viel Aufmerksamkeit und Mühe wurden vor allem in Systemen, die über Wasserstoffbrückenbindungen verbunden sind, investiert. Hierbei handelt es sich sowohl um 3-D- als auch 2-D-Nanostrukturen.^{336,337,338,339} Wasserstoffbrückenbindungen haben den Vorteil der Selektivität und Direktionalität, die wichtig sind beim strukturierten Aufbau biologischer Nanostrukturen.^{338,334} Andere Wechselwirkungen, wie Van-der-Waals- und hydrophobe Wechselwirkungen sind durch die mangelnde Richtungsselektivität in der Regel schwierig anzuwenden und für den Aufbau gezielter niederdimensionaler, molekularer Strukturen ungeeignet. Moleküle mit Carboxylgruppen können starke Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Molekülen ausbilden.³³⁴ Wir werden uns nun das Molekül Tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin (TCPP, vgl. Abb. 6.1) betrachten. Es handelt sich um einen Porphyrinkern mit vier Phenylringen, welche jeweils eine Carboxylgruppe (-COOH) tragen. Als Lösungsmittel wird das leicht verdampfende Tetrahydrofuran (THF) verwendet. Das Molekül wurde gewählt, da bereits STM Untersuchungen zur Anordnung des TCPP auf HOPG vorliegen, mit der Erkenntnis das Wasserstoffbrückenbindungen zur Selbstorganisation beitragen.³³⁴ Es ist bekannt, dass Carbonsäuren im Allgemeinen und TCPP insbesondere verschieden orientierte, auch dreidimensionale, intermolekulare Strukturen mittels Wasserstoffbrückenbindungen ausbildet.³³⁸ Wenn Moleküle auf einem Substrat oder auf bereits vorhandenen Moleküladsorbatstrukturen adsorbieren, wird die Anzahl an möglichen Konfigurationen beschränkt, bzw. es wird eine bereits bestehende Anordnung übernommen.^{339,338} Demnach können Moleküle der Phenylporphyringruppe planar auf der Oberfläche adsorbieren, was durch eine $\pi - \pi$ -Wechselwirkung zum HOPG einfach möglich wäre. Weitere Moleküllagen können ebenfalls durch $\pi - \pi$ -Wechselwirkung oder Wasserbrückenbindungen zu den jeweils vorherigen Molekülen einer Lage binden und dadurch 3D-Strukturen ausbilden. Abbildung 6.2 zeigt drei verschiedene bekannte Konstellation von TCPP Moleküle auf einer Oberfläche bzw. in einem 3D Kristall.^{338,334} In jeder der drei Konfiguration werden a und b verwendet, um den intermolekularen Abstand zu definieren. Θ ist der Winkel zwischen den Verbindungslinien a und b , der die Zentren benachbarter

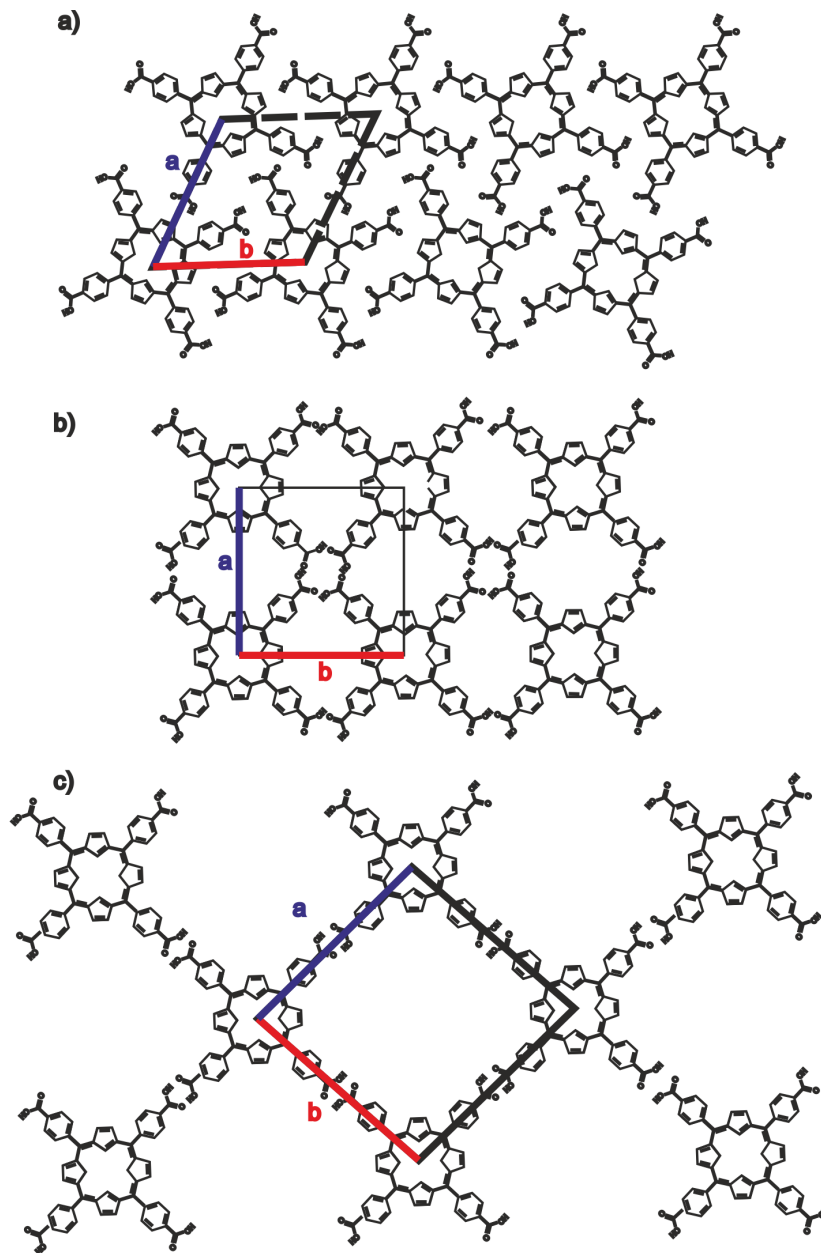


Abbildung 6.2: Darstellung der Anordnung von TCPP Molekülen nach Lei et al.³³⁴
 a) Anordnung von TCPP Molekülen basierend auf dem Prinzip dichtester Packung ohne Berücksichtigung der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Molekülen.
 b) Mögliches Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen abgeleitet von STM Aufnahmen.
 c) Konfiguration der TCPP Moleküle, wie die einer Lage eines ZnTCPP 3-D Kristalls, hergestellt durch Co-Kristallisation mit Nitrobenzen.

Moleküle verbindet.

Die Anordnung nach Abb. 6.2 a) basiert auf der Annahme dichtester Packung

der Moleküle auf der Oberfläche. Dieses Arrangement, ohne die Berücksichtigung von Wasserstoffbrückenbindungen und der Annahme dichtester Packung in der Oberfläche ist ähnlich zu berichteten Strukturen von 5,10,15,20-tetrakis (N-methylpyridinium-4-yl)-21H,23H-porphine tetrakis (p-tolu-ensulfonate) (TMPyP) auf I-Au(111).³⁴⁰ Auf I-Au(111) ist jedes TMPyP Molekül um 45° gedreht und baut eine Phenylgruppe in den Hohlraum zwischen zwei Phenylgruppen der benachbarten Moleküle ein³⁴⁰ (dargestellt für TCPP in Abb 6.2 a)). Wasserstoffbrückenbindungen werden in diesem Fall nicht berücksichtigt. In dieser Anordnung erhält man die intermolekularen Abstände zu $a = 1.63$ nm und $b = 1.75$ nm mit einem Zwischenwinkel von $\Theta = 63^\circ$.³³⁴

Anstelle der dichtesten Packung sind in Abb. 6.2 b) die TCPP Moleküle durch zyklische Wasserstoffbrückenbindungen von vier Carboxylgruppen angeordnet. Jedes TCPP Molekül besitzt 4 nächste Nachbarn. Der intermolekulare Abstand liegt bei dieser Anordnung bei $a = b = 1.83$ nm mit einem Zwischenwinkel von $\Theta = 90^\circ$.³³⁴ Aus STM Messungen bestimmen Lei *et al.* für diese Konstellation a und b zu 1.90 nm.³³⁴ Es soll bereits hier darauf hingewiesen werden, dass die gezeigten Anordnungen in Abb. 6.2 nicht die einzigen Konfigurationen sind, die auf Oberflächen in 3D-Strukturen und in Monolagen möglich wären. Im Folgenden werden wir sehen, dass jegliche weitere Konfiguration der Moleküle durch Selbstanordnung im Zusammenhang mit Wasserstoffbrückenbindungen in der Natur und in unserem Experiment auftreten können. Dies wurde bereits in anderen Veröffentlichungen beschrieben.^{339,336} Es können beliebige Rotationen der Phenylgruppe auftreten, die auch eine Vielzahl an weiteren Anordnungen ermöglichen.^{336,337,338,339} Die speziellen Konfigurationen, die wir unseren Experimenten erhalten sollen durch die große Anzahl an möglichen Strukturen erst angegebener Stelle explizit aufgezeigt werden. Abbildung 6.2 c) zeigt ein Anordnungsschema von TCPP-Molekülen, entsprechend der Organisation von ZnTCPP-Molekülen in einer Lage eines ZnTCPP-Kristalls. Das dreidimensionale Kristallgitter aus ZnTCPP Molekülen wird aus Moleküllagen dieser Konfiguration mit einem intermolekularen Abstand von $a = b = 2.6$ nm und Zwischenwinkel von $\Theta = 90^\circ$ aufgebaut. ZnTCPP unterscheidet sich von dem in dieser Arbeit verwendeten TCPP Molekül nur um das Zink-Zentralatom. In der Lage wirken Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Molekülen und zwischen den Schichten, d. h.

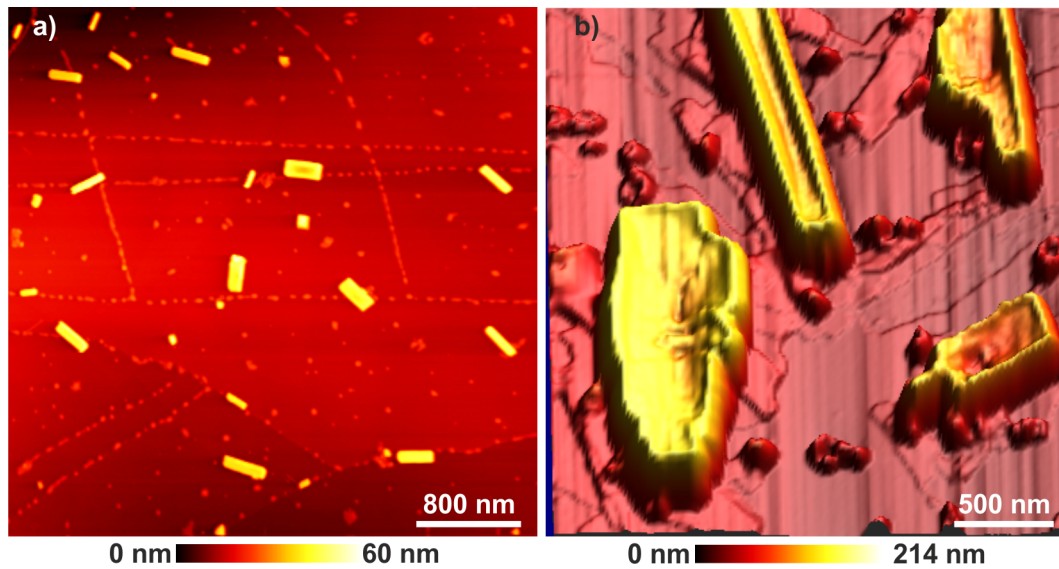


Abbildung 6.3: HOPG Oberfläche nach dem Aufbringen eines Tropfens einer $100 \mu\text{M}$ TCPP-THF-Lösung. a) Stufen und Defekte der HOPG Oberfläche werden von Molekülclustern bedeckt. Es Formen sich rechteckige Molekültürme mit einer Höhe von $20 - 40 \text{ nm}$, $\Delta f = 20 \text{ Hz}$, $A = 150 \text{ pm}$. Sensorparameter: qPlus-Sensor mit Silizium-Spitze, $f_0 = 31896 \text{ Hz}$ $k = 1280 \text{ N/m}$, $Q_{air} = 1715$. b) 3D-Darstellung großflächiger Molekülclustern. Die Ränder großflächiger (ab $100 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$) Cluster bilden eine deutlich erkennbare Wannenform, $\Delta f = 5 \text{ Hz}$, $A = 260 \text{ pm}$. Sensorparameter: qPlus-Sensor mit Silizium-Spitze, $f_0 = 30771 \text{ Hz}$ $k = 1280 \text{ N/m}$, $Q_{air} = 2388$.

zwischen aufeinanderliegenden Molekülen ist die intermolekulare Wechselwirkung durch $\pi - \pi$ -Wechselwirkungen³³⁸ und der Beteiligung von Wasserstoffbrückenbindungen gegeben.³³⁴ Durch die Ausbildung von 3D- und 2D-Strukturen mit bereits teilweise bekannten Gitterparameter, sollten die Phenylporphyrin Moleküle für die ersten Messungen von Moleküladsorbatschichten sehr gut geeignet sein.

Abbildung 6.3 a) und b) zeigen Übersichtsaufnahmen der HOPG Oberfläche nach dem Aufbringen eines Tropfens einer etwa $100 \mu\text{M}$ TCPP-THF-Lösung in a) und ca. $300 \mu\text{M}$ TCPP-THF-Lösung in b). Wir beobachten die Formation von 3-D Features mit nahezu perfekter rechteckiger Form auf der zuvor flachen HOPG Oberfläche. Wie im Falle von QFMLG (vgl. Kap. 5) adsorbieren ungeordnete Molekülcluster hauptsächlich an Defekten, wie Stufenkanten oder Störstellen in der Oberfläche (siehe Abb. 6.3 a)). Bemerkenswert ist die Höhe der rechteckigen Molekülkristalle von bis zu $30 - 40 \text{ nm}$ Abb. 6.3 a) und bis zu 200 nm in Abb. 6.3 b).

Die Ränder von Molekültürmen mit großer Oberfläche (ab $100 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$) sind nach oben gewölbt und bilden eine Art Wannenform (siehe Abb. 6.3 a) und b)). Diese Form macht es für uns schwierig molekulare Auflösung auf den TCPP-Nanokristallen zu erzielen und die Anordnung der TCPP-Moleküle in der Oberfläche der 3D-Struktur nachzuweisen.

Durch zusätzliches Aufbringen von Molekülen, d. h. erneutes Aufbringen eines Tropfens der TCPP-THF Lösung auf der zuvor gemessenen Probe (Abb. 6.3 a)) erhalten wir kontinuierliche Filme auf der HOPG Oberfläche (vgl. Abb. 6.4 a)). Anhand von Defekten in der Molekülschicht (die auch mit der Spitze hervorgerufen werden können) kann die Höhe der Schicht auf etwa 1 nm abgeschätzt werden. Bereits bei großflächigen Aufnahmen, wie Abb. 6.4 b) lässt sich eine molekulare Struktur auf der Oberfläche ausmachen. Abbildung 6.4 c) zeigt eine monomolekulare Stufe. Wir messen für monomolekulare Stufen eine typische Stufenhöhe von $220 \pm 20 \text{ pm}$. Die Moleküle werden als Erhebungen abgebildet. Die Anordnung der Moleküle in Abb. 6.4 c) und d) ist eine Rechteckstruktur, die mit Dreiecken kombiniert ist. Für die Rechteckstruktur (siehe auch Zoom Abb. 6.4 c)) erhalten wir einem molekularen Abstand von etwa $2.5 \pm 0.3 \text{ nm}$. Dies entspricht in etwa den intermolekularen Abständen in einem 3D-ZnTCPP-Kristall, wie in Abb. 6.2 b) dargestellt. Für eine Gesamtschichtdicke von 1 nm erhalten wir somit die teilweise Reproduktion der dreidimensionalen Kristallstruktur. Abweichungen von der Gitterkonstante des perfekten 3D-ZnTCPP-Kristalls sind anhand der zusätzlich auftretenden Molekülanordnungen, wie der Dreiecksanordnung auf der Oberfläche nicht überraschend. Abbildung 6.4 d) zeigt eine starke Ausprägung der Dreiecks-Struktur. Zum besseren Verständnis wurden manche Trimere in Abb. 6.4 d) als Kreise gezeichnet. Die dreieckige Anordnung entspricht, auf den dreidimensionalen ZnTCPP bezogen, einem Orientierungsfehler bzw. Gitterfehler. Die Konfiguration der Moleküle als Trimer und Tetramer sind durch die ringförmigen Wasserstoffbrückenbindungen von äquivalenter Stabilität³³⁴ und daher treten diese Formen vermehrt auf. Abbildung 6.5 zeigt eine mögliche Darstellung eines durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisierten Trimers aus TCPP-Molekülen (Tetramer vgl. Abb. 6.2). Die Struktur der Trimere und die Anordnung ihrer Carboxylgruppen kann zu Defekten in der Anordnung für die perfekte Kristallkonfiguration nach Abb. 6.2 c) führen. Ein dem Trimer nahegelegenes Molekül

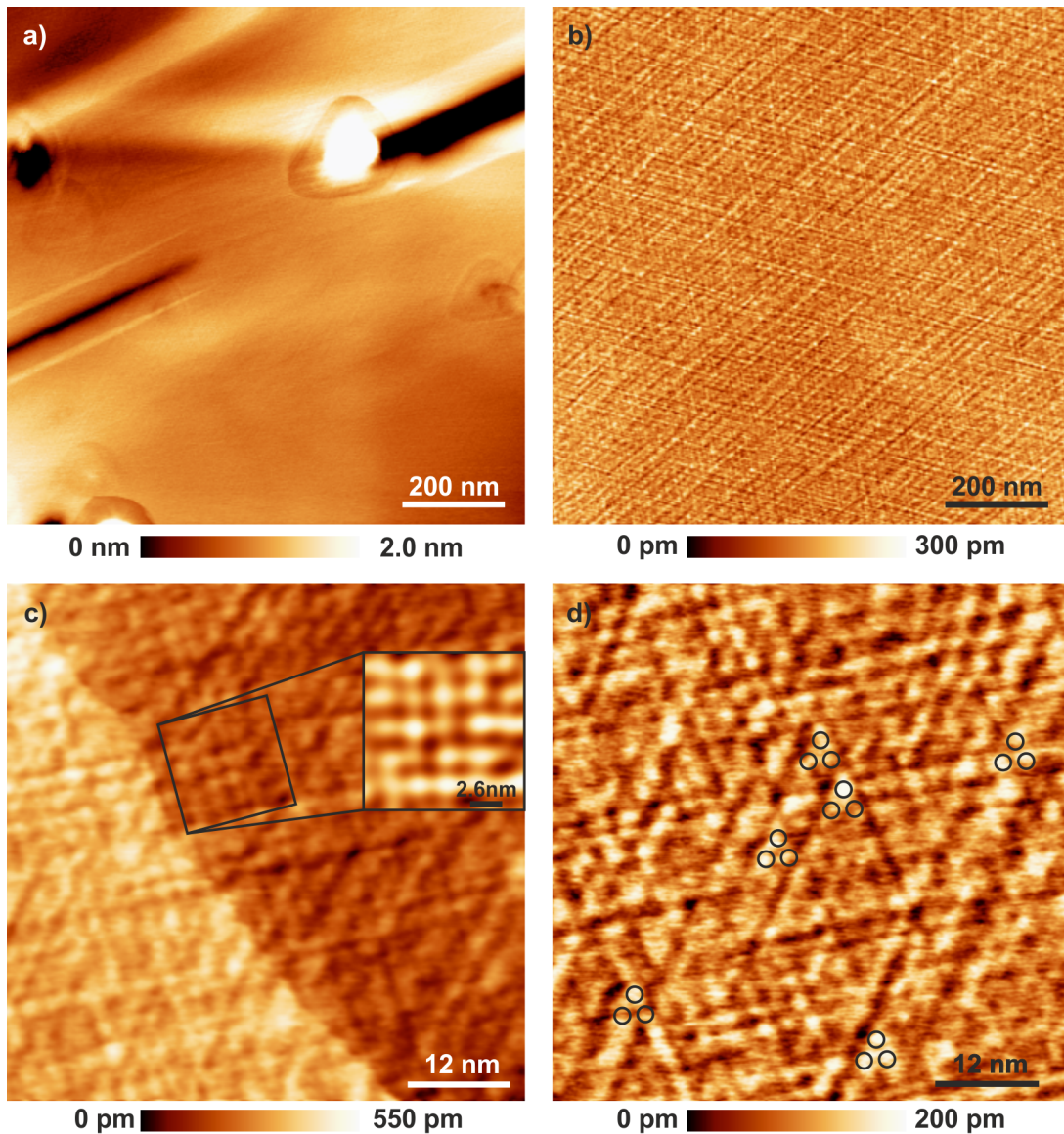


Abbildung 6.4: Übersicht der TCPP bedeckten HOPG-Oberfläche aus Abb. 6.3 a) nach weiterem Auftropfen der TCPP-THF-Lösung. a) Übersichtsaufnahme mit Defekten. Scanparameter: $\Delta f = 20$ Hz, $A = 220$ pm. b) Zoom in flachem Bereich von a), Scanparameter: $\Delta f = 29$ Hz, $A = 170$ pm. Bereits auf großflächigen Aufnahmen können erste molekulare Strukturen aufgelöst werden. c) Monomolekulare Stufe mit molekularer Auflösung, Stufenhöhe von 220 ± 20 pm, Scanparameter: $\Delta f = 30$ Hz, $A = 160$ pm. d) Zoom in b), Scanparameter: $\Delta f = 30$ Hz, $A = 160$ pm. Sensorparameter: Silizium-Spitze, $f_0 = 31896$ Hz, $k = 1280$ N/m, $Q_{air} = 1715$

kann sich nicht ideal platzieren. Dies äußert sich, wie in Abb.6.4 d) durch breite Abstände zu benachbarten Molekülen im Bereich der Trimere. Durch die hohe

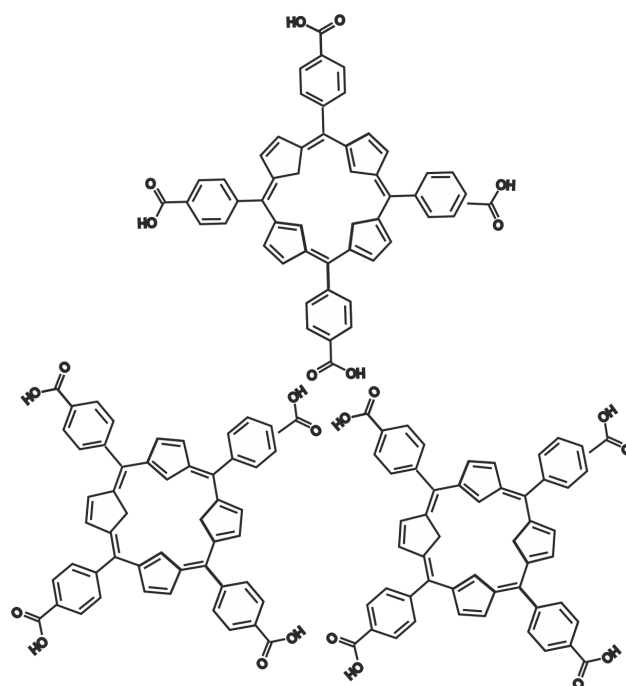


Abbildung 6.5: Mögliche TCPP Trimer-Konstellation. Es bildet sich eine starke, ringförmige Wasserstoffbrückenbindung aus.

Anzahl von Trimeren erscheint die Oberfläche in Abb. 6.4 d) weitaus ungeordneter, als die in Abb. 6.4 c). Auch diese kann auf die verschiedenen gezeigten Anordnungen, unter Berücksichtigung der Störung des Idealfalles, zurückgeführt werden. In den Bereichen mit rechteckiger Anordnung in Abb. 6.4 d) liegt der intermolekulare Abstand bei 2.5 – 3.2 nm, was ebenfalls vergleichbar zur Gitterkonstante in 3D-ZnTCPP Kristallen (siehe Abb.6.4 d)) ist. Durch die große Anzahl von Trimeren ist sie aber weitaus stärker gestreut als zuvor.

Mit der, im vorherigen verwendeten Silizium-Spitze konnte auf TCPP-Molekülen keine intramolekulare Auflösung erreicht werden. Es gelang jedoch auf neu präparierten Proben Features auf der intramolekularen Skala mit Saphir-Spitzen und mit Wolfram-Spitzen abzubilden (siehe Abb. 6.6).

Abbildung 6.6 a) und b) zeigen topographische Aufnahmen, während c) und d) Abbildungen im Modus quasi konstanter und konstanter Höhe darstellen. Als Vergleich zur Größe der TCPP-Moleküle wurden den Bildern a), b) und d) Strukturmodelle der Moleküle beigegefügt. In Abb. 6.6 a) würde die Interpretation der Streifen für die Porphyrinkerne einer planaren Konfiguration mit co-planaren

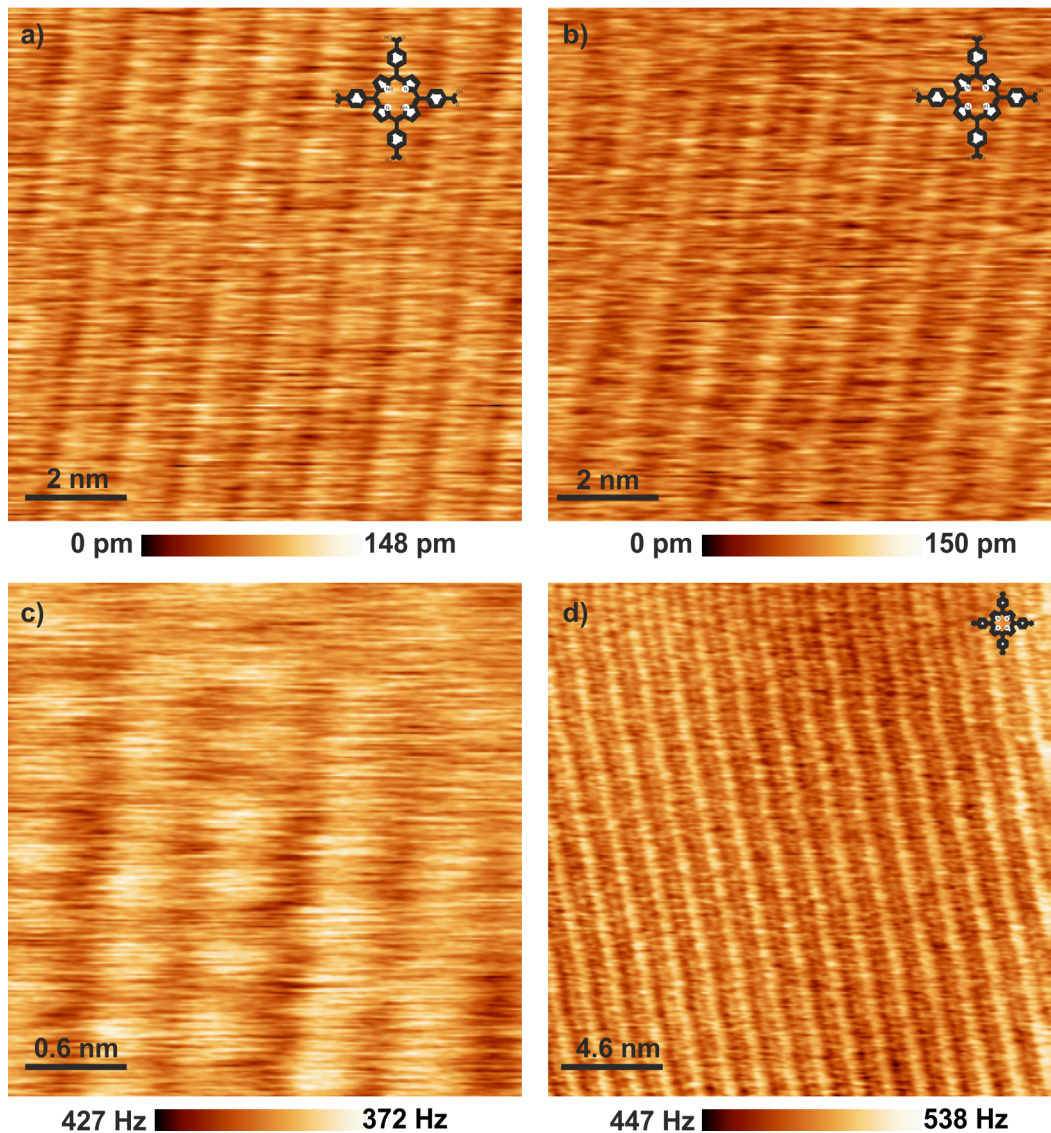


Abbildung 6.6: TCPP Moleküle auf HOPG Abbildung intramolekularer Features. a) und b) Topographie Aufnahmen a) Scanparameter: $\Delta f = 270$ Hz, $A = 200$ pm. b) Scanparameter: $\Delta f = 270$ Hz, $A = 100$ pm. c) und d) δf -Aufnahmen in Modus konstanter Höhe; c) $A = 150$ pm, d) $A = 100$ pm Sensorparameter: Wolfram-Spitze, $RH = 43\%$, $f_0 = 22512$ Hz, $k = 1280$ N/m, $Q_{air} = 1949$.

Phenylringen sprechen. Dies würde aber dann zu einer Überlappung von zwei der vier Phenylringen mit den benachbarten Molekülen führen. Im Gegensatz hierzu steht Abb. 6.6 b) eine Interpretation aufrecht stehender TCPP Moleküle, d. h. als X angeordnet senkrecht stehend zur Oberfläche oder in beliebigen Abstufungen gegeneinander gekippt.³⁴¹ In Abb. 6.6 c) wäre eine Interpretation

der kugelartigen, rechteckig angeordneten, repulsiven Features als Pentagone des Porphyrinkernes denkbar. Hierbei ergeben sich jedoch Probleme mit der Organisation der Phenylgruppen, da es wie oben zu einer Überlappung führt. Die Abb. 6.6 d) zeigt eine Mischung der Anordnungen aus a) und b), bei der die ringartigen Features der Streifenstruktur a) in die einfache Streifenstruktur b) übergeht. Alles in allem lassen die Abbildungen a) bis d) großen Spielraum für Vermutungen und Spekulationen zu, da sie auf Basis bereits bestehender Anordnungen interpretiert werden könnten. Sie können zwar nicht klar interpretiert werden, sollen aber als Beweis für die Möglichkeit der intramolekularen Auflösung und der Vollständigkeit halber angeführt werden.

6.3 Zusammenfassung der Messungen auf Moleküladsorbatschichten

Bisher konnten keine klar zu interpretierenden intramolekularen Aufnahmen erzielt werden. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass die bisherige Technik in der Lage ist, bei geringen Frequenzverschiebungen (20 – 30 Hz) intermolekulare Auflösung zu erreichen (siehe Abb. 6.4). Es war uns möglich bestehende Ergebnisse über die Anordnung von TCPP-Molekülen auf einer Oberfläche zu reproduzieren. Die ersten Untersuchungen zeigten, dass Phenylporphyrine durch ihre Adsorption auf HOPG durchaus für das Sammeln grundlegender Erkenntnisse zur Abbildung von Moleküladsorbatschichten und deren interne Struktur mit dem qPlus Sensor geeignet sind. Erste Erfolge zeigten auch, dass die intramolekulare Auflösung an Luft möglich sei, jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr vollständig erschlossen werden konnte.

Zum Abschluss dieser Arbeit wollen wir die bisherigen Erkenntnisse zusammenfassen und aufzeigen, dass die AFM an Luft viele auch in anderen Bereich relevante Fragestellungen für die Zukunft bietet.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Um ultimative Auflösung in beliebigen Umgebungen zu realisieren, wurden seit Anbeginn der Rasterkraftmikroskopie immer neue Techniken entwickelt und bestehende modifiziert. Wie wir gesehen haben kann eine Verbesserung an verschiedenen Teilen des Gesamtsystems erfolgen. Hierzu zählen die Messelektronik, die Verstärker, die Sensoren und deren Spitzen, sowie die Manipulation der Messumgebung. Auf letzteres wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet, bildet jedoch mit den behandelten Techniken und Neuerungen immenses Potential für zukünftige Experimente. Die wichtigsten Neuerungen und Erkenntnisse sollen nun noch einmal kurz zusammengefasst werden.

In dieser Arbeit wurde Hochauflösung unter Umgebungsbedingung realisiert. Zuerst wurde ein Überblick über die Messumgebung und ihre Eigenschaften, sowie über die modifizierten Kräfte gegeben. Da die Messungen an Luft stattfinden, erfolgt eine ständige Kondensation von Wasser auf beliebigen Oberflächen. Dieser tritt in verschiedenen Erscheinungsformen auf. Er besteht zum einem aus der flüssigen Wasserphase und zum anderen aus den Hydratlagen. Diese bilden eisartige Strukturen, die bereits seit langen in der Oberflächenphysik bekannt sind. Auf der KBr-Oberfläche konnte die Höhe der Hydratlage zu 200 pm bestimmt und die Periodizität dieser Struktur mit 1.9 nm abgebildet werden.¹⁴ Auf Calcit hingegen wurden drei geordnete Hydratlagen mittels Oszillationen in der Frequenzverschiebungs-gegen-Abstands-Spektren demonstriert. Wir haben verschiedene Dicken der Hydratlagen von ~ 220 pm für die erste und ~ 380 pm für die zweite und dritte Lage bestimmt. Die durch die Zusammensetzung des Kondensatfilmes verbundene Dämpfung des schwingenden Federbalkens ist bereits bei geringen Dicken des Films von etwa 8 nm beachtlich. Während weit weg von

der Probe in Umgebungsbedingung für gängige Amplituden von ca. 200 pm Anregungsamplituden von einigen $10 \mu\text{V}$ ausreichen, steigen sie nahe an der Probe um bis zu drei Größenordnungen. Dies bedeutet vor allem die Voraussetzung einer Elektronik mit einem großen dynamischen Regelbereich. Dies wurde durch die Einführung der Nanonis Elektronik gewährleistet und war ebenso, wie das geringere Rauschen der neuen Verstärker (OPA657) von entscheidender Bedeutung für das Gelingen dieser Arbeit. Durch die neue, rauscharme Messelektronik und deren Software konnte die Optimierung der atomaren Auflösung auf Ionenkristallen erschlossen werden. Hierbei wurde die, in Umgebungsbedingungen und in dünnen Flüssigkeitsfilmen amplitudenabhängige Dämpfung Q als wichtige Variable für das Rauschen im Experiment gefunden. Zur genaueren Analyse dieses Phänomens wurde der Quarzcantilever als harmonischer Oszillator modelliert und die Auswirkung der Umgebungsbedingungen auf seine Schwingungseigenschaften theoretisch betrachtet. Wir zeigten so eine mögliche Methode auf, um die Güte für die aktuelle Spitzen-Proben-Konstellation des Experimentes und dem Zusammenspiel mit dem kondensierten Wasser, sowie den Hydratlagen auf der Oberfläche zu messen. Somit konnte das aktuelle Rauschen während des Experimentes berechnet und zur Optimierung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses mittels der Bestimmung der optimalen Messparameter (A , Q) erfolgen. Hierdurch kann optimierte atomare Abbildung auf Isolatoren erzielt werden, was auf KBr und Calcit demonstriert wurde. Nach Abbildung von Isolatoren wurden graphitische Oberflächen betrachtet. Graphen und andere zweidimensionale Strukturen sind Gegenstand aktueller Forschungen, da sie zu einer neuen Generation von Bauteilen mit nur wenigen Atomlagen führen können. Im Fokus unserer Betrachtung standen monolagen Graphen, bilagen Graphen, sowie quasi freistehendes monolagen Graphen auf einer SiC(0001)-Oberfläche und auch dreidimensionales HOPG. Die Untersuchungen ergaben, dass sich monolagen Graphen als nicht ideales System für die Anwendung an Luft erweist, da es eine hohe Dichte von ungeordneten Adsorbaten enthält. Im Gegensatz dazu fanden wir auf bilagen Graphen eine geordnete Streifenstruktur. Der Unterschied zwischen monolagen und bilagen Graphen wurde, basierend auf den Aufnahmen und bereits vorhandener Literatur, durch ihre stark unterschiedlichen Reaktivitäten begründet. Eine mögliche Erklärung für die Streifenstruktur wurde im Vergleich mit theoretischen

und experimentellen Daten anderer Gruppen in der Gasadsorption gefunden. Diese Hypothese, dass derartige Gasanlagerungen auf jeder, mit Graphen bedeckten Oberfläche von statten geht, wurde bestärkt durch die Aufnahmen der selbigen Streifenstruktur auf dem gering reaktivem QFMLG. Durch die Anwesenheit des Interfacelayers und den höheren Abstand zum Substrat und einer damit einhergehenden geringeren Korrugation, gleichen sich BLG und QFMLG auf einer SiC(0001)-Oberfläche in ihrer Reaktivität. Dass eine höhere Korrugation eine Möglichkeit für die Erhöhung der Reaktivität von Graphen darstellt, konnte anhand der starken Bedeckung von Graphen-Stufen mit ungeordneten Adsorbaten gezeigt werden. Unter den selben Bedingungen bleiben glatte Terrassen frei von Adsorbaten. Ein weiteres Indiz, dass eine derartige Streifenstruktur auf jegliche gering reaktive, mit Graphen bedeckte Oberfläche auftreten kann, ist das Beobachten einer solchen Struktur auch auf einer HOPG-Oberfläche, welche sechs Monate der Luft ausgesetzt war. Die in der Abbildung gezeigte Streifenstruktur ist jedoch verschieden von der auf Graphen gefundenen und bedarf weitere Aufklärung. In Langzeitexperimenten konnten wir zeigen, dass die HOPG-Oberfläche bis zu fünf Tage frei von Adsorbaten bleibt. Um die Effizienz der entwickelten Technik und der Neuerungen zu demonstrieren, wurden Moleküladsorbatfilme auf HOPG untersucht. Es wurden Moleküle verwendet, deren Adsorptionsverhalten auf HOPG bzw. auf 3D-Nanokristallen bereits bekannt war. Die verwendeten TCPP-Moleküle wurden in dem schnell verdampfenden THF gelöst. Es zeigte sich, dass beim Aufbringen Nanokristalle mit nahezu perfekter rechteckiger Form entstanden. Die bis zu 200 nm hohen Nanokristallen besitzen ab einer lateralen Ausdehnung von ca. $100 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$ eine wannenförmige Oberfläche. Auf der stark gekrümmten Oberfläche konnte keine molekulare Auflösung erreicht werden, weshalb ein dicker Molekülfilm auf der Oberfläche erzeugt wurde. Hierbei konnte die Adsorptionsgeometrie der Moleküle auf HOPG in guter Übereinstimmung mit bereits bestehenden Erkenntnissen der ZnTCPP-Nanokristallen verglichen werden. Es konnte die rechteckige Anordnung der Moleküle gezeigt werden. Nicht nur diese rechteckige Struktur konnte auf großen Teilen der Oberfläche gefunden werden, sondern auch die Bildung von Trimeren. Diese störten in großen Bereichen die rechteckige Anordnung. Es ergaben sich somit neu organisierte Strukturen mit einer Vielzahl an möglichen Ordnungsparametern. Es konnte gezeigt werden,

dass die Trimere durch ihre Struktur eine Art Defekt in der Organisation der Moleküle darstellen. Auch die Abbildung intramolekularer Features waren möglich, jedoch bedarf die ultimative Auflösung, d. h. die erzielende Abbildung einzelner Atome im Molekül noch weiterer Verfeinerung und Optimierung.

Ein entscheidender Faktor zur ultimativen Auflösung ist das Spitzenmaterial, deshalb wurden zur atomaren Abbildung verschiedene Spitzenmaterialien, wie hydrophiles Silizium, hydrophobes Saphir und metallische Spitzen, wie Wolfram verwendet. Durch die Verwendung von hydrophoben und hydrophilen Spitzen konnten Vergleichsmessungen auf HOPG und QFMLG in atomarer Auflösung gezeigt werden. Die kurzreichweitige Wechselwirkung, die zur atomaren Auflösung führt, ist die Pauli-Repulsion, welche bereits aus verschiedenen vorherigen Veröffentlichungen aus dem Ultrahochvakuum bekannt ist. Nahe der Oberfläche sind Spektren beider Spitzenmaterialien vergleichbar. Für die Frequenzverschiebungsgegen-Abstands-Spektren über lange Reichweiten bzw. große Abstände zeigte sich jedoch ein gravierender Unterschied. Während die Wechselwirkung von Saphir-Spitzen lediglich bis zu 14 nm von der Oberfläche reicht, existiert die Wechselwirkung mit Silizium-Spitzen bis zu Distanzen von 100 nm. Der Beginn der Wechselwirkung dieser Spitzen repräsentiert in etwa die Höhe des Kondensatfilms auf der Oberfläche. Es wurde gezeigt, dass die Wechselwirkung der Silizium-Spitzen nicht so einfach zu interpretieren ist. Für diese Wechselwirkung zwischen Silizium-Spitzen und graphitischen Oberflächen an Luft wurde ein Modell aufgezeigt, dass auf die zusätzlichen Berücksichtigung von Kondensatlagen auf der Oberfläche der Probe und der Silizium-Spitze beruht. Dieses Modell bezieht auch die Ladung der jeweiligen Gas-Flüssig-Grenzfläche mit ein. Frequenzverschiebungsgegen-Abstandsspektren von Silizium-Spitzen stellen sich, im Vergleich zu Saphir-Spitzen durch ihre zusätzliche Wasserlage und die dielektrische Doppellage auf der Gas-Flüssig- und Fest-Flüssig-Grenzfläche als sehr schwierig zu interpretieren heraus. Nichtsdestotrotz kann mit beiden Spitzenmaterialien atomare Auflösung von Oberflächen, die mit Graphen bedeckt sind, gezeigt werden. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Eigenschaften sind sie für die weitgefächerte Analyse von Probensystemen an Luft einsetzbar. Sie bieten die Möglichkeit das Verhalten von Probensysteme auf die Anwesenheit von hydrophoben bzw. hydrophilen Materialien auf atomarer und molekularer Ebene zu studieren.

Um diese Spitzen herzustellen wurden einfachste Methoden gewählt. Bereits seit jeher werden immer neue Wege erschlossen, um Spitzen zu präparieren und modifizieren. Von wohldefinierten Ätzprozessen über Bearbeitung mit dem Feldionemikroskop (Schneiden einer Spitze im UHV), wie auch das Funktionalisieren der Spitze mit Edelgasatomen oder CO-Molekülen sind einige davon.

Die meisten Techniken sind vorwiegend anwendbar im UHV oder bei tiefen Temperaturen.^{217,216} Um an Luft vergleichbare Spitzen und daher Ergebnisse zu erhalten, wurden neue Wege eingeschlagen und Überlegungen verwendet, die es uns ermöglichten Hochauflösung direkt an Luft zu demonstrieren.

Reduzieren wir das Problem aller hochauflösender Spitzen auf Ionenkristalle, so lässt sich schlussendlich jedes Spitzenmaterial verwenden, welches wir mit Oberflächenmaterial terminieren können.¹⁴ Durch Berührung mit der Oberfläche (Pokes) oder auch durch das Scannen dieser, erhalten wir definierte, hochauflösende Spitzen zur Abbildung der Ionengitter mittels kurzreichweitiger, elektrostatischer Wechselwirkung (vgl. Kap. 4).

Auch ohne diese Wechselwirkung, konnten wir Hochauflösung zeigen. Beispiele hierzu sind Graphit und Graphen (vgl. Kap. 5), sowie die intramolekulare Features in TCPP-Molekülen (vgl. Kap.6). Alle in dieser Arbeit verwendeten Spitzenmaterialien, welche zur Hochauflösung nicht ionischer Kristalle verwendet wurden, ist es zu eigen, dass sie im Prinzip CO-terminierte Spitzen imitieren (kleine, inerte Spitzenapexe).

Die meisten Materialien, wie zum Beispiel Silizium, Wolfram, aber auch andere getestete Materialien, wie Wolframcarbid oder Eisen, sowie andere Metalle haben die Eigenschaften an Luft zu oxidieren. Im Falle von Saphir liegt bereits ein inertes Oxid vor, dass im Falle des qPlus-Sensors einfach als Spitze zu präparieren ist. Die neu eingeführten Saphir-Spitzen eröffnen durch ihre Eigenschaften, wie Säureresistenz und chemische Inertheit, kombiniert mit der revolutionären atomaren Auflösung an Luft, eine Fülle an neuen Experimenten. Zukünftig denkbare Experimente wären das Abbilden von Ätzprozessen auf atomarer Ebene in Säurebädern, das Studieren der Oxidation in beliebigen Umgebungen oder die Hochauflösung von biologischen Systemen bei hohen Temperaturen und in aggressiven Gasatmosphären oder Flüssigkeiten. Ergänzend soll noch erwähnt werden, dass wir bereits erste Tests mit Saphir-Spitzen und Wolfram-Spitzen auf Mica in Flüs-

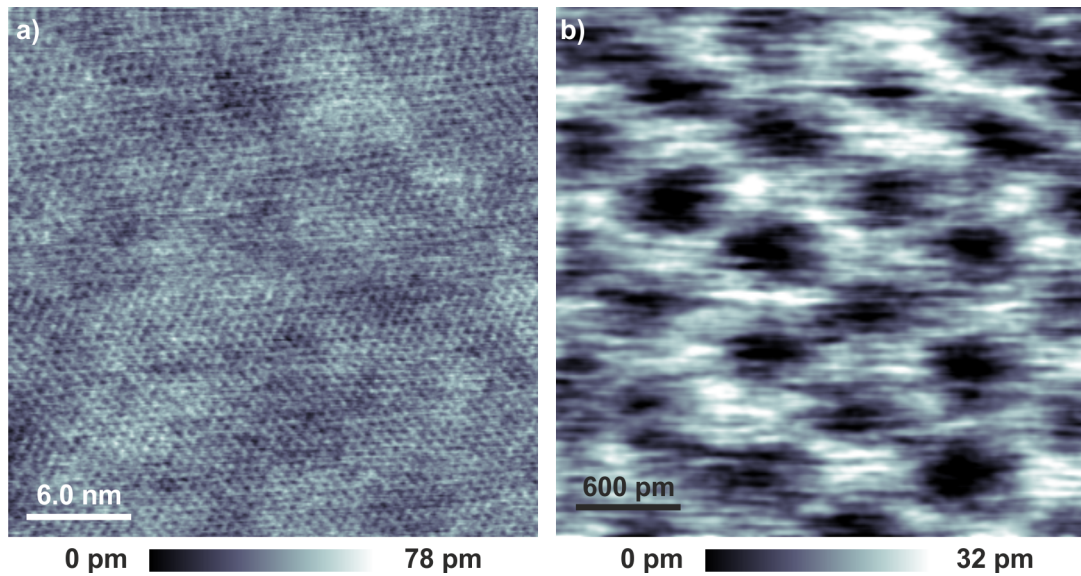


Abbildung 7.1: Atomar aufgelöste Abbildungen von Mica einer CaCl_2 -Lösung mit Saphir-Spitze . a) Übersicht Aufnahme, Scanparameter: $\Delta f = 341$ Hz, $A = 235$ pm. b) Zoom in a), Scanparameter: $\Delta f = 274$ Hz, $A = 235$ pm. Sensorparameter: Saphir-Spitze, $f_0 = 20567$ Hz, $k = 1280$ N/m, $Q_{air} = 2587$.

sigkeiten erfolgreich abgeschlossen haben. Abbildung 7.1 zeigt atomar aufgelöste Aufnahmen der Mica Oberfläche in einer gesättigten Calciumchlorid (CaCl_2)-Lösung. Derartige Elektrolytlösungen werden unter anderem für die Studie von Zellen verwendet.

Ein Spitzenmaterial, deren hochauflösender Charakter bisher nicht gezeigt wurde, ist Platiniridium. Dieses ist ein weit verbreitetes Spitzenmaterial in der STM. Es ist deshalb so beliebt für die Tunnelmikroskopie, da es eine hohe Resistenz gegen Oxidationen hat und die Spitzen, wie in Kap 2.1 mit einfachem Schneiden scharf hergestellt werden können.

Wir testeten die PtIr-Spitzen zuerst auf dem Isolator KBr. Abbildung 7.2 zeigt eine atomar aufgelöste Aufnahme der Oberfläche mit einer PtIr-Spitze eines gespaltenen KBr-Kristalles bei einer Luftfeuchtigkeit von ca. 60 %. Vergleichbare Messergebnisse waren mit verschiedenen Sensoren (daher auch verschiedene PtIr-Spitzen) direkt nach dem Annähern und ohne Penetrieren der Oberfläche, d. h. ohne eine Terminierung der Spitze mit Oberflächenmaterial, möglich. Um die Hochauflösung von unterminierten PtIr-Spitzen weiter zu testen, wurden sie auf HOPG angewendet.

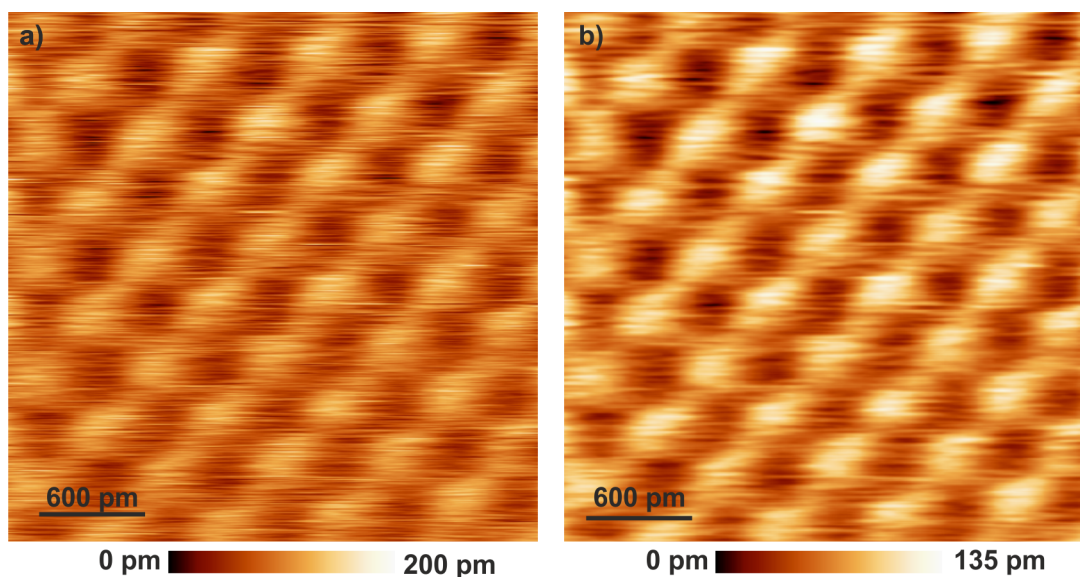


Abbildung 7.2: Kaliumbromid abgebildet mit Platiniridium-Spitze. a) Topographie-Aufnahmen, Rohdaten, b) Tiefpass gefilterte Aufnahmen zu a), Scanparameter: $\Delta f = 225$ Hz, $A = 100$ pm. Sensorparameter: PtIr-Spitze, $f_0 = 26621$ Hz, $k = 1280$ N/m, $Q_{air} = 2470$, $RH = 60\%$.

Abbildung 7.3 zeigt eine Zusammenstellung atomar aufgelöster Abbildungen der HOPG-Oberfläche im Modus konstanter Höhe. Die Abbildungen 7.3 a), c) und e) sind jeweils liniengefilterte Rohdaten. Die Abbildungen b), d) und f) sind die jeweils zugehörigen Tiefpass gefilterten Daten zu den Aufnahmen a), c) und d). Bereits bei relativ niedrigen Frequenzverschiebungen von 60 – 90 Hz kann das hexagonale Graphitgitter mit PtIr-Spitzen atomar abgebildet werden (vgl. Abb. 7.3 a)). Abbildung 7.3 c) und d) zeigen, die von α - und β - Atomen gebildete hexagonale Wabenstruktur. Sowohl in der nur $1\text{ nm} \times 1\text{ nm}$ großen Aufnahme der Oberfläche Abb. 7.3 e) und f), als auch in der $2\text{ nm} \times 2\text{ nm}$ Aufnahme Abb. 7.3 c) und d) können die α - und β - Atome deutlich unterschieden werden. Die gezeigte Auflösung ist durchaus vergleichbar mit Daten aus dem UHV und bei tiefen Temperaturen.^{273,218} Die hohe Auflösung auf Ionenkristallen und auf der HOPG-Oberfläche ist möglich, ohne die Spitze nach dem Schneideprozess zu bearbeiten. Unsere Hypothese hierzu ist, dass auch die PtIr-Spitzen durch die Bestandteile der Luft selbst funktionalisiert werden, wie es auch für Silizium, Wolfram oder andere Metalle durch Oxidation geschieht. Im Falle von PtIr-Spitzen ist unsere Hypothese nicht eine simple Sauerstoff-Terminierung, sondern die Möglichkeit

Moleküle zu binden. CO-Moleküle haben eine Desorptionsenergie von 1.9 eV auf Platin. Kohlenstoffmonoxid ist seit langem als Elektrodengift bekannt.

Da diese Hypothese und deren Anwendung weitreichende Konsequenzen für die Oberflächenanalyse hat, sollte diese in Zukunft im UHV bei tiefen Temperaturen hinterfragt werden, da sie bestehende Techniken revolutionieren könnte. Höchste Auflösung wäre somit auch auf Molekülen denkbar. Auch die kombinierte Anwendung von AFM und STM an Luft ist eine Möglichkeit zur vollständigen Charakterisierung der Eigenschaften von Materialien.

Zum Abschluss kann gesagt werden, dass die entwickelte Technik und die neuen Erkenntnisse eine wichtige Bereicherung für die Chemie, Biologie und Physik darstellen und ein großes Potential für die Zukunft bieten.

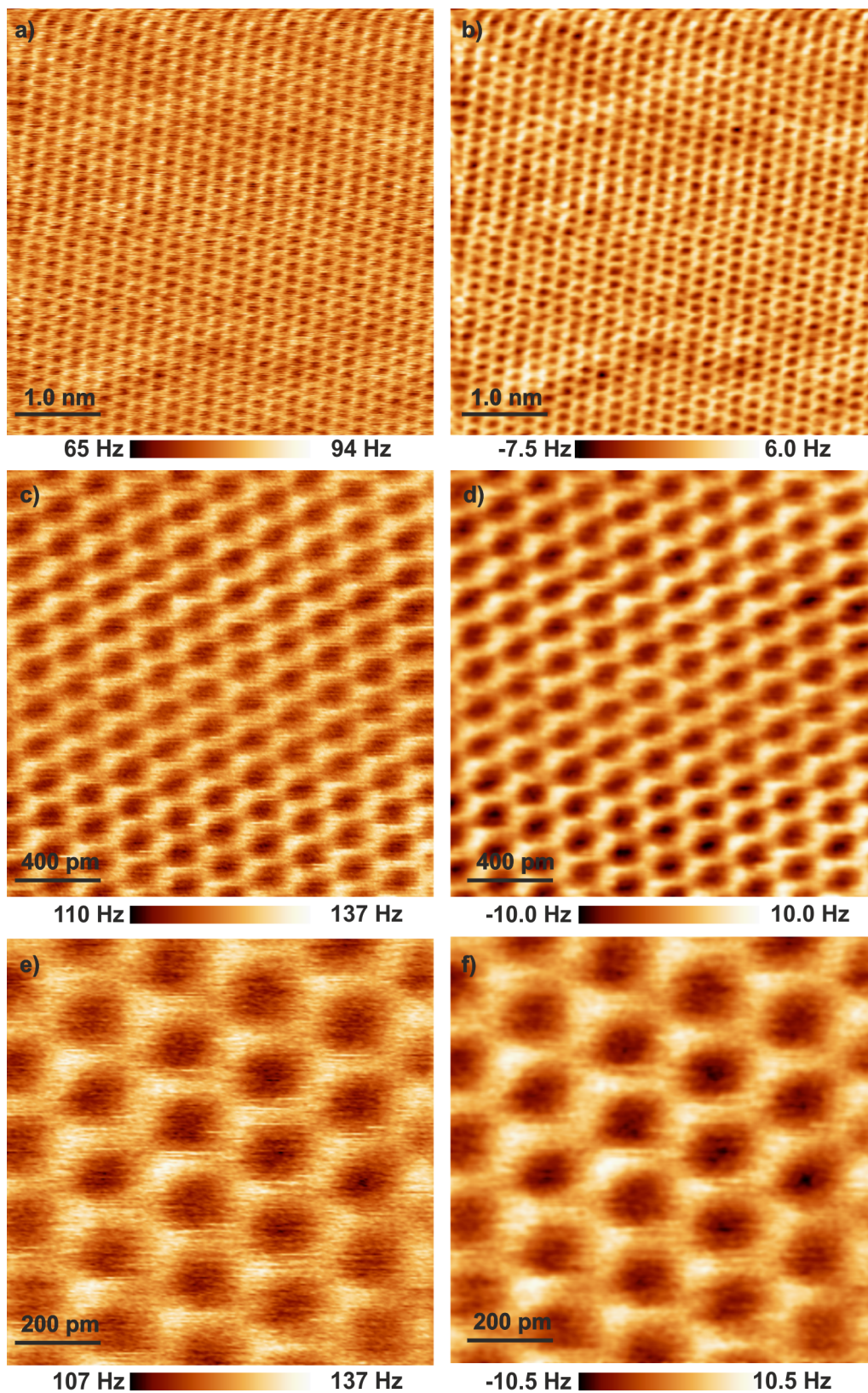


Abbildung 7.3: Atomar aufgelöste Abbildungen der HOPG-Oberfläche mit Platiniridium-Spitze im Modus konstanter Höhe. a) Δf Aufnahmen, Rohdaten, b) Tiefpass gefilterte Aufnahmen zu a), $A = 200$ pm. c) Δf Aufnahmen, Rohdaten, d) Tiefpass gefilterte Aufnahmen zu c) $A = 200$ pm. e) Δf Aufnahmen, Rohdaten, f) Tiefpass gefilterte Aufnahmen zu e), $A = 200$ pm. Sensorparameter: PtIr-Spitze, $RH = 48\%$, $f_0 = 15799$ Hz, $k = 1280$ N/m, $Q_{air} = 600$.

8 Appendix

8.1 Derjaguin Näherung

Mit der Derjaguin Näherung¹⁰⁸ lässt sich der Einfluss von beliebigen Geometrien durch Reduktion auf die simple Geometrie zweier planarer Oberflächen auf das Wechselwirkungspotential $V(D)$ beschreiben, hierbei ist D der kleinste Abstand zwischen den Körpern (z. B. planare Oberfläche und sphärisch endende Spitze). Die Derjaguin Näherung verknüpft hierbei die Energie pro Einheitsfläche zweier planarer Oberflächen U_A , welche von einem Abstand mit der Weite z getrennt sind, mit der Energie $U(z)$ zwischen zwei Körpern mit beliebiger Form, die sich in einem Abstand D zueinander befinden:

$$U(D) = \int_D^\infty U_A(z) dA \quad (8.1)$$

Hierbei entspricht dA der Variation der Fläche der zwei realen Oberflächen mit zunehmendem Abstand. Für Kräfte gilt in selber Weise:

$$F(D) = \int_D^\infty f(x) dA \quad (8.2)$$

Wobei F die Kraft zwischen zwei Körpern mit beliebiger Form und f die Kraft pro Einheitsfläche zwischen zwei planaren Oberflächen beschreibt.

Für eine Spitze bei der in Näherung angenommen werden kann, dass diese sphärisch-symmetrisch ist, erhält man die Einheitsfläche zu $dA = 2\pi r(z)$. Die Funktion $r(z)$ kann, wie in Kapitel 1.2 bereits beschrieben, jede beliebige Funktion sein, welche den Zusammenhang zwischen dem Abstandsparameter z und der Spitzengeometrie beschreibt.

Somit gilt für eine beliebige Kraft:

$$F(D) = 2\pi \int_D^\infty f(z) r(z) \frac{dr(z)}{dz} dz . \quad (8.3)$$

Hierbei ist $f(z)$ eine Funktion, die eine beliebige Kraft pro Einheitsfläche beschreibt.

8.2 Kontaktwinkel

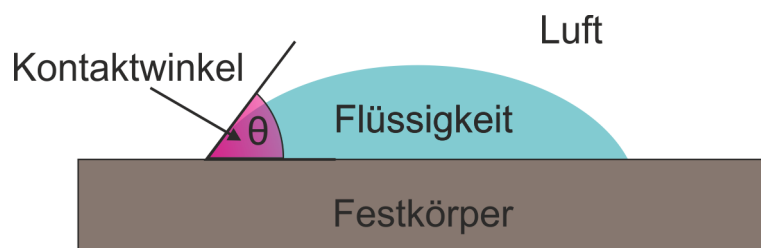


Abbildung 8.1: Schema zum Kontaktwinkel eines Flüssigkeitstropfen auf einer Festkörperoberfläche in Luft. Der Winkel, den der Rand des Tropfen mit der Oberfläche einschließt, bezeichnet man als Kontaktwinkel.

Der Kontaktwinkel Θ (Theta; auch Benetzungswinkel) bezeichnet den Winkel, den ein Flüssigkeitstropfen auf der Oberfläche eines Feststoffs oder einer anderen Flüssigkeit zu dieser Oberfläche bildet. Die Wechselwirkung zwischen den Stoffen an der Kontaktfläche bestimmt die Größe des Kontaktwinkels zwischen Flüssigkeit und Feststoff. Je geringer diese Wechselwirkung ist, desto größer wird der Kontaktwinkel. Durch die Messung des Kontaktwinkels können bestimmte Eigenschaften der Oberfläche von Feststoffen und der Flüssigkeit bestimmt werden, z. B. die Oberflächenenergie und Oberflächenspannung.

8.3 Makrostufen

Makrostufen entstehen bei idealem Graphenwachstum auf SiC(0001) durch und sog. *step bunching*. Es werden je drei Doppellagen SiC welche einer Höhe von 1.5 nm entsprechen, für die Bildung einer Graphenlage verbraucht.^{281,22} Die Abbildung einer Makrostufe mit Linienprofil mit partieller Bedeckung durch die Streifenstruktur aus Kap. 5 ist in Abb. 8.2 dargestellt.

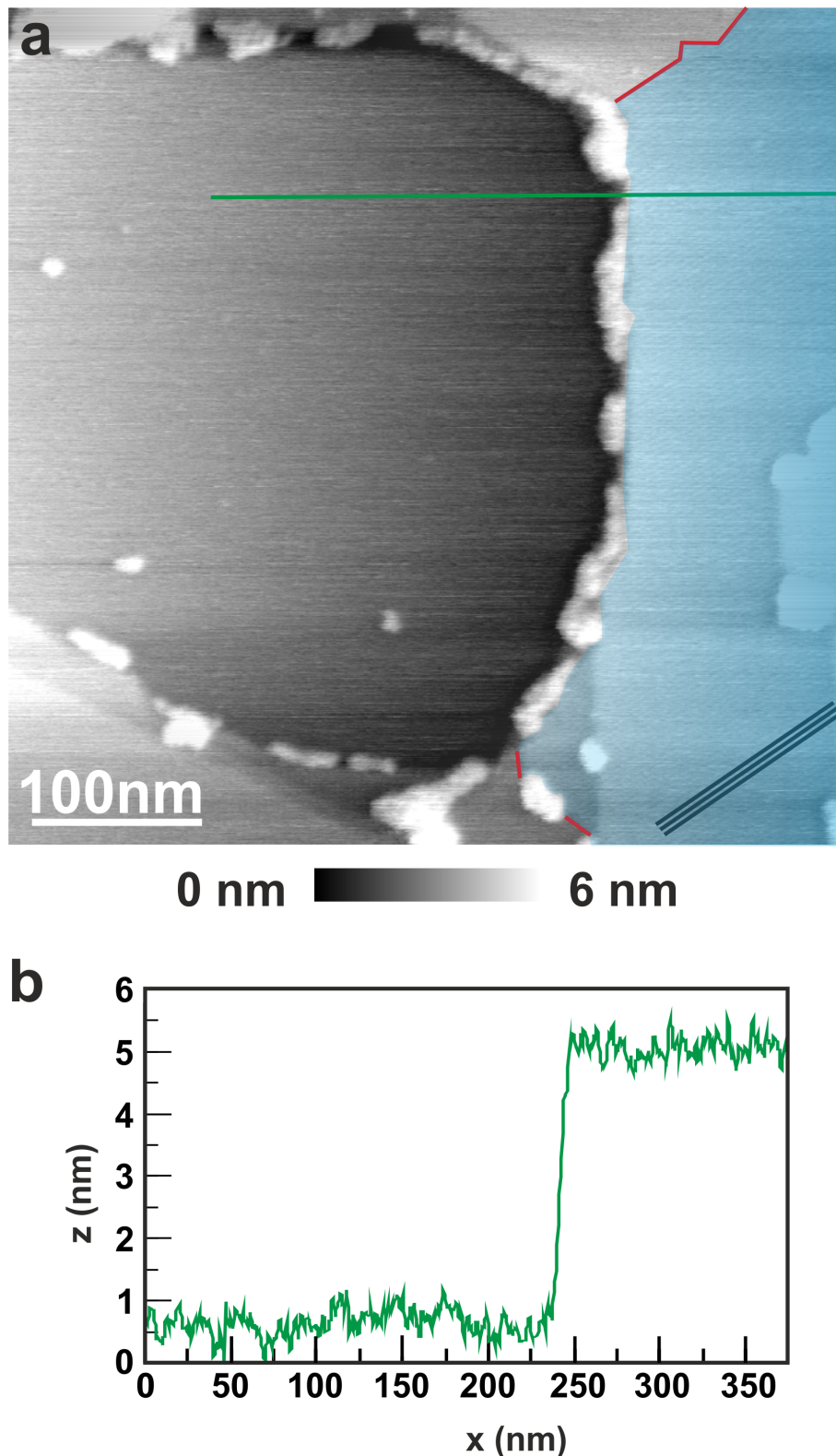


Abbildung 8.2: a) Wasserstoff-interkaliertes, epitaxial gewachsenes Graphen auf SiC(0001) bei Umgebungsbedingungen. Streifenstruktur im blau eingefärbten Bereich endet spontan auf der Terrasse, Grenzen sind mit rot und die Orientierung der Streifen mit Schwarz markiert. Der Rest des QFMLG ist frei von Streifen. b) Linienprofil einer 4.5 nm hohen Makrosubstratstufe die im Falle von idealem Graphenwachstum zu erwarten sind.^{281,22} Sie werden durch step bunching hervorgerufen und sind Multiple der substrateigenen Stufen von 0.75 nm bzw 1.5 nm. Scanparameter: $\Delta f = 4.0$ Hz, $A = 140$ pm. Sensorparameter: Saphir-Spitze, $f_0 = 30957$ kHz, $k = 1280$ N/m, $Q_{air} = 2455$.

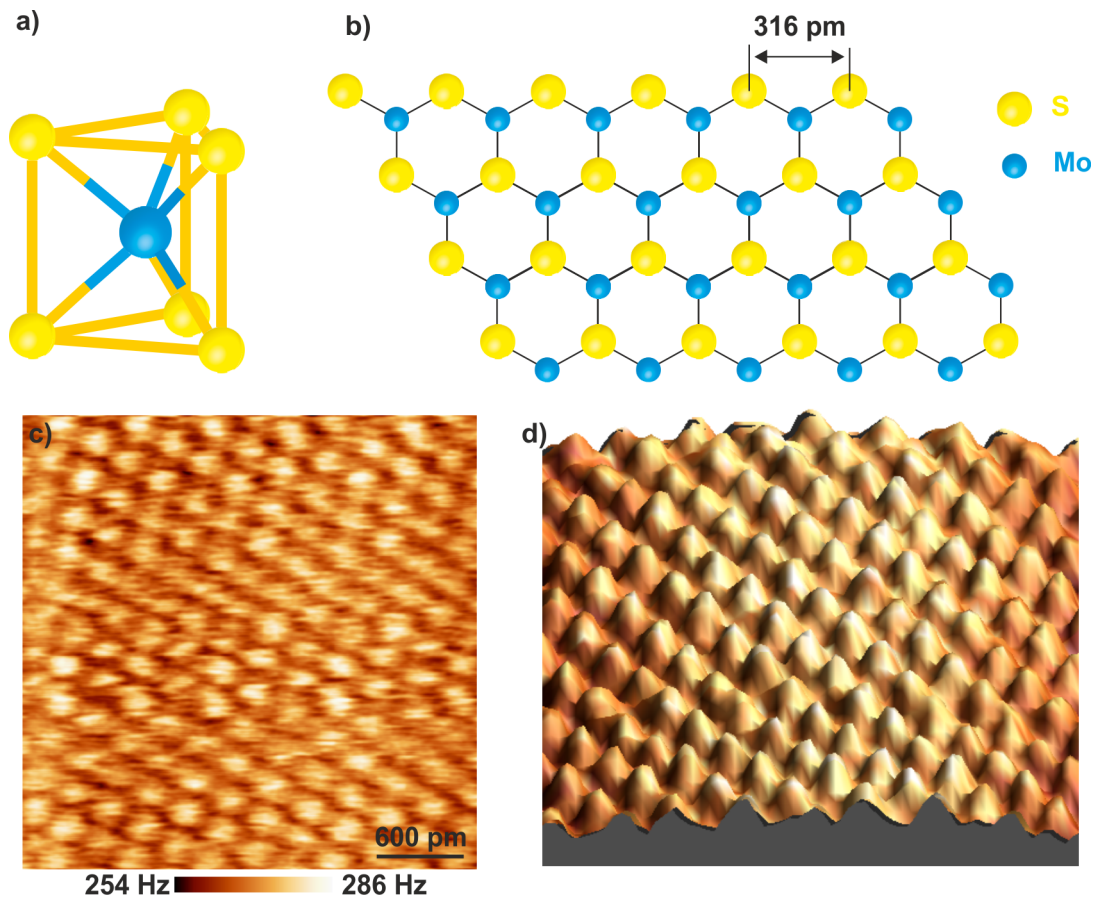


Abbildung 8.3: Molybdendisulfid Struktur a) dreidimensionale Darstellung einer Lage von MoS₂ b) Oberfläche eines Gespaltenen MoS₂-Kristalles. Die Schwefel Atome bilden die Oberfläche mit einer Gitterkonstanten von 316 pm, die Molybdänatome liegen 308 pm tiefer.³⁴² c) Atomare Abbildung von Molybdendisulfid im Modus quasi konstanter Höhe an Luft, $A = 400$ pm. Probe wurde mit Klebeband gespalten. d) dreidimensionale Darstellung der atomar aufgelösten MoS₂-Oberfläche. Die Schwefel Atome die, die Oberfläche bilden werden abgebildet. Der Gitterabstand wird zu 318 pm bestimmt was in sehr guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert 316 pm steht.³⁴² Sensorparameter: Saphir-Spitze, $f_0 = 31152$ $k = 1280$ N/m, $Q_{air} = 2659$.

8.4 Molybdendisulfid

Die Struktur von Molybdendisulfid (MoS₂) ähnelt dem von HOPG. Das heißt eine Schichtung von je einer dreifach Lage gebildet aus Molybdänatomen die zwischen zwei Schwefelatomschichten liegen bilden eine Art Sandwich-Struktur (siehe Abb. 8.3 a)). Die Oberfläche einer Lage MoS₂ wird von Schwefelatomen gebildet, die Gitterkonstante beträgt 316 pm (siehe Abb. 8.3 b)).³⁴² Aufgrund

der raumparallelen Anordnung sind die Schichten leicht gegeneinander verschiebbar und auch wie HOPG, durch Spaltung, in einzelnen Lagen zerlegbar. Die Schichtstruktur ermöglicht es, quasi zweidimensionale Kristalle, ähnlich denen des Graphens herzustellen, diese sind jedoch drei Atome dick. Die Oberfläche und damit die Schwefelatome mit einer Entfernung von 316 pm können an Luft mit einer Saphir-Spitze abgebildet werden (siehe Abb. 8.3 c) und d)).

Literaturverzeichnis

- [1] BINNIG, G., H. ROHRER, CH. GERBER und E. WEIBEL: *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*. Phys. Rev. Lett., 49(1):57–61, 1982.
- [2] CROMMIE, M. F., C. P. LUTZ und D. M. EIGLER: *Confinement of electrons to quantum corrals on a metal surface*. Science, 262(5131):218–20, 1993.
- [3] VENEMA, L. C.: *Imaging Electron Wave Functions of Quantized Energy Levels in Carbon Nanotubes*. Science, 283(5398):52–55, 1999.
- [4] GRANDIDIER, B., Y. NIQUET, B. LEGRAND, J. NYS, C. PRIESTER, D. STIÉVENARD, J. GÉRARD und V. THIERRY-MIEG: *Imaging the Wave-Function Amplitudes in Cleaved Semiconductor Quantum Boxes*. Phys. Rev. Lett., 85(5):1068–1071, 2000.
- [5] BINNIG, G. und C. F. QUATE: *Atomic force microscope*. Phys. Rev. Lett., 56(9):930–933, 1986.
- [6] ALBRECHT, T. R., P. GRUETTER, D. HORNE und D. RUGAR: *Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity*. J. Appl. Phys., 69(2):668–673, 1991.
- [7] IONESCU, A., E. BRAMBILLA, D. S. WASTL, F. J. GIESSIBL, G. CAZZANIGA, S. SCHNEIDER-FEYRER und S. HAHNEL: *Influence of matrix and filler fraction on biofilm formation on the surface of experimental resin-based composites*. J. Mater Sci Mater Med, 26(1):5372, 2015.
- [8] HAHNEL, S., D. S. WASTL, S. SCHNEIDER-FEYRER, F. J. GIESSIBL, E. BRAMBILLA, G. CAZZANIGA und A. IONESCU: *Streptococcus Mutans*

- Biofilm Formation and Release of Fluoride from Experimental Resin-based Composites Depending on Surface Treatment and S-PRG Filler Particle Fraction.* J. Adhes. Dent., 16(4):313–321, 2014.
- [9] SCHNEIDERBAUER, M., D. S. WASTL und F. J. GIESSIBL: *qPlus magnetic force microscopy in frequency-modulation mode with millihertz resolution.* Beilstein J. Nanotechnol., 3:174–178, 2012.
- [10] GIESSIBL, F. J.: *Atomic resolution of the silicon (111)-(7x7) surface by atomic force microscopy.* Science, 267(5194):68–71, 1995.
- [11] FUKUMA, T., K. KIMURA, K. KOBAYASHI, K. MATSUSHIGE und H. YAMADA: *Frequency-modulation atomic force microscopy at high cantilever resonance frequencies using the heterodyne optical beam deflection method.* Rev. Sci. Instrum., 76(12):126110, 2005.
- [12] SCHREIBER, M., M. ECKARDT, S. KLASSEN, H. ADAM, M. NALBACH, L. GREIFENSTEIN, F. KLING, M. KITTELMANN, R. BECHSTEIN und A. KÜHNLE: *How deprotonation changes molecular self-assembly – an AFM study in liquid environment.* Soft Matter, 9(29):7145, 2013.
- [13] YOO, P. J., K. T. NAM, J. QI, S. LEE, J. PARK, M. BELCHER und P. T. HAMMOND: *Spontaneous assembly of viruses on multilayered polymer surfaces.* Nat. Mater., 5(3):234–40, 2006.
- [14] WASTL, D. S., A. J. WEYMOUTH und F. J. GIESSIBL: *Optimizing atomic resolution of force microscopy in ambient conditions.* Phys. Rev. B, 87(24):245415, 2013.
- [15] WASTL, D. S., A. J. WEYMOUTH und F. J. GIESSIBL: *Atomically resolved graphitic surfaces in air by atomic force microscopy.* ACS Nano, 8(5):5233–9, 2014.
- [16] RODE, S., N. OYABU, K. KOBAYASHI, H. YAMADA und A. KÜHNLE: *True Atomic-Resolution Imaging of (1014) Calcite in Aqueous Solution by Frequency Modulation Atomic Force Microscopy.* Langmuir, 25(5):2850–2853, 2009.

- [17] SCHÜTTE, J., P. RAHE, L. TRÖGER, S. RODE, R. BECHSTEIN, M. REICHLING und A. KÜHNLE: *Clear signature of the (2 x 1) reconstruction of calcite (1014)*. Langmuir, 26(11):8295–300, 2010.
- [18] ICHII, T., M. FUJIMURA, M. NEGAMI, K. MURASE und H. SUGIMURA: *Frequency Modulation Atomic Force Microscopy in Ionic Liquid Using Quartz Tuning Fork Sensors*. Jap. J. Appl. Phys., 51:08KB08, 2012.
- [19] FUKUMA, T., K. KOBAYASHI, K. MATSUSHIGE und H. YAMADA: *True atomic resolution in liquid by frequency-modulation atomic force microscopy*. Appl. Phys. Lett., 87(3):034101, 2005.
- [20] WASTL, D. S., F. SPECK, E. WUTSCHER, M. OSTLER, TH. SEYLLER und F. J. GIESSIBL: *Observation of 4 nm Pitch Stripe Domains Formed by Exposing Graphene to Ambient Air*. ACS Nano, 7(11):10032–7, 2013.
- [21] MIRANDA, P., LEI XU, Y. SHEN und M. SALMERON: *Icelike Water Monolayer Adsorbed on Mica at Room Temperature*. Phys. Rev. Lett., 81(26):5876–5879, 1998.
- [22] EMTSEV, KONSTANTIN V, AARON BOSTWICK, KARSTEN HORN, JOHANNES JOBST, GARY L KELLOGG, LOTHAR LEY, JESSICA L MCCHESENEY, TAISUKE OHTA, SERGEY A RESHANOV, JONAS RÖHRL, ELI ROTENBERG, ANDREAS K SCHMID, DANIEL WALDMANN, HEIKO B WEBER und THOMAS SEYLLER: *Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide*. Nat. Mater., 8(3):203–7, 2009.
- [23] WATCHARINYANON, S., C. VIROJANADARA, J. R. OSIECKI, A. A. ZAKHAROV, R. YAKIMOVA, R. I. G. UHRBERG und L. I. JOHANSSON: *Hydrogen intercalation of graphene grown on 6H-SiC(0001)*. Surf. Sci., 605(17-18):1662–1668, 2011.
- [24] RIEDL, C., C. COLETTI, T. IWASAKI, A. A. ZAKHAROV und U. STARKE: *Quasi-Free-Standing Epitaxial Graphene on SiC Obtained by Hydrogen Intercalation*. Phys. Rev. Lett., 103(24):246804, 2009.

- [25] SPECK, F., J. JOBST, F. FROMM, M. OSTLER, D. WALDMANN, M. HUNDHAUSEN, H. B. WEBER und TH. SEYLLER: *The quasi-free-standing nature of graphene on H-saturated SiC(0001)*. Appl. Phys. Lett., 99(12):122106, 2011.
- [26] DAMMER, S. und D. LOHSE: *Gas Enrichment at Liquid-Wall Interfaces*. Phys. Rev. Lett., 96(20):1–4, 2006.
- [27] LI, Q., Y. LIU, D. WANG, R. L. WITHERS, Z. LI, H. LUO und Z. XU: *Switching spectroscopic measurement of surface potentials on ferroelectric surfaces via an open-loop Kelvin probe force microscopy method*. Appl. Phys. Lett., 101(24):242906, 2012.
- [28] JAMES, M., T. DARWISH, S. CIAMPI, S. O. SYLVESTER, Z. ZHANG, A. NG, J. J. GOODING und T. L. HANLEY: *Nanoscale condensation of water on self-assembled monolayers*. Soft Matter, 7(11):5309, 2011.
- [29] PALASANTZAS, G., V. SVETOVOY und P. VAN ZWOL: *Influence of ultrathin water layer on the van der Waals/Casimir force between gold surfaces*. Phys. Rev. B, 79(23):235434, 2009.
- [30] DAVY, S., M. SPAJER und D. COURJON: *Influence of the water layer on the shear force damping in near-field microscopy*. Appl. Phys. Lett., 73(18):2594, 1998.
- [31] WEI, Z. Q., C. WANG und C. L. BAI: *Surface imaging of fragile materials with hydrophobic atomic force microscope tips*. Surf. Sci., 467(1-3):185–190, 2000.
- [32] HUANG, F. M., F. CULFAZ, F. FESTY und D. RICHARDS: *Effect of the surface water layer on the optical signal in apertureless scanning near field optical microscopy*. Nanotechnology, 18(1):015501, 2007.
- [33] FREUND, J., J. HALBRITTER und J. K. HÖRBER: *How dry are dried samples? Water adsorption measured by STM*. Microsc. Res. Tech., 44(5):327–38, 1999.

- [34] RIEDEL, ERWIN und CHRISTOPH JANIAK: *Anorganische Chemie*. Walter De Gruyter, Berlin, Boston, New York, 7. Auflage, 2008.
- [35] HOLLEMAN, A. F. und N. WIBERG: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin, Boston, New York, 102. Auflage, 2007.
- [36] BEATTIE, J. K., A. M. DJERDJEV und G. G. WARR: *The surface of neat water is basic*. Faraday Discuss, 141:31, 2009.
- [37] GRAY-WEALE, A. und J. K. BEATTIE: *An explanation for the charge on water's surface*. Phys. Chem. Chem. Phys., 11(46):10994–1005, 2009.
- [38] BEATTIE, J. K., A. M. DJERDJEV und G. G. WARR: *The surface of neat water is basic*. Faraday Discuss., 141:31, 2009.
- [39] TAKAHASHI, M.: *Zeta potential of microbubbles in aqueous solutions: electrical properties of the gas-water interface*. J. Phys. Chem. B, 109(46):21858–64, 2005.
- [40] PETERSEN, P. B. und R. J. SAYKALLY: *Is the liquid water surface basic or acidic? Macroscopic vs. molecular-scale investigations*. Chem. Phys. Lett., 458(4-6):255–261, 2008.
- [41] GIESSIBL, F. J.: *Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy*. Phys. Rev. B, 56(24):16010–16015, 1997.
- [42] KEESOM, W. M.: *Van der Waals attractive force*. Phys. Zeitschrift, 22:129–141, 1921.
- [43] LONDON, F.: *Zur theorie und systematik der molekularkräfte*. Zeitschrift für Phys., 63(23-4):245–279, 1930.
- [44] BALL, P.: *Fundamental physics: feel the force*. Nature, 447(7146):772–4, 2007.
- [45] CASIMIR, H. B.: *On the attraction between two perfectly conducting plates*. Proc. K. Ned. Akad. Wet., 51(793):150, 1948.

- [46] MILTON, KA: *Julian Schwinger and the Casimir effect: The reality of zero-point energy*. arXiv Prepr. hep-th/9811054, 2:14–18, 1998.
- [47] MILTON, K. A.: *The Casimir effect: physical manifestations of Zero-point energy*. World Scientific, 2001.
- [48] BORDAG, M., G. L. KLIMCHITSKAYA, U. MOHIDEEN und V. M. MOSTEPANENKO: *Advances in the Casimir effect*. Oxford University Press, 2009.
- [49] LIFSHITZ, E. M.: *The theory of molecular attractive forces between solids*. Sov.Phys.JETP, 2:73–83, 1956.
- [50] DZYALOSHINSKII, I. E., E. M. LIFSHITZ und L. P. PITAEVSKII: *GENERAL THEORY OF VAN DER WAALS' FORCES*. Sov. Phys. Uspekhi, 4(2):153–176, 1961.
- [51] LAMOREAUX, S. K.: *Demonstration of the Casimir Force in the 0.6 to 6 μm Range*. Phys. Rev. Lett., 78(1):5–8, 1997.
- [52] MUNDAY, J. N., F. CAPASSO und V. A. PARSEGIAN: *Measured long-range repulsive Casimir-Lifshitz forces*. Nature, 457(7226):170–3, 2009.
- [53] ISRAELACHVILI, J. N.: *Intermolecular and surface forces: revised third edition*. Academic press, SANTA BARBARA, 2011.
- [54] MCLACHLAN, A. D.: *Retarded Dispersion Forces Between Molecules*. Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci., 271(1346):387–401, 1963.
- [55] BUTT, H.-J., M. JASCHKE und W. DUCKER: *Measuring surface forces in aqueous electrolyte solution with the atomic force microscope*. Bioelectrochemistry Bioenerg., 38(1):191–201, 1995.
- [56] LANDAU, L. D. und E. M. LIFSHITZ: *Electrodynamics of Continuous Media*. Pergamon Press, Oxford, 1963.
- [57] HAMAKER, H: *The London—van der Waals attraction between spherical particles*. Physica, 4(10):1058–1072, 1937.

- [58] BUTT, H.-J., B. CAPPELLA und M. KAPPL: *Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications*. Surf. Sci. Rep., 59(1-6):1–152, 2005.
- [59] DZYALOSHINSKII, I. E., E. M. LIFSHITZ und L. P. PITAEVSKII: *Perspectives in Theoretical Physics: The Collected Papers of E. M. Lifshitz*. 1992.
- [60] DZYALOSHINSKII, I. E., E. M. LIFSHITZ und L. P. PITAEVSKII: *The general theory of van der Waals forces*. Adv. Phys., 10(38):165–209, 1961.
- [61] LIFSHITZ, E. M.: *The Theory of Molecular Attractive Forces between Solids*. J. Exper. Theor. Phys. USSR, 29:94–110, 1955.
- [62] FEILER, A. A., L. BERGSTRÖM und M. W. RUTLAND: *Superlubricity using repulsive van der Waals forces*. Langmuir, 24(6):2274–6, 2008.
- [63] MEURK, A., P. F. LUCKHAM und L. BERGSTRÖM: *Direct Measurement of Repulsive and Attractive van der Waals Forces between Inorganic Materials*. Langmuir, 13(14):3896–3899, 1997.
- [64] LEE, S: *Repulsive van der Waals Forces for Silica and Alumina*. J. Colloid Interface Sci., 243(2):365–369, 2001.
- [65] MILLING, A., P. MULVANEY und I. LARSON: *Direct Measurement of Repulsive van der Waals Interactions Using an Atomic Force Microscope*. J. Colloid Interface Sci., 180(2):460–465, 1996.
- [66] LEE, S. und W. M. SIGMUND: *AFM study of repulsive van der Waals forces between Teflon AFTM thin film and silica or alumina*. Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., 204(1-3):43–50, 2002.
- [67] PARSEGIAN, V. A. und B. W. NINHAM: *Van der Waals forces in many-layered structures: generalizations of the Lifshitz result for two semi-infinite media*. J. Theor. Biol., 38(1):101–9, 1973.
- [68] NINHAM, B. W. und V. A. PARSEGIAN: *Van der Waals forces. Special characteristics in lipid-water systems and a general method of calculation based on the Lifshitz theory*. Biophys. J., 10(7):646–63, 1970.

- [69] DERJAGUIN, B. V. und L. LANDAU: . Acta Physicochim URSS,, 14:663, 1941.
- [70] DERJAGUIN, B. V. und L. LANDAU: *Reprint:Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes*. Prog. Surf. Sci., 605(1927), 1993.
- [71] VERWEY, E. J. W. und J. T. G. OVERBEEK: *Theory of the stability of lyophobic colloids*. Elsevier Publishing Inc., New York, 1948.
- [72] OLSSON, L., N. LIN, V. YAKIMOV und R. ERLANDSSON: *A method for in situ characterization of tip shape in ac-mode atomic force microscopy using electrostatic interaction*. J. Appl. Phys., 84(8):4060, 1998.
- [73] BUTT, H.-J., K. GRAF und M. KAPPL: *Physics and chemistry of interfaces*. Wiley-VCH Verlag and Co. KGaA, 2003.
- [74] ILER, R. K.: *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*. Wiley and Sons, New York, 1979.
- [75] O'REILLY, J. P., C. P. BUTTS, I. A. L'ANSON und A. M. SHAW: *Interfacial pH at an isolated silica-water surface*. J. Am. Chem. Soc., 127(6):1632–3, 2005.
- [76] STERN, O.: *Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht (The theory of the electrolytic double-layer)*. Zeitschrift für Elektrochemie und Angew. Phys. Chemie, 30:508–516, 1924.
- [77] KAATZE, U.: *The dielectric properties of water in its different states of interaction*. J. Solution Chem., 26(11):1049–1112, 1997.
- [78] CONWAY, B. E., J. O. BOCKRIS und I. A. AMMAR: *The dielectric constant of the solution in the diffuse and Helmholtz double layers at a charged interface in aqueous solution*. Trans. Faraday Soc., 47:756, 1951.
- [79] POTTEL, R.: *Dielectric properties. In: Aqueous Solutions of Simple Electrolytes, Water*. Springer US, 1973.

- [80] BUTT, H.-J.: *Electrostatic interaction in atomic force microscopy*. Biophys. J., 60(4):777–785, 1991.
- [81] BUTT, H.-J.: *Electrostatic interaction in scanning probe microscopy when imaging in electrolyte solutions*. Nanotechnology, 3(2):60–68, 1992.
- [82] SCHENKEL, J. H. und J. A. KITCHENER: *A test of the Derjaguin-Verwey-Overbeek theory with a colloidal suspension*. Trans. Faraday Soc., 56:161–173, 1960.
- [83] OVERBEEK, J. TH. G.: *Recent developments in the understanding of colloid stability*. J. Colloid Interface Sci., 58(2):408–422, 1977.
- [84] CHAN, D. Y. C., T. W. HEALY, T. SUPASITI und S. USUI: *Electrical double layer interactions between dissimilar oxide surfaces with charge regulation and Stern-Grahame layers*. J. Colloid Interface Sci., 296(1):150–8, 2006.
- [85] BIESHEUVEL, P. M.: *Simplifications of the Poisson-Boltzmann Equation for the Electrostatic Interaction of Close Hydrophilic Surfaces in Water*. J. Colloid Interface Sci., 238(2):362–370, 2001.
- [86] GOUY, M.: *Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte*. J. Phys. Théorique Appliquée, 9(1):457–468, 1910.
- [87] CHAPMAN, D. L.: *LI. A contribution to the theory of electrocapillarity*. London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag., 25:475–481, 1913.
- [88] DEBEY, P. und E. HÜCKEL: *De La Theorie Des Electrolytes. I. Abaissement Du Point De Congelation Et Phenomenes Associes*. Phys. Zeitschrift, 24(9):185–206, 1923.
- [89] HUNTER, R. J.: *Foundations of Colloid Science 1 and 2*. 1995.
- [90] GUR, Y., I. RAVINA und A. J. BABCHIN: *On the electrical double layer theory. II. The Poisson—Boltzmann equation including hydration forces*. J. Colloid Interface Sci., 64(2):333–341, 1978.

- [91] CHAN, D. Y. C., R. M. PASHLEY und L. R. WHITE: *A simple algorithm for the calculation of the electrostatic repulsion between identical charged surfaces in electrolyte*. J. Colloid Interface, 77(1):283–285, 1980.
- [92] HSU, J., Y. KUO und S. TSENG: *Dynamic Interactions of Two Electrical Double Layers*. J. Colloid Interface Sci., 195(2):388–94, 1997.
- [93] WARSZYNSKI, P. und Z. ADAMCZYK: *Calculations of Double-Layer Electrostatic Interactions for the Sphere/Plane Geometry*. J. Colloid Interface Sci., 187(2):283–95, 1997.
- [94] OHSHIMA, H.: *Surface charge density/surface potential relationship for a spherical colloidal particle in a salt-free medium*. J. Colloid Interface Sci., 247(1):18–23, 2002.
- [95] OHSHIMA, HIROYUKI: *Double-layer potential distribution and surface charge density/surface potential relationship for a nearly spherical spheroid in an electrolyte solution*. Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., 169(1-3):13–16, 2000.
- [96] YATES, D. E., S. LEVINE und T. W. HEALY: *Site-binding model of the electrical double layer at the oxide/water interface*. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases, 70:1807, 1974.
- [97] HEALY, T. W. und L. R. WHITE: *Ionizable surface group models of aqueous interfaces*. Adv. Colloid Interface Sci., 9(4):303–345, 1978.
- [98] NINHAM, B. W. und V. A. PARSEGAN: *Electrostatic potential between surfaces bearing ionizable groups in ionic equilibrium with physiologic saline solution*. J. Theor. Biol., 31(3):405–28, 1971.
- [99] CHAN, D. Y. C. und D. J. MITCHELL: *The free energy of an electrical double layer*. J. Colloid Interface Sci., 95(1):193–197, 1983.
- [100] ISRAELACHVILI, J. N und R. M PASHLEY: *Measurement of the hydrophobic interaction between two hydrophobic surfaces in aqueous electrolyte solutions*. J. Colloid Interface Sci., 98:500–514, 1984.

- [101] HAO, X., W. A. SPIEKER und J. R. REGALBUTO: *A further simplification of the revised physical adsorption (RPA) model*. J. Colloid Interface Sci., 267(2):259–264, 2003.
- [102] USUI, S.: *Electrical double-layer interaction between oppositely charged dissimilar oxide surfaces with charge regulation and Stern-Grahame layers*. J. Colloid Interface Sci., 320(1):353–9, 2008.
- [103] BIESHEUVEL, P. M. und W. B. SAMUEL DE LINT: *Application of the Charge Regulation Model to the Separation of Ions by Hydrophilic Membranes*. J. Colloid Interface Sci., 241(2):422–427, 2001.
- [104] BASU, S. und M. M. SHARMA: *Effect of Dielectric Saturation on Disjoining Pressure in Thin Films of Aqueous Electrolytes*. J. Colloid Interface Sci., 165(2):355–366, 1994.
- [105] LANDAU, L. D. und E. M. LIFSHITZ: *Electrodynamics of continuous media*. Pergamon Press, 1960.
- [106] PARSEGIAN, V. A. und D. GINGELL: *On the electrostatic interaction across a salt solution between two bodies bearing unequal charges*. Biophys. J., 12(9):1192–1204, 1972.
- [107] BUTT, H.-J.: *Electrostatic interaction in atomic force microscopy*. Biophys. J., 60(4):777–785, 1991.
- [108] DERJAGUIN, B. V.: *Friction and adhesion. IV. The theory of adhesion of small particles*. Kolloid Zeits., 69:155–164, 1934.
- [109] HOGG, R., T. W. HEALY und D. W. FUERSTENAU: *Mutual coagulation of colloidal dispersions*. Trans. Faraday Soc., 62(615):1638, 1966.
- [110] CARNIE, S. L., D. Y. C. CHAN und J. S. GUNNING: *Electrical Double Layer Interaction between Dissimilar Spherical Colloidal Particles and between a Sphere and a Plate: The Linearized Poisson-Boltzmann Theory*. Langmuir, 10(9):2993–3009, 1994.

- [111] OHSHIMA, H.: *Electrostatic Interaction between Two Dissimilar Spheres with Constant Surface Charge Density*. J. Colloid Interface Sci., 170(2):432–439, 1995.
- [112] OHSHIMA, H.: *Electrophoresis of soft particles*. Adv. Colloid Interface Sci., 62(2-3):189–235, 1995.
- [113] OHSHIMA, H.: *Effective Surface Potential and Double-Layer Interaction of Colloidal Particles*. J. Colloid Interface Sci., 174(1):45–52, 1995.
- [114] LEVADNY, V. G., M. L. BELAYA, D. A. PINK und M. H. JERICHO: *Theory of electrostatic effects in soft biological interfaces using atomic force microscopy*. Biophys. J., 70(4):1745–52, 1996.
- [115] XU, W., B. L. BLACKFORD, J. G. CORDES, M. H. JERICHO, D. A. PINK, V. G. LEVADNY und T. BEVERIDGE: *Atomic force microscope measurements of long-range forces near lipid-coated surfaces in electrolytes*. Biophys. J., 72(3):1404–13, 1997.
- [116] ISRAELACHVILI, J. N.: *Measurement of forces between surfaces immersed in electrolyte solutions*. Faraday Discuss. Chem. Soc., 65:20, 1978.
- [117] PASHLEY, R. M.: *Hydration forces between mica surfaces in aqueous electrolyte solutions*. J. Colloid Interface Sci., 80(I):153–162, 1981.
- [118] WASSERMANN, B., S. MIRBT, J. REIF, J. C. ZINK und E. MATTHIAS: *Clustered water adsorption on the NaCl(100) surface*. J. Chem. Phys., 98(12):10049, 1993.
- [119] PARK, J., J.-H. CHO und K. KIM: *Atomic structure and energetics of adsorbed water on the NaCl(001) surface*. Phys. Rev. B, 69(23):233403, 2004.
- [120] MEYER, H., P. ENTEL und J. HAFNER: *Physisorption of water on salt surfaces*. Surf. Sci., 488(1-2):177–192, 2001.
- [121] EWING, G. E.: *Ambient thin film water on insulator surfaces*. Chem. Rev., 106(4):1511–26, 2006.

- [122] FÖLSCH, S. und M. HENZLER: *Water adsorption on the NaCl surface*. Surf. Sci., 247:269–273, 1991.
- [123] FÖLSCH, S., A. STOCK und M. HENZLER: *Two-dimensional water condensation on the NaCl(100) surface*. Surf. Sci., 264(1-2):65, 1992.
- [124] ISRAELACHVILI, J. N. und R. M. PASHLEY: *Molecular layering of water at surfaces and origin of repulsive hydration forces*. Nature, 306(5940):249–250, 1983.
- [125] ISRAELACHVILI, J. und H. WENNERSTRÖM: *Role of hydration and water structure in biological and colloidal interactions.*, 1996.
- [126] CEVC, G.: *Hydration force and the interfacial structure of the polar surface*. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 87(17):2733, 1991.
- [127] LEIKIN, S.: *Hydration Forces*. Annu. Rev. Phys. Chem., 44(1):369–395, 1993.
- [128] KILPATRICK, J. I., A. GANNEPALLI, J. P. CLEVELAND und S. P. JARVIS: *Frequency modulation atomic force microscopy in ambient environments utilizing robust feedback tuning*. Rev. Sci. Instrum., 80(2):023701, 2009.
- [129] PAUNOV, V. N., R. I. DIMOVA, P. A. KRALCHEVSKY, G. BROZE und A. MEHRETEAB: *The Hydration Repulsion between Charged Surfaces as an Interplay of Volume Exclusion and Dielectric Saturation Effects*. J. Colloid Interface Sci., 182(1):239–248, 1996.
- [130] TROKHYMCHUK, A., D. HENDERSON und D. WASAN: *A Molecular Theory of the Hydration Force in an Electrolyte Solution*. J. Colloid Interface Sci., 210(2):320–331, 1999.
- [131] BESSELING, N. A. M.: *Theory of Hydration Forces between Surfaces*. Langmuir, 13(7):2113–2122, 1997.
- [132] JEFFERY, S., P. HOFFMANN, J. PETHICA, C. RAMANUJAN, H. ÖZER und A. ORAL: *Direct measurement of molecular stiffness and damping in confined water layers*. Phys. Rev. B, 70(5):1–8, 2004.

- [133] FUKUMA, T., M. J. HIGGINS und S. P. JARVIS: *Direct imaging of individual intrinsic hydration layers on lipid bilayers at Angstrom resolution*. *Biophys. J.*, 92(10):3603–9, 2007.
- [134] KIMURA, K., S. IDO, N. OYABU, K. KOBAYASHI, Y. HIRATA, T. IMAI und H. YAMADA: *Visualizing water molecule distribution by atomic force microscopy*. *J. Chem. Phys.*, 132(19):194705, 2010.
- [135] VAKARELSKI, I., K. ISHIMURA und K. HIGASHITANI: *Adhesion between Silica Particle and Mica Surfaces in Water and Electrolyte Solutions*. *J. Colloid Interface Sci.*, 227(1):111–118, 2000.
- [136] VAKARELSKI, I. U. und K. HIGASHITANI: *Dynamic Features of Short-Range Interaction Force and Adhesion in Solutions*. *J. Colloid Interface Sci.*, 242(1):110–120, 2001.
- [137] MARCELJA, S.: *Hydration in electrical double layers*. *Nature*, 385(6618):689–690, 1997.
- [138] RAND, R. P., NOLA FULLER, V. A. PARSEGIAN und D. C. RAU: *Variation in hydration forces between neutral phospholipid bilayers: evidence for hydration attraction*. *Biochemistry*, 27(20):7711–7722, 1988.
- [139] BUTT, H.-J.: *Measuring local surface charge densities in electrolyte solutions with a scanning force microscope*. *Biophys. J.*, 63(2):578–582, 1992.
- [140] CHRISTENSON, H. K. und P. M. CLAESSON: *Direct measurements of the force between hydrophobic surfaces in water*. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 91(3):391–436, 2001.
- [141] ATTARD, P.: *Nanobubbles and the hydrophobic attraction*. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 104(1-3):75–91, 2003.
- [142] FREITAS, A. und M. SHARMA: *Detachment of Particles from Surfaces: An AFM Study*. *J. Colloid Interface Sci.*, 233(1):73–82, 2001.
- [143] YOON, R., DARRIN H. FLINN und YAKOV I. RABINOVICH: *Hydrophobic Interactions between Dissimilar Surfaces*. *J. Colloid Interface Sci.*, 185(2):363–370, 1997.

- [144] ISRAELACHVILI, J. und R. PASHLEY: *The hydrophobic interaction is long range, decaying exponentially with distance.* Nature, 300(5890):341–342, 1982.
- [145] PASHLEY, R., P. MCGUIGGAN, B. NINHAM und D. EVANS: *Attractive forces between uncharged hydrophobic surfaces: direct measurements in aqueous solution.* Science, 229(4718):1088–1089, 1985.
- [146] CLAESSON, P. M., C. E. BLOM, P. C. HERDER und B. W. NINHAM: *Interactions between water—stable hydrophobic Langmuir—Blodgett monolayers on mica.* J. Colloid Interface Sci., 114(1):234–242, 1986.
- [147] LIMA, E. R. A., M. BOSTRÖM, N. SCHWIERZ, B. E. SERNELIUS und F. W. TAVARES: *Attractive double-layer forces between neutral hydrophobic and neutral hydrophilic surfaces.* Phys. Rev. E, 84(6):061903, 2011.
- [148] CARAMBASSIS, A., L. C. JONKER, P. ATTARD und M. W. RUTLAND: *Forces Measured between Hydrophobic Surfaces due to a Submicroscopic Bridging Bubble.* Phys. Rev. Lett., 80(24):5357–5360, 1998.
- [149] NALASKOWSKI, J., J. DRELICH, J. HUPKA und J. D. MILLER: *Adhesion between Hydrocarbon Particles and Silica Surfaces with Different Degrees of Hydration As Determined by the AFM Colloidal Probe Technique.* Langmuir, 19(13):5311–5317, 2003.
- [150] EDERTH, T. und B. LIEDBERG: *Influence of Wetting Properties on the Long-Range “Hydrophobic” Interaction between Self-Assembled Alkylthiolate Monolayers.* Langmuir, 16(5):2177–2184, 2000.
- [151] YAKUBOV, G. E., H.-J. BUTT und O. I. VINOGRADOVA: *Interaction Forces between Hydrophobic Surfaces. Attractive Jump as an Indication of Formation of “Stable” Submicrocavities.* J. Phys. Chem. B, 104(15):3407–3410, 2000.
- [152] KARAMAN, M. E., L. MEAGHER und R. M. PASHLEY: *Surface chemistry of emulsion polymerization.* Langmuir, 9(5):1220–1227, 1993.

- [153] MEAGHER, L. und V. S. J. CRAIG: *Effect of Dissolved Gas and Salt on the Hydrophobic Force between Polypropylene Surfaces*. Langmuir, 10(8):2736–2742, 1994.
- [154] RABINOVICH, Y. I. und B. V. DERJAGUIN: *Interaction of hydrophobized filaments in aqueous electrolyte solutions*. Colloids and Surfaces, 30(3-4):243–251, 1988.
- [155] HATO, M.: *Attractive Forces between Surfaces of Controlled “Hydrophobicity” across Water: A Possible Range of “Hydrophobic Interactions” between Macroscopic Hydrophobic Surfaces across Water*. J. Phys. Chem., 100(47):18530–18538, 1996.
- [156] LIN, Q., E. E. MEYER, M. TADMOR, J. N. ISRAELACHVILI und T. L. KUHL: *Measurement of the long- and short-range hydrophobic attraction between surfactant-coated surfaces*. Langmuir, 21(1):251–255, 2005.
- [157] CLAEISSON, P. M. und H. K. CHRISTENSON: *Very long range attractive forces between uncharged hydrocarbon and fluorocarbon surfaces in water*. J. Phys. Chem., 92(6):1650–1655, 1988.
- [158] CAPPELLA, B. und G. DIETLER: *Force-distance curves by atomic force microscopy*. Surf. Sci. Rep., 34(1-3):1–104, 1999.
- [159] NGUYEN, A. V., J. NALASKOWSKI, J. D. MILLER und H.-J. BUTT: *Attraction between hydrophobic surfaces studied by atomic force microscopy*. Int. J. Miner. Process., 72(1-4):215–225, 2003.
- [160] NALASKOWSKI, J., J. HUPKA und J. D. MILLER: *Influence of dissolved gas on the interaction forces between hydrophobic surfaces in water-atomic force microscopy studies*. Phys. Prob. Min. Process, 33:129–141, 1999.
- [161] WALLQVIST, A. und B. J. BERNE: *Computer Simulation of Hydrophobic Hydration Forces on Stacked Plates at Short Range*. J. Phys. Chem., 99(9):2893–2899, 1995.

- [162] FORSMAN, J., B. JÖNSSON und C. E. WOODWARD: *Computer Simulations of Water between Hydrophobic Surfaces: The Hydrophobic Force*. J. Phys. Chem., 100(36):15005–15010, 1996.
- [163] ERIKSSON, J. C., S. LJUNGGREN und P. M. CLAESSON: *A phenomenological theory of long-range hydrophobic attraction forces based on a square-gradient variational approach*. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 85(3):163, 1989.
- [164] ISHIDA, N, N KINOSHITA, M MIYAHARA und K HIGASHITANI: *Effects of Hydrophobizing Methods of Surfaces on the Interaction in Aqueous Solutions*. J. Colloid Interface Sci., 216(2):387–393, 1999.
- [165] CHRISTENSON, H. K., P. M. CLAESSON und J. L. PARKER: *Hydrophobic attraction: a reexamination of electrolyte effects*. J. Phys. Chem., 96(16):6725–6728, 1992.
- [166] WOOD, J. und R. SHARMA: *How Long Is the Long-Range Hydrophobic Attraction?* Langmuir, 11(12):4797–4802, 1995.
- [167] RABINOVICH, Y. I., B. V. DERJAGUIN und N. V. CHURAEV: *Direct measurements of long-range surface forces in gas and liquid media*. Adv. Colloid Interface Sci., 16(1):63–78, 1982.
- [168] YAMINSKY, V. V und B. W. NINHAM: *Hydrophobic force: lateral enhancement of subcritical fluctuations*. Langmuir, 9(12):3618–3624, 1993.
- [169] ANDRIENKO, D., P. PATRICIO und O. I. VINOGRADOVA: *Capillary bridging and long-range attractive forces in a mean-field approach*. J. Chem. Phys., 121(9):4414–23, 2004.
- [170] BERARD, D. R., PHIL ATTARD und G. N. PATEY: *Cavitation of a Lennard-Jones fluid between hard walls, and the possible relevance to the attraction measured between hydrophobic surfaces*. J. Chem. Phys., 98(9):7236, 1993.
- [171] ATTARD, P.: *Bridging Bubbles between Hydrophobic Surfaces*. Langmuir, 12(6):1693–1695, 1996.

- [172] PARKER, J. L., P. M. CLAEISSON und P. ATTARD: *Bubbles, cavities, and the long-ranged attraction between hydrophobic surfaces*. J. Phys. Chem., 98(34):8468–8480, 1994.
- [173] STIFTER, T., O. MARTI und B. BHUSHAN: *Theoretical investigation of the distance dependence of capillary and van der Waals forces in scanning force microscopy*. Phys. Rev. B, 62(20):13667–13673, 2000.
- [174] BHUSHAN, B.: *Adhesion and stiction: Mechanisms, measurement techniques, and methods for reduction*. J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct., 21(6):2262, 2003.
- [175] THOMSON, W.: . Proc. R. Soc. Edinburgh, 7:63–68, 1870.
- [176] THOMSON, W.: . Proc. R. Soc. Edinburgh, 42:448–452, 1871.
- [177] SKINNER, L. M und J .R SAMBLES: *The Kelvin equation—a review*. J. Aerosol Sci., 3(3):199–210, 1972.
- [178] FISHER, L. R., R. A. GAMBLE und J. MIDDLEHURST: *The Kelvin equation and the capillary condensation of water*. Nature, 290(5807):575–576, 1981.
- [179] FISHER, L. R. und J. N. ISRAELACHVILI: *Experimental studies on the applicability of the Kelvin equation to highly curved concave menisci*. J. Colloid Interface Sci., 80(2):528–541, 1981.
- [180] MCFARLANE, J. S. und D. TABOR: *Adhesion of Solids and the Effect of Surface Films*. Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci., 202(1069):224–243, 1950.
- [181] O'BRIEN, W. J. und J. J. HERMANN: *The Strength of Liquid Bridges Between Dissimilar Materials*. J. Adhes., 5(2):91–103, 1973.
- [182] BHUSHAN, B.: *Adhesion and stiction: Mechanisms, measurement techniques, and methods for reduction*. J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct., 21(6):2262, 2003.
- [183] GALVIN, K. P.: *A conceptually simple derivation of the Kelvin equation*. Chem. Eng. Sci., 60(16):4659–4660, 2005.

- [184] FUJI, M., K. MACHIDA, T. TAKEI, T. WATANABE und M. CHIKAZAWA: *Effect of Wettability on Adhesion Force between Silica Particles Evaluated by Atomic Force Microscopy Measurement as a Function of Relative Humidity*. Langmuir, 15(13):4584–4589, 1999.
- [185] BHUSHAN, B. und C. DANDAVATE: *Thin-film friction and adhesion studies using atomic force microscopy*. J. Appl. Phys., 87(3):1201, 2000.
- [186] XIAO, X. und L. QIAN: *Investigation of Humidity-Dependent Capillary Force*. Langmuir, 16(21):8153–8158, 2000.
- [187] GAROFF, N. und S. ZAUSCHER: *The Influence of Fatty Acids and Humidity on Friction and Adhesion of Hydrophilic Polymer Surfaces*. Langmuir, 18(18):6921–6927, 2002.
- [188] YOON, E., S. H. YANG, H. HAN und H. KONG: *An experimental study on the adhesion at a nano-contact*. Wear, 254(10):974–980, 2003.
- [189] KAIBARA, Y., K. SUGATA, M. TACHIKI, H. UMEZAWA und H. KAWARADA: *Control wettability of the hydrogen-terminated diamond surface and the oxidized diamond surface using an atomic force microscope*. Diam. Relat. Mater., 12(3-7):560–564, 2003.
- [190] BHUSHAN, B., Y. WANG und A. MAALI: *Coalescence and movement of nanobubbles studied with tapping mode AFM and tip–bubble interaction analysis*. J. Phys. Condens. Matter, 20(48):485004, 2008.
- [191] MORSE, P. M.: *Diatomic molecules according to the wave mechanics I: Electronic levels of the hydrogen molecular ion*. Phys. Rev., 657:932–947, 1929.
- [192] GIESSIBL, F. J.: *Advances in atomic force microscopy*. Rev. Mod. Phys., 75(3):949–983, 2003.
- [193] GIESSIBL, F. J.: *A direct method to calculate tip–sample forces from frequency shifts in frequency-modulation atomic force microscopy*. Appl. Phys. Lett., 78(1):123, 2001.

- [194] SADER, J. E. und S. P. JARVIS: *Accurate formulas for interaction force and energy in frequency modulation force spectroscopy*. Appl. Phys. Lett., 84(10):1801, 2004.
- [195] PIELMEIER, F. und F. J. GIESSIBL: *Spin Resolution and Evidence for Superexchange on NiO(001) Observed by Force Microscopy*. Phys. Rev. Lett., 110(26):266101, 2013.
- [196] TERNES, M., C. P. LUTZ, C. F. HIRJIBEHEDIN, F. J. GIESSIBL und A. J. HEINRICH: *The force needed to move an atom on a surface*. Science, 319(5866):1066–9, 2008.
- [197] WELKER, J., F. DE FARIA ELSNER und F. J. GIESSIBL: *Application of the equipartition theorem to the thermal excitation of quartz tuning forks*. Appl. Phys. Lett., 99(8):084102, 2011.
- [198] GIESSIBL, F. J.: *Atomic resolution on Si(111)-(7×7) by noncontact atomic force microscopy with a force sensor based on a quartz tuning fork*. Appl. Phys. Lett., 76(11):1470, 2000.
- [199] GIESSIBL, F. J.: *Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskopie*. Universität Augsburg, Augsburg, 1 Auflage, 2004.
- [200] ANCZYKOWSKI, B., B. GOTSMANN, H. FUCHS, J. P. CLEVELAND und V. B. ELINGS: *How to measure energy dissipation in dynamic mode atomic force microscopy*. Appl. Surf. Sci., 140(3-4):376–382, 1999.
- [201] WASTL, D. S.: *Dynamische Rasterkraftmikroskopie mit Quarzsensoren unter Umgebungsbedingungen und in Flüssigkeiten*. Diplomarbeit, (November), 2011.
- [202] LABUDA, A., K. KOBAYASHI, K. SUZUKI, H. YAMADA und P. GRÜTTER: *Monotonic Damping in Nanoscopic Hydration Experiments*. Phys. Rev. Lett., 110(6):066102, 2013.
- [203] ISRAELACHVILI, JACOB N.: *Intermolecular and Surface Forces*. Elsevier Publishing Inc., 3rd Auflage, 2011.

- [204] GIESSIBL, F. J.: *High-speed force sensor for force microscopy and profilometry utilizing a quartz tuning fork*. Appl. Phys. Lett., 73(26):3956, 1998.
- [205] GIESSIBL, F. J.: *Atomic resolution on Si(111)-(7×7) by noncontact atomic force microscopy with a force sensor based on a quartz tuning fork*. Appl. Phys. Lett., 76(11):1470–1472, 2000.
- [206] GIESSIBL, F. J., F. PIELMEIER, TOYOAKI EGUCHI, TOSHU AN und YUKIO HASEGAWA: *A comparative study of force sensors for scanning probe microscopy based on quartz tuning forks and length extensional resonators*. Seiten 1–32, 2011.
- [207] HUBER, F.: *Bachelorarbeit: Charakterisierung und Optimierung des Auslenkungsrauschens von Vorverstärkern für piezoelektrische Kraftsensoren*. Bachelorarbeit, Universität Regensburg, 2012.
- [208] KOBAYASHI, K., H. YAMADA und K. MATSUSHIGE: *Frequency noise in frequency modulation atomic force microscopy*. Rev. Sci. Instrum., 80(4):043708, 2009.
- [209] FUKUMA, T. und S. P. JARVIS: *Development of liquid-environment frequency modulation atomic force microscope with low noise deflection sensor for cantilevers of various dimensions*. Rev. Sci. Instrum., 77(4):043701, 2006.
- [210] APPNANO: *Technical Specifications Sheet Probe Model : SICONA*.
- [211] TORTONESE, M., R. C. BARRETT und C. F. QUATE: *Atomic resolution with an atomic force microscope using piezoresistive detection*. Appl. Phys. Lett., 62(8):834, 1993.
- [212] GIESSIBL, F. J., H. BIELEFELDT, S. HEMBACHER und J. MANNHART: *Calculation of the optimal imaging parameters for frequency modulation atomic force microscopy*. Appl. Surf. Sci., 140(3-4):352–357, 1999.
- [213] CRYSTAL MICRO Mühlestrasse 14, CH-2540 Grenchen.

- [214] GIESSIBL, F. J.: *Subatomic Features on the Silicon (111)-(7x7) Surface Observed by Atomic Force Microscopy*. Science, 289(5478):422–425, 2000.
- [215] HEMBACHER, S., F. J. GIESSIBL und J. MANNHART: *Force microscopy with light-atom probes*. Science, 305(5682):380–3, 2004.
- [216] GROSS, L., F. MOHN, N. MOLL, G. MEYER, R. EBEL, W. M. ABDEL-MAGEED und M. JASPARS: *Organic structure determination using atomic-resolution scanning probe microscopy*. Nat. Chem., 2(10):821–825, 2010.
- [217] GROSS, L., F. MOHN, P. LILJEROTH, J. REPP, F. J. GIESSIBL und G. MEYER: *Measuring the charge state of an adatom with noncontact atomic force microscopy*. Science, 324(5933):1428–31, 2009.
- [218] HOFMANN, T.: *Hochauflösende Rasterkraftmikroskopie auf Graphen und Kohlenmonoxid*. Doktorarbeit, 2014.
- [219] JIANG, M.: *On chemo-mechanical polishing (CMP) of silicon nitride (Si₃N₄) workmaterial with various abrasives*. Wear, 220(1):59–71, 1998.
- [220] PISHCHIK, V., L. LYTVYNOV und E. R. DOBROVINSKAYA: *Sapphire*. Springer US, Boston, MA, 2009.
- [221] BERTAU, M., A. MÜLLER, P. FRÖHLICH und M. KATZBERG: *Industrielle Anorganische Chemie*. Wiley-VCH Verlag and Co. KGaA, Weinheim, Germany, 4 Auflage, 2013.
- [222] ANTHONY, J. W., R. A. BIDEAUX, K. W. BLADH und M. C. NICHOLS: *Handbook of mineralogy*. Nummer 1. Mineralogical Society of America, Chantilly, USA, 2001.
- [223] HOFMANN, T., F. PIELMEIER und F. J. GIESSIBL: *Chemical and Crystallographic Characterization of the Tip Apex in Scanning Probe Microscopy*. Phys. Rev. Lett., 112(6):066101, 2014.
- [224] GIESSIBL, F. J.: *Atomic resolution on Si(111)-(7x7) by noncontact atomic force microscopy with a force sensor based on a quartz tuning fork*. Appl. Phys. Lett., 76(11):1470, 2000.

- [225] EKVALL, I., E. WAHLSTRÖM, D. CLAESSON, H. OLIN und E. OLSSON: *Preparation and characterization of electrochemically etched W tips for STM*. Meas. Sci. Technol., 10(1):11–18, 1999.
- [226] BIEGELSEN, D. K., F. A. PONCE, J. C. TRAMONTANA und S. M. KOCH: *Ion milled tips for scanning tunneling microscopy*. Appl. Phys. Lett., 50(11):696, 1987.
- [227] MUSSELMAN, I. H.: *Platinum/iridium tips with controlled geometry for scanning tunneling microscopy*. J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film., 8(4):3558, 1990.
- [228] WELKER, J. und F. J. GIESSIBL: *Revealing the angular symmetry of chemical bonds by atomic force microscopy*. Science, 336(6080):444–9, 2012.
- [229] GREENWOOD, N. N. und A. EARNSHAW: *Chemistry of the Elements*. Elsevier, 1988.
- [230] PARK, S. und C. F. QUATE: *Theories of the feedback and vibration isolation systems for the scanning tunneling microscope*. Rev. Sci. Instrum., 58(11):2004, 1987.
- [231] GIESSIBL, F. J. und G. BINNIG: *Investigation of the (001) cleavage plane of potassium bromide with an atomic force microscope at 4.2 K in ultra-high vacuum*. Ultramicroscopy, 42-44:281–289, 1992.
- [232] MEYER, E., H. HEINZELMANN, H. RUDIN und H. J. GÜNTHERODT: *Atomic resolution on LiF (001) by atomic force microscopy*. Z. Phys. B, 79(1):3–4, 1990.
- [233] MEYER, G. und N. M. AMER: *Optical-beam-deflection atomic force microscopy: The NaCl (001) surface*. Appl. Phys. Lett., 56(21):2100, 1990.
- [234] HOFER, W., A. FOSTER und A. SHLUGER: *Theories of scanning probe microscopes at the atomic scale*. Rev. Mod. Phys., 75(4):1287–1331, 2003.
- [235] FILLETER, T., S. MAIER und R. BENNEWITZ: *Atomic-scale yield and dislocation nucleation in KBr*. Phys. Rev. B, 73(15):155433, 2006.

- [236] LUNA, M., F. RIEUTORD, N. A. MELMAN, Q. DAI und M. SALMERON: *Adsorption of Water on Alkali Halide Surfaces Studied by Scanning Polarization Force Microscopy*. J. of Phys. Chem. A, 102(34):6793–6800, 1998.
- [237] KILPATRICK, J. I., S. LOH und S. P. JARVIS: *Directly probing the effects of ions on hydration forces at interfaces*. J. Am. Chem. Soc., 135(7):2628–34, 2013.
- [238] PETERS, S. J. und G. E. EWING: *Water on Salt: An Infrared Study of Adsorbed H₂O on NaCl(100) under Ambient Conditions*. J. Phys. Chem. B, 101:10880–10886, 1997.
- [239] GIESSIBL, F. J.: *Theory for an electrostatic imaging mechanism allowing atomic resolution of ionic crystals by atomic force microscopy*. Phys. Rev. B, 45(23):13815–13818, 1992.
- [240] ALBRECHT, T. R., P. GRUETTER, D HORNE und D RUGAR: *Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity*. J. Appl. Phys., 69(2):668–673, 1991.
- [241] GIESSIBL, F. J., F. PIELMEIER, T. EGUCHI, T. AN und Y. HASEGAWA: *Comparison of force sensors for atomic force microscopy based on quartz tuning forks and length-extensional resonators*. Phys. Rev. B, 84(12):125409–1–1254091–5, 2011.
- [242] WUTSCHER, T. und F. J. GIESSIBL: *Note: In situ cleavage of crystallographic oriented tips for scanning probe microscopy*. Rev. Sci. Instrum., 82(2):026106, 2011.
- [243] GIESSIBL, F. J.: *Calculation of the optimal imaging parameters for frequency modulation atomic force microscopy*. Appl. Surf. Sci., 140(3-4):352–357, 1999.
- [244] WASTL, DANIEL S., MICHAEL JUDMANN, ALFRED J. WEYMOUTH und FRANZ J. GIESSIBL: *Atomic Resolution of Calcium and Oxygen Sublattices of Calcite in Ambient Conditions by Atomic Force Microscopy using qPlus Sensors with Sapphire Tips*. ACS Nano, 9(4):3858–3865, März 2015.

- [245] ADDADI, L. und S. WEINER: *Control and Design Principles in Biological Mineralization*. Angew. Chemie Int. Ed. English, 31(2):153–169, 1992.
- [246] CÖLFEN, H. und S. MANN: *Higher-order organization by mesoscale self-assembly and transformation of hybrid nanostructures*. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 42(21):2350–2365, 2003.
- [247] WEINER, S. und L. ADDADI: *Design strategies in mineralized biological materials*. J. Mater. Chem., 7(5):689–702, 1997.
- [248] CÖLFEN, H.: *Precipitation of carbonates: recent progress in controlled production of complex shapes*. Curr. Opin. Colloid Interface Sci., 8(1):23–31, 2003.
- [249] ADDADI, L. und S. WEINER: *Crystals, asymmetry and life*. Nature, 411(6839):753, 755, 2001.
- [250] HAZEN, R. M., T. R. FILLEY und G. A. GOODFRIEND: *Selective adsorption of L- and D-amino acids on calcite: Implications for biochemical homochirality*. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 98(10):5487–90, 2001.
- [251] ORME, C. A., A. NOY, A. WIERZBICKI, M. T. MCBRIDE, M. GRANTHAM, H. H. TENG, P. M. DOVE und J. J. DEYOREO: *Formation of chiral morphologies through selective binding of amino acids to calcite surface steps*. Nature, 411(6839):775–9, 2001.
- [252] OHNESORGE, F. und G. BINNIG: *True atomic resolution by atomic force microscopy through repulsive and attractive forces*. Science, 260(5113):1451–6, 1993.
- [253] HARTMAN, P. und W. G. PERDOK: *On the relations between structure and morphology of crystals. I*. Acta Crystallogr., 8(1):49–52, 1955.
- [254] LAWN, BRIAN: *Fracture of brittle solids*. Cambridge university press, Cambridge, 1993.
- [255] STIPP, S. L. S., C. M. EGGLESTON und B. S. NIELSEN: *Calcite surface structure observed at microtopographic and molecular scales with atomic*

- force microscopy (AFM)*. Geochim. Cosmochim. Acta, 58(14):3023–3033, 1994.
- [256] FENTER, P., P. GEISSBÜHLER und E. DIMASI: *Surface speciation of calcite observed in situ by high-resolution X-ray reflectivity*. Cosmochim. Acta, 64(7):1221–1228, 2000.
- [257] LIANG, Y., A. S. LEA, D. R. BAER und M. H. ENGELHARD: *Structure of the cleaved CaCO₃(1014) surface in an aqueous environment*. Surf. Sci., 351(1-3):172–182, 1996.
- [258] STIPP, S. L. und HOCELLA M. F.: *Structure and bonding environments at the calcite surface as observed with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and low energy electron diffraction (LEED)*. Geochim. Cosmochim. Acta, 55:1723–1736, 1991.
- [259] GEISSBÜHLER, P., P. FENTER, E. DIMASI, G. SRAJER, L.B. SORENSSEN und N.C. STURCHIO: *Three-dimensional structure of the calcite–water interface by surface X-ray scattering*. Surf. Sci., 573(2):191–203, 2004.
- [260] HILLNER, P. E., S. MANNE, A.J. GRATZ und P.K. HANSMA: *AFM images of dissolution and growth on a calcite crystal*. Ultramicroscopy, 42-44:1387–1393, 1992.
- [261] RAINA, G., R. W. GAULDIE, S. K. SHARMA und C. E. HELSLEY: *A study of the calcite cleavage plane using the atomic force microscope*. Ferroelectr. Lett. Sect., 17(3-4):65–72, 1994.
- [262] KIMURA, K., S. IDO, N. OYABU, K. KOBAYASHI, YO. HIRATA, T. IMAI und H. YAMADA: *Visualizing water molecule distribution by atomic force microscopy*. J. Chem. Phys., 132(19):194705, 2010.
- [263] KERISIT, S. und S. C. PARKER: *Free energy of adsorption of water and metal ions on the [1014] calcite surface*. J. Am. Chem. Soc., 126(32):10152–61, 2004.

- [264] KERISIT, S., S. C. PARKER und J. H. HARDING: *Atomistic Simulation of the Dissociative Adsorption of Water on Calcite Surfaces*. J. Phys. Chem. B, 107(31):7676–7682, 2003.
- [265] PERRY, T. D., R. T. CYGAN und R. MITCHELL: *Molecular models of a hydrated calcite mineral surface*. Geochim. Cosmochim. Acta, 71(24):5876–5887, 2007.
- [266] IMADA, H., K. KIMURA und H. ONISHI: *Water and 2-propanol structured on calcite (104) probed by frequency-modulation atomic force microscopy*. Langmuir, 29(34):10744–51, 2013.
- [267] GIESSIBL, F. J. und M. REICHLING: *Investigating atomic details of the CaF 2 (111) surface with a qPlus sensor*. Nanotechnology, 16(3):S118–S124, 2005.
- [268] GEIM, A. K.: *Graphene: status and prospects*. Science, 324(5934):1530–4, 2009.
- [269] LIU, H., Y. LIU und D. ZHU: *Chemical doping of graphene*. J. Mater. Chem., 21(10):3335, 2011.
- [270] NOVOSELOV, K. S., A. K. GEIM, S. V. MOROZOV, D. JIANG, Y. ZHANG, S. V. DUBONOS, I. V. GRIGORIEVA und A. A. FIRSOV: *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science, 306(5696):666, 2004.
- [271] NOVOSELOV, K. S., D. JIANG, F. SCHEDIN, T. J. BOOTH, V. V. KHOTKEVICH, S. V. MOROZOV und A. K. GEIM: *Two-dimensional atomic crystals*. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 102(30):10451–3, 2005.
- [272] GEIM, A. K. und K. S. NOVOSELOV: *The rise of graphene*. Nat. Mater., 6(3):183–91, 2007.
- [273] HEMBACHER, S., F. J. GIESSIBL, J. MANNHART und C. F. QUATE: *Revealing the hidden atom in graphite by low-temperature atomic force microscopy*. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 100(22):12539–42, 2003.

- [274] BASKIN, Y. und L. MEYER: *Lattice Constants of Graphite at Low Temperatures*. Phys. Rev., 100(2):544–544, 1955.
- [275] OOI, N., A. RAIRKAR und J. ADAMS: *Density functional study of graphite bulk and surface properties*. Carbon N. Y., 44(2):231–242, 2006.
- [276] SCHABEL, M. und J. MARTINS: *Energetics of interplanar binding in graphite*, 1992.
- [277] EMTSEV, K. V., F. SPECK, TH. SEYLLER und L. LEY: *Interaction, growth, and ordering of epitaxial graphene on SiC(0001) surfaces: A comparative photoelectron spectroscopy study*. Phys. Rev. B, 77(15):1–10, 2008.
- [278] OSTLER, M., F. SPECK, M. GICK und TH. SEYLLER: *Automated preparation of high-quality epitaxial graphene on 6H-SiC(0001)*. Phys. Status Solidi, 247(11-12):2924–2926, 2010.
- [279] HASS, J., W. DE HEER und E. H. CONRAD: *The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene*. J. Phys. Condens. Matter, 20(32):323202, 2008.
- [280] SPECK, F., J. JOBST, F. FROMM, M. OSTLER, D. WALDMANN, M. HUNDHAUSEN, H. B. WEBER und TH. SEYLLER: *The quasi-free-standing nature of graphene on H-saturated SiC(0001)*. Appl. Phys. Lett., 99(12):122106, 2011.
- [281] SEYLLER, TH., K. V. EMTSEV, K. GAO, F. SPECK, L. LEY, A. TADICH, L. BROEKMAN, J.D. RILEY, R. C. G. LECKEY, O. RADER, A. VARYKHALOV und A.M. SHIKIN: *Structural and electronic properties of graphite layers grown on SiC(0001)*. Surf. Sci., 600(18):3906–3911, 2006.
- [282] EMERY, J. D., V. H. WHEELER, J. E. JOHNS, M. E. MCBRIARTY, B. DETLEFS, M. C. HERSAM, D. KURT GASKILL und M. J. BEDZYK: *Structural consequences of hydrogen intercalation of epitaxial graphene on SiC(0001)*. Appl. Phys. Lett., 105(16):161602, 2014.
- [283] GOLER, S., C. COLETTI, V. PIAZZA, P. PINGUE, FR. COLANGELO, V. PELLEGRINI, K. V. EMTSEV, S. FORTI, U. STARKE, F. BELTRAM

- und S. HEUN: *Revealing the atomic structure of the buffer layer between SiC(0001) and epitaxial graphene*. Carbon N. Y., 51:249–254, 2013.
- [284] VARCHON, F., R. FENG, J. HASS, X. LI, B. NGUYEN, C. NAUD, P. MALLET, J.-Y. VEUILLEN, C. BERGER, E. CONRAD und L. MAGAUD: *Electronic Structure of Epitaxial Graphene Layers on SiC: Effect of the Substrate*. Phys. Rev. Lett., 99(12):126805, 2007.
- [285] BORYSIUK, J., R. BOZEK, W. STRUPINSKI, A. WYSMOLEK, K. GRODECKI, R. STEPNIOWSKI und J. M. BARANOWSKI: *Transmission electron microscopy and scanning tunneling microscopy investigations of graphene on 4H-SiC(0001)*. J. Appl. Phys., 105(2):023503, 2009.
- [286] GOLER, S., C. COLETTI, V. TOZZINI, V. PIAZZA, T. MASHOFF, F. BELTRAM, V. PELLEGRINI und S. HEUN: *Influence of Graphene Curvature on Hydrogen Adsorption: Toward Hydrogen Storage Devices*. J. Phys. Chem. C, 117(22):11506–11513, 2013.
- [287] EMERY, J. D., B. DETLEFS, H. J. KARMEL, L. O. NYAKITI, D. K. GASKILL, M. C. HERSAM, J. ZEGENHAGEN und M. J. BEDZYK: *Chemically Resolved Interface Structure of Epitaxial Graphene on SiC(0001)*. Phys. Rev. Lett., 111(21):215501, 2013.
- [288] SOLTYS, J., J. PIECHOTA, M. PTASINSKA und S. KRUKOWSKI: *Hydrogen intercalation of single and multiple layer graphene synthesized on Si-terminated SiC(0001) surface*. J. Appl. Phys., 116(8):083502, 2014.
- [289] FILLETER, T., K. V. EMTSEV, TH. SEYLLER und R. BENNEWITZ: *Local work function measurements of epitaxial graphene*. Appl. Phys. Lett., 93(13):133117, 2008.
- [290] MATTAUSCH, A. und O. PANKRATOV: *Ab Initio Study of Graphene on SiC*. Phys. Rev. Lett., 99(7):076802, 2007.
- [291] LAUFFER, P., K. V. EMTSEV, R. GRAUPNER, TH. SEYLLER und L. LEY: *Atomic and electronic structure of few-layer graphene on SiC(0001) stu-*

- died with scanning tunneling microscopy and spectroscopy.* Phys. Rev. B, 77(15):1–10, 2008.
- [292] HIBINO, H., H. KAGESHIMA, F. MAEDA, M. NAGASE, Y. KOBAYASHI und H. YAMAGUCHI: *Microscopic thickness determination of thin graphite films formed on SiC from quantized oscillation in reflectivity of low-energy electrons.* Phys. Rev. B, 77(7):075413, 2008.
- [293] LIU, L., S. RYU, M. TOMASIK, E. STOLYAROVA, N. JUNG, M. HYBERTSEN, M. L. STEIGERWALD, L. E. BRUS und G. W. FLYNN: *Graphene oxidation: thickness-dependent etching and strong chemical doping.* Nano Lett., 8(7):1965–70, 2008.
- [294] YAMAMOTO, M., T. L. EINSTEIN, M. S. FUHRER und W. G. CULLEN: *Charge inhomogeneity determines oxidative reactivity of graphene on substrates.* ACS Nano, 6(9):8335–41, 2012.
- [295] SHARMA, R., J. H. BAIK, C. J. PERERA und M. S. STRANO: *Anomalously large reactivity of single graphene layers and edges toward electron transfer chemistries.* Nano Lett., 10(2):398–405, 2010.
- [296] WANG, L., B. LIU, H. LI, W. YANG, Y. DING, S. V. SINOGEIKIN, Y. MENG, Z. LIU, X. C. ZENG und W. L. MAO: *Long-range ordered carbon clusters: a crystalline material with amorphous building blocks.* Science, 337(6096):825–8, 2012.
- [297] FAN, X., R. NOUCHI und K. TANIGAKI: *Effect of Charge Puddles and Ripples on the Chemical Reactivity of Single Layer Graphene Supported by SiO₂/Si Substrate.* J. Phys. Chem. C, 115(26):12960–12964, 2011.
- [298] TOZZINI, V. und V. PELLEGRINI: *Reversible Hydrogen Storage by Controlled Buckling of Graphene Layers.* J. Phys. Chem. C, 115(51):25523–25528, 2011.
- [299] MALLET, P., F. VARCHON, C. NAUD, L. MAGAUD, C. BERGER und J.-Y. VEUILLEN: *Electron states of mono- and bilayer graphene on SiC probed by scanning-tunneling microscopy.* Phys. Rev. B, 76(4):041403, 2007.

- [300] SUN, G. F., J. F. JIA, Q. K. XUE und L. LI: *Atomic-scale imaging and manipulation of ridges on epitaxial graphene on 6H-SiC(0001)*. *Nanotechnology*, 20(35):355701, 2009.
- [301] BIEDERMANN, L., M. BOLEN, M. CAPANO, D. ZEMLYANOV und R. REIFENBERGER: *Insights into few-layer epitaxial graphene growth on 4H-SiC(0001⁻) substrates from STM studies*. *Phys. Rev. B*, 79(12), 2009.
- [302] WANG, Y., B. BHUSHAN und X. ZHAO: *Improved nanobubble immobility induced by surface structures on hydrophobic surfaces*. *Langmuir*, 25(16):9328–36, 2009.
- [303] HUANG, H., S. CHEN, X. GAO, W. CHEN und A. T. S. WEE: *Structural and electronic properties of PTCDA thin films on epitaxial graphene*. *ACS Nano*, 3(11):3431–3436, 2009.
- [304] DUAN, W., K. GONG und Q. WANG: *Controlling the formation of wrinkles in a single layer graphene sheet subjected to in-plane shear*. *Carbon N. Y.*, 49(9):3107–3112, 2011.
- [305] BALOG, R., B. JORGENSEN, J. WELLS, E. LAEGSGAARD, P. HOFMANN, F. BESENBACHER und L. HORNEKAER: *Atomic hydrogen adsorbate structures on graphene*. *J. Am. Chem. Soc.*, 131(25):8744–5, 2009.
- [306] WEI, Z. Q., C. WANG und C. L. BAI: *Surface imaging of fragile materials with hydrophobic atomic force microscope tips*. *Surf. Sci.*, 467(1-3):185–190, 2000.
- [307] LU, Y.-H., C.-W. YANG und I.-S. HWANG: *Molecular layer of gaslike domains at a hydrophobic-water interface observed by frequency-modulation atomic force microscopy*. *Langmuir*, 28(35):12691–5, 2012.
- [308] NEVERS, N. DE: *Physical and Chemical Equilibrium for Chemical Engineers*, Band Second Edi. John Wiley and Sons, 2012.
- [309] ZHANG, Y.E, R. LU, Q. LIU, Y. SONG, L. JIANG, Y. LIU, Y. ZHAO und T. J. LI: *Influence of surface hydrophobicity of substrates on the self-organization of chiral molecule*. *Thin Solid Films*, 437(1-2):150–154, 2003.

- [310] WANG, Y., B. BHUSHAN und X. ZHAO: *Nanoindents produced by nanobubbles on ultrathin polystyrene films in water*. *Nanotechnology*, 20(4):045301, 2009.
- [311] SHIN, Y. J., Y. WANG, H. HUANG, G. KALON, A. T. S. WEE, Z. SHEN, C. SINGH BHATIA und H. YANG: *Surface-energy engineering of graphene*. *Langmuir*, 26(6):3798–802, 2010.
- [312] RAFIEE, J., X. MI, H. GULLAPALLI, A. V. THOMAS, . YAVARI, Y. SHI, P. M. AJAYAN und N. A. KORATKAR: *Wetting transparency of graphene*. *Nat. Mater.*, 11(3):217–222, 2012.
- [313] SHIH, C., Q. H. WANG, S. LIN, K. PARK, Z. JIN, M. S. STRANO und D. BLANKSCHTEIN: *Breakdown in the Wetting Transparency of Graphene*. *Phys. Rev. Lett.*, 109(17):176101, 2012.
- [314] RAJ, R., S. C. MAROO und E. N. WANG: *Wettability of graphene*. *Nano Lett.*, 13(4):1509–15, 2013.
- [315] ZHOU, H., P. GANESH, V. PRESSER, M. C. F. WANDER, P. FENTER, P. R. C. KENT, D. JIANG, A. A. CHIALVO, J. McDONOUGH, K. L. SHUFORD und Y. GOGOTSI: *Understanding controls on interfacial wetting at epitaxial graphene: Experiment and theory*. *Phys Rev. B*, 85(3):035406, 2012.
- [316] WEHLING, T. O., K. S. NOVOSELOV, S. V. MOROZOV, E. E. VDOVIN, M. I. KATSNELSON, A. K. GEIM und A. I. LICHTENSTEIN: *Molecular doping of graphene*. *Nano Lett.*, 8(1):173–7, 2008.
- [317] SCHEDIN, F., A. K. GEIM, S. V. MOROZOV, E. W. HILL, P. BLAKE, M. I. KATSNELSON und K. S. NOVOSELOV: *Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene*. *Nat. Mater.*, 6(9):652–655, 2007.
- [318] FOWLER, J. D., M. J. ALLEN, V. C. TUNG, Y. YANG, R. B. KANER und B. H. WEILLER: *Practical chemical sensors from chemically derived graphene*. *ACS Nano*, 3(2):301–6, 2009.

- [319] SUNDARAM, R. S., C. GÓMEZ-NAVARRO, K. BALASUBRAMANIAN, M. BURGHARD und K. KERN: *Electrochemical Modification of Graphene*. Adv. Mater., 20(16):3050–3053, 2008.
- [320] ROBINSON, J. P., H. SCHOMERUS, L. OROSZLÁNY und V. I. FAL-KO: *Adsorbate-limited conductivity of graphene*. Phys. Rev. Lett., 101(19):196803, 2008.
- [321] LU, G., L. E. OCOLA und J. CHEN: *Reduced graphene oxide for room-temperature gas sensors*. Nanotechnology, 20(44):445502, 2009.
- [322] LU, G., L. E. OCOLA und J. CHEN: *Gas detection using low-temperature reduced graphene oxide sheets*. Appl. Phys. Lett., 94(8):083111, 2009.
- [323] WANG, Y. und B. BHUSHAN: *Boundary slip and nanobubble study in micro/nanofluidics using atomic force microscopy*. Soft Matter, 6(1):29, 2010.
- [324] MOHANTY, NIHAR und VIKAS BERRY: *Graphene-based single-bacterium resolution biodevice and DNA transistor: interfacing graphene derivatives with nanoscale and microscale biocomponents*. Nano Lett., 8(12):4469–76, 2008.
- [325] OHNO, Y., K. MAEHASHI, Y. YAMASHIRO und K. MATSUMOTO: *Electrolyte-gated graphene field-effect transistors for detecting pH and protein adsorption*. Nano Lett., 9(9):3318–22, 2009.
- [326] ANG, P. K., W. CHEN, A. T. S. WEE und K. P. LOH: *Solution-gated epitaxial graphene as pH sensor*. J. Am. Chem. Soc., 130(44):14392–3, 2008.
- [327] BOUKHVALOV, D. W. und M. I. KATSNELSON: *Enhancement of Chemical Activity in Corrugated Graphene*. J. Phys. Chem. C, 113(32):14176–14178, 2009.
- [328] KULKARNI, S., S. B. OGALE und K. P. VIJAYAMOHANAN: *Tuning the hydrophobic properties of silica particles by surface silanization using mixed self-assembled monolayers*. J. Colloid Interface Sci., 318(2):372–9, 2008.

- [329] FUKUMA, T., M. HIGGINS und S. JARVIS: *Direct Imaging of Lipid-Ion Network Formation under Physiological Conditions by Frequency Modulation Atomic Force Microscopy*. Phys. Rev. Lett., 98(10):106101, 2007.
- [330] HEMBACHER, S., F. J. GIESSIBL und J. MANNHART: *Force microscopy with light-atom probes*. Science, 305(5682):380–3, 2004.
- [331] REPP, J., G. MEYER, S. STOJKOVIĆ, A. GOURDON und C. JOACHIM: *Molecules on Insulating Films: Scanning-Tunneling Microscopy Imaging of Individual Molecular Orbitals*. Phys. Rev. Lett., 94(2):026803, 2005.
- [332] SUGIMOTO, Y., P. POU, M. ABE, P. JELINEK, R. PÉREZ, S. MORITA und O. CUSTANCE: *Chemical identification of individual surface atoms by atomic force microscopy*. Nature, 446(7131):64–7, 2007.
- [333] GROSS, L., F. MOHN, N. MOLL, P. LILJEROTH und G. MEYER: *The chemical structure of a molecule resolved by atomic force microscopy*. Science, 325(5944):1110–4, 2009.
- [334] LEI, S. B., C. WANG, S. X. YIN, H. N. WANG, F. XI, H. W. LIU, B. XU, L. J. WAN und C. L. BAI: *Surface Stabilized Porphyrin and Phthalocyanine Two-Dimensional Network Connected by Hydrogen Bonds*. J. Phys. Chem. B, 105(44):10838–10841, 2001.
- [335] WHITESIDES, G., J. MATHIAS und C. SETO: *Molecular self-assembly and nanochemistry: a chemical strategy for the synthesis of nanostructures*. Science, 254(5036):1312–1319, 1991.
- [336] DISKIN-POSNER, Y., R. KRISHNA KUMAR und I. GOLDBERG: *Solid-state supramolecular chemistry of porphyrins. Stacked and layered heterogeneous aggregation modes of tetraarylporphyrins with crown ethers*. New J. Chem., 23(8):885–890, 1999.
- [337] DISKIN-POSNER, Y. und I. GOLDBERG: *From porphyrin sponges to porphyrin sieves: a unique crystalline lattice of aquazinc tetra(4-carboxyphenyl)porphyrin with nanosized channels*. Chem. Commun., (19):1961–1962, 1999.

- [338] ABRAHAMS, B. F., B. F. HOSKINS, D. M. MICHAIL und R. ROBSON: *Assembly of porphyrin building blocks into network structures with large channels*. *Nature*, 369(6483):727–729, 1994.
- [339] KRISHNA KUMAR, R., S. BALASUBRAMANIAN und I. GOLDBERG: *Supramolecular Multiporphyrin Architecture. Coordination Polymers and Open Networks in Crystals of Tetrakis(4-cyanophenyl)- and Tetrakis(4-nitrophenyl)metalloporphyrin*. *Inorg. Chem.*, 37(3):541–552, 1998.
- [340] KUNITAKE, M., N. BATINA und K. ITAYA: *Self-Organized Porphyrin Array on Iodine-Modified Au(111) in Electrolyte Solutions: In Situ Scanning Tunneling Microscopy Study*. *Langmuir*, 11(7):2337–2340, 1995.
- [341] GLATZEL, T., L. ZIMMERLI, S. KAWAI, E. MEYER, L. FENDT und F. DIEDERICH: *Oriented growth of porphyrin-based molecular wires on ionic crystals analysed by nc-AFM*. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2:34–9, 2011.
- [342] STEPHENSON, T., Z. LI, B. OLSEN und D. MITLIN: *Lithium ion battery applications of molybdenum disulfide (MoS₂) nanocomposites*. *Energy Environ. Sci.*, 7(1):209–231, 2014.

Publikationsliste:

- (1) Schneiderbauer, M.; Wastl, D. S.; Giessibl, F. J. qPlus Magnetic Force Microscopy in Frequency-Modulation Mode with Millihertz Resolution. *Beilstein J. Nanotechnol.* **3**, 174–178, 2012.
- (2) Wastl, D. S.; Weymouth, A. J.; Giessibl, F. J. Optimizing Atomic Resolution of Force Microscopy in Ambient Conditions. *Phys. Rev. B* **87**, 245415, 2013.
- (3) Wastl, D. S.; Speck, F.; Wutscher, E.; Ostler, M.; Seyller, T.; Giessibl, F. J. Observation of 4 nm Pitch Stripe Domains Formed by Exposing Graphene to Ambient Air. *ACS Nano* **7**, 10032–10037, 2013.
- (4) Wastl, D. S.; Weymouth, A. J.; Giessibl, F. J. Atomically Resolved Graphitic Surfaces in Air by Atomic Force Microscopy. *ACS Nano* **8**, 5233–5239, 2014.
- (5) Hahnel, S.; Wastl, D. S.; Schneider-Feyrer, S.; Giessibl, F. J.; Brambilla, E.; Cazzaniga, G.; Ionescu, A. Streptococcus Mutans Biofilm Formation and Release of Fluoride from Experimental Resin-Based Composites Depending on Surface Treatment and S-PRG Filler Particle Fraction. *J. Adhes. Dent.* **16**, 313–321, 2014.
- (6) Ionescu, A.; Brambilla, E.; Wastl, D. S.; Giessibl, F. J.; Cazzaniga, G.; Schneider-Feyrer, S.; Hahnel, S. Influence of Matrix and Filler Fraction on Biofilm Formation on the Surface of Experimental Resin-Based Composites. *J. Mater Sci Mater Med* **26**, 5372, 2015.
- (7) Wurster, E.-C.; Liebl, R.; Michaelis, S.; Robelek, R.; Wastl, D. S.; Giessibl, F. J.; Goepferich, A.; Breunig, M. Oligolayer Coated Nanoparticles: Impact of the Surface Topography at the Nano-Bio Interface. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 7891–7900, 2015.

-
- (8) Wastl, D. S.; Judmann, M.; Weymouth, A. J.; Giessibl, F. J. Atomic Resolution of Calcium and Oxygen Sublattices of Calcite in Ambient Conditions by Atomic Force Microscopy Using qPlus Sensors with Sapphire Tips. *ACS Nano* **9**, 3858-3865, 2015.

Danksagung

ICH DANKE

- Herrn Prof. Dr. Franz J. Gießibl für die Möglichkeit in seiner Gruppe arbeiten und von seiner Erfahrung profitieren zu können.
- Herrn Prof. Dr. Dominique Bouguard für das Erstellen des Zweitgutachtens.
- Dr. Alfred J. Weymouth, Dr. Florian Pielmeier und Ferdinand Huber für die Beantwortung zahlreicher Fragen, sowie Vorschlägen und Diskussionen zur Problemlösung.
- Prof. Dr. Thomas Seyller, Dr. Florian Speck, Dr. Markus Ostler für die Zurverfügungstellung der Graphenproben und die damit verbundenen fachlichen Diskussionen.
- meinen Master und Bachelor Studenten Tobias Rockinger, Michael Judmann und Dominik Kirpal, die ich ausgebildet habe und die mir im Labor assistierten für die fachlichen Diskussionen, gute Zusammenarbeit und die entstandene Freundschaft.
- Anja Merkel für ihren fachlichen Rat bei neuen Ideen zum Mikroskop Umbau und Design.
- der gesamten Arbeitsgruppe und dem Technikerteam der Universität Regensburg für Diskussionen und schnelle Fertigung benötigter Teile und Überarbeitung dieser.
- Meinen Eltern Josef und Waltraud, sowie meinem Bruder Christian und Freund Wolfram sowie meiner Tante Frederike Nikolai für ihre Unterstützung und die Motivation während der gesamten Studienzeit.
- Barbara Nikolai für den Zeitaufwand der Korrektur der Rechtschreibung und Grammatik.
- Meiner Freundin Daniela für die viele Zeit und Nerven, die Sie investiert hat, um diese Arbeit Korrektur zu lesen, neue Ideen zu bewerten und zu

diskutieren und der Liebe, die Sie mir auch in schwierigen Phasen entgegengebracht hat und mich dadurch sehr unterstützte.

Besonderen Dank möchte ich herausgestellt richten an

- meinen Eltern die dieses Studium erst ermöglichten und mich immer weiter zu Höchstleistungen antrieben.
- meiner Mutter, die während der langwierigen schweren Krankheit meines Vaters so viel Kraft, Liebe und Ausdauer bewies und alles zusammen hielt, mir nach dem Tode meines Vaters die Kraft und auch den Willen gab, um weiter zu machen.
- meinem Vater, der in der Zeit dieser Arbeit verstarb, mir jedoch immer Beiseite stand. Dessen Andenken und das gegebene Versprechen, mit größtem Ehrgeiz diese Arbeit mit der best möglichen Note abzuschließen, mich zur zeitintensiven Sammlung und Analyse dieser immensen Fülle an neuem Wissen und Daten brachte.