

**Untersuchungen mit Rasterkraftmikroskopie (AFM)  
an Oberflächen von amorphen und kristallinen  
Festkörpern**

**Dissertation**

zur

**Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)**

der

**Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät**

der

**Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn**

vorgelegt von

**Amir Hossein Ostadrahimi**

**aus Teheran**

**Bonn 2002**

Angefertigt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Erster Referent: Prof. Dr. Klaus Wandelt

Zweiter Referent: Prof. Dr. Karl Maier

Datum der Promotion: 18. Juni 2002

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Experiment</b>	<b>4</b>
2.1	Aufbau der Ultrahochvakuum-Apparatur	4
2.2	AFM/STM-Gerüst	7
2.3	Transfersystem und präparative Grundlagen	9
<b>3</b>	<b>Methodische Grundlagen</b>	<b>10</b>
3.1	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	10
3.1.1	AFM im „contact“-Modus	12
3.1.2	AFM im „non-contact“-Modus	14
3.1.3	Funktion der Messelektronik im „non-contact“-Modus	17
3.1.4	Theorien zu Kraftwechselwirkungen zwischen Spitze und Oberfläche	20
3.2	Rastertunnelmikroskopie (STM)	29
3.3	Rastertunnelspektroskopie (STS)	32
3.4	Röntgenstrahlendiffraktometrie (XRD)	33
<b>4</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse</b>	<b>34</b>
<b>4.1</b>	<b>Synthetisches Quarzglas (Lithosil)</b>	<b>34</b>
4.1.1	Theoretische Strukturmodelle und Eigenschaften von Quarzglas	36
4.1.2	Nanostrukturelle Eigenschaften	40
4.1.3	Strukturelle Ordnung im amorphen SiO <sub>2</sub>	42
4.1.4	Charakterisierung der atomaren Struktur	44
4.1.5	Struktursimulation und statistische Analysen	53
4.1.6	Zusammenfassung	60

<b>4.2</b>	<b>Tellurchlorid (TeCl)-Glas</b>	<b>61</b>
4.2.1	Nanostrukturen der in situ Bruchoberflächen	61
4.2.2	Oberflächenerosion	63
4.2.3	Atomare Oberflächenstruktur einer teilkristallinen Tellurchlorid-Probe	66
4.2.4	Zusammenfassung	69
<b>4.3</b>	<b>Kaliumchlorid (100)-Oberfläche</b>	<b>70</b>
4.3.1	Spaltstrukturen an Luft und im UHV	73
4.3.2	Charakterisierung der Verdampfungstopographien	79
4.3.3	Elastische und inelastische Deformation	89
4.3.4	Zusammenfassung	91
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>92</b>
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>95</b>

# 1 Einleitung

Die Material- und insbesondere die Oberflächenwissenschaften haben in der heutigen Welt eine eminente Position eingenommen. Viele Forschungstätigkeiten und Projekte haben sich in den letzten Jahrzehnten der Erforschung und Erschließung der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Materialien sowie deren gezielter Modifizierung gewidmet. Das Gebiet der Oberflächenforschung lässt sich von industriellen katalytischen Prozessen [1] bis zur Nanotechnologie vielfältig gliedern. Besonders in den letzten beiden Jahrzehnten hat es durch die Erfindung der Rastersondenmikroskopie (SPM) größte Impulse im Bereich der Oberflächenforschung gegeben. Sie ermöglicht die Abbildung von Nanostrukturen, eine lokale Modifikation und Manipulation von Oberflächen, z.B. durch kontrolliertes Wachstum dünner Schichten auf Oberflächen. Auch lassen sich einzelne Atome und Moleküle zu künstlichen, komplexen Musterstrukturen auf Oberflächen zusammenfügen. Das Spektrum der Materialklassen reicht in der Nanotechnologie von Halbleitern über metallische, magnetische Schichtsysteme bis hin zu molekularen Systemen, mit dem Ziel der Miniaturisierung und der Schaffung neuer Werkstoffe für hochdichte Datenspeicher oder effektive Katalysatoren [2, 3]. Die Bedeutung rastersondenmikroskopischer Methoden hat sich neben den konventionellen oberflächen-analytischen Techniken in zahlreichen Bereichen bestätigt. Es sind zudem noch viele spezielle Methoden entwickelt worden, die Untersuchungen an Festkörpern in unterschiedlichen Medien und Zuständen möglich machen. Hier sind u.a. zu nennen: der Einsatz bei tiefen Temperaturen [4], die Anwendung des Rastertunnelmikroskops (STM) in der Elektrochemie [5] sowie die Entwicklung der optischen Raster-Nahfeld-Mikroskopie SNOM (NSOM) [7]. Nicht zu vernachlässigen sind zuletzt ihre Anwendungen im Gebiet der Biophysik wie der Nachweis von DNA-Molekülen mittels Rasterkraftmikroskop (AFM) im Vakuum [6], „interfacing“ von Nervenzellen und Halbleiterchips oder direkte Messung der Bindungskräfte zwischen einzelnen Biomolekülen (Ligand-Rezeptor-Molekülen) mit dem AFM [8].

Amorphe Materialien wie Gläser oder Glaskeramiken sind heute aus unserem Leben nicht mehr wegzudenken. Sie gehören zu den ältesten von Menschen benutzten Materialien, deren Herstellung und Entwicklung bereits aus der Zeit um ca. 3000 v. Chr. im alten Ägypten stammt. Erst im 18. Jahrhundert legten Otto Schott und Ernst Abbe

durch ihre Untersuchung über die optischen und physikalischen Eigenschaften von Gläsern das Fundament für die moderne Glastechnologie.

In der Natur entsteht Glas bei Vulkanausbrüchen, Blitzeinschlag in Quarzsand oder beim Aufschlagen von Meteoriten auf die Erde. Der Glasübergang spielt sogar eine wichtige Rolle in den Überlebensstrategien von Tieren unter extremen Umweltbedingungen, wie bei der reversiblen Austrocknung von Insekten in der Wüste, oder bei der Vermeidung lebensbedrohlicher Eisbildung in Körperflüssigkeiten arktischer Lebewesen, die eine Unterkühlung bis unter  $-30^{\circ}\text{C}$  ermöglicht [9].

In der Industrie wird Glas technisch in großen Mengen aus Quarzsand und anderen Rohstoffen („Glassatz“) in unterschiedlich großen Schmelzgefäßen, in sogenannten „Wannöfen“ (600 t/d) oder „Hafenöfen“ verarbeitet und hergestellt. Die herausragende technologische Bedeutung dieses Materials äußert sich in einem breiten Anwendungsspektrum, wie z.B. in optischen Geräten, in Photovoltaik-Anlagen mit Solarzellen, in Teleskopspiegeln oder in der Kommunikationstechnik (Glasfasern) [10].

Die wissenschaftliche Bezeichnung des Glases als ein anorganischer Festkörper mit amorpher, d.h. ungeordneter Struktur umfasst auch die Gruppen der Polymere, Glaskeramiken und metallischer Gläser.

Amorphe und kristalline Festkörper unterscheiden sich neben vielen physikalischen und chemischen Eigenschaften vor allem in ihren strukturellen Eigenschaften. Die enorme Vielfalt der Literatur über Glas verschiedener Kompositionen beschäftigt sich fast ausnahmslos mit deren Volumen-Eigenschaften und wenig mit den atomaren Struktureigenschaften der Glasoberflächen.

Es besteht nun das Problem, dass die etablierten Strukturbestimmungsmethoden für periodische Systeme auf amorphe Materialien nicht anwendbar sind, oder sehr limitierte Informationen liefern. Man ist aufgrund der Problematik der kristallographischen Strukturbestimmung gezwungen, in den Röntgenuntersuchungen über eine Vielfalt von Indices und Ergebnissen indirekte Belege für die wahrscheinlichste Struktur des Glases zu suchen [11]. Die spektroskopischen Methoden wie NMR, UV-VIS, IR können Einblicke in die atomare Wechselwirkung und in die Koordinationsverhältnisse der Ionen im Volumen ermöglichen. Die elektronenmikroskopischen Methoden wie SEM und TEM liefern dagegen Kenntnisse über Struktureigenschaftsbeziehungen auf Nanometerskala, die durch Struktureinheiten des Glases bedingt sind.

In jüngster Zeit haben die Rastersondenmethoden zur Abbildung und Analyse atomarer Anordnungen an Glas-Oberflächen Erfolge gezeigt. Gerade AFM hat sich bei der Erforschung der amorphen Oberflächenstrukturen als eine grundlegende und effektive Methode erwiesen. So ist es das zentrale Ziel der im Rahmen eines Sonderforschungsbereichs durchgeführten Untersuchungen, durch atomare Strukturauflösung weitgehende Erkenntnisse über anorganische Festkörper ohne Translationssymmetrie zu gewinnen.

Die folgende Dissertationsarbeit befasst sich zunächst mit den strukturellen Eigenschaften eines industriellen Glases der Firma Schott (Kap. 4.1). Die Oberflächenstruktur des Kieselglases (Quarz) wird dabei mit atomarer Auflösung abgebildet und qualitativ und quantitativ über radiale Verteilungsfunktionen der Atomabstände charakterisiert. Die erhaltenen Bilder werden mit theoretischen Modellen und simulierten Oberflächenstrukturen verglichen und im Lichte von Spitze-Probe-Wechselwirkungen interpretiert.

Als weiteres amorphes Material wurden in situ Bruchflächen von Tellurchlorid-Gläsern untersucht. Die Ergebnisse werden bezüglich der auf Nanometer-Skala beobachteten Oberflächenerosion sowie auf der atomaren Skala abgebildeten Struktur diskutiert (Kap. 4.2).

Abschließend werden an Luft und in situ erzeugte Spaltstrukturen von Kaliumchlorid (100) und ihre strukturelle Entwicklung nach Tempern in beiden Mess-Modi des AFM bezüglich ihrer Verdampfungstopographien charakterisiert (Kap. 4.3).

Am amorphen  $\text{SiO}_2$  und  $\text{TeCl}$  sowie kristallinen  $\text{KCl}$  sind des weiteren systematische Untersuchungen mit unterschiedlichen Auflagekräften durchgeführt worden. Es werden hierzu die auf der Kaliumchlorid (100)-Oberfläche beobachteten elastischen und inelastischen Deformationen erläutert, wobei die untersuchten Oberflächen atomar aufgelöst werden konnten.

## 2 Experiment

Zur Gewährleistung der Untersuchung und Analyse sauberer, verunreinigungsfreier Materialoberflächen im Ultrahochvakuum (UHV) gelten einige technische Voraussetzungen, wozu die Konstruktion einer UHV-Apparatur mit einem entsprechenden Pumpensystem sowie die zur Präparation und Messung erforderlichen Methoden gehören. In dem folgenden Abschnitt wird der Aufbau einer im Rahmen eines SFB-Projektes neu konstruierten Ultrahochvakuumkammer inklusive Transfersystem erläutert.

### 2.1 Aufbau der Ultrahochvakuum-Apparatur

Die UHV-Apparatur besteht im wesentlichen aus drei Segmenten: AFM/STM Kammer, Hauptkammer sowie Bruch- und Schleusenkammer (Abb. 2.1 und 2.2). Mit der kommerziell erhältlichen UHV AFM/STM-Kammer (Fa. Omicron) läßt sich eine Vielzahl von rastersondenmikroskopischen Methoden anwenden. Hierzu zählen AFM im „contact“- und „non-contact“-Modus, FFM, STM sowie STS. Das Funktionsprinzip und die theoretischen Gesichtspunkte dieser Messmethoden werden in den Kapiteln 3.1-3.3 näher beschrieben. Das zwischen der Messkammer und Hauptkammer eingebaute Schiebeventil schützt die AFM/STM Kammer samt der im Karussell befindlichen Proben vor Verunreinigungen bzw. Adsorbatgasen, die bei der Präparation wie z.B. Temperprozessen freigesetzt werden. In der Hauptkammer können analytische Messungen durch AES (Augerelektronenspektroskopie) und QMS (Quadrupolmassenspektrometrie) sowie Präparationen der zu untersuchenden Proben wie Temperexperimente und Sputtern durchgeführt werden.



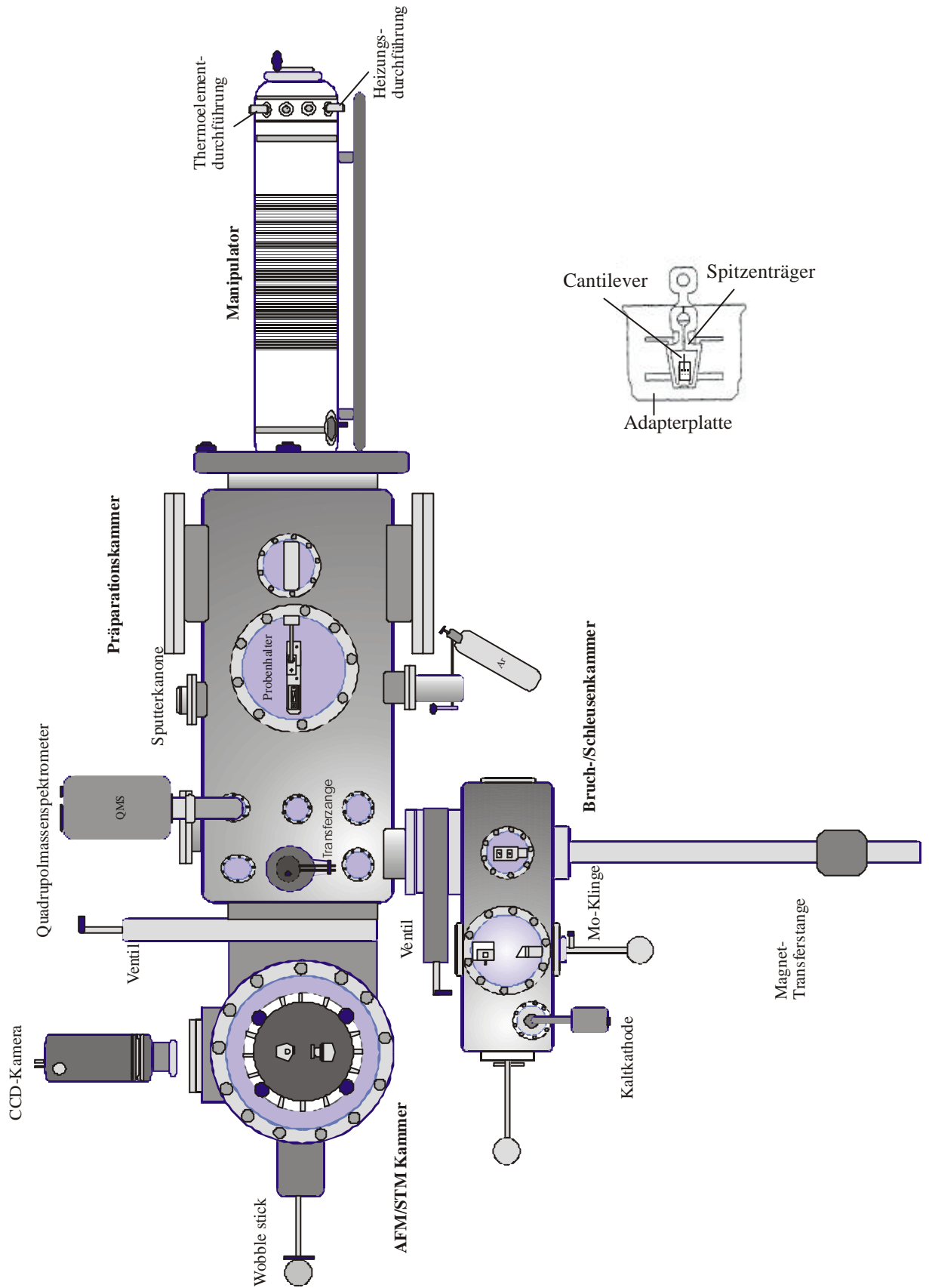


Abb. 2.1: Schematischer Aufbau der neuen UHV-Apparatur. Rechts oben: Skizze einer Spitzenragerplatte mit einem Cantilever in der Aufnahme.

Der neue UHV-Manipulator mit der Option einer Probenheizung und -kühlung bietet einen sicheren Transport von Proben und Sensoren sowie eine präzise Probenpositionierung innerhalb des Kammer-Systems. Durch seine Primär- und Sekundär-Bewegung (lineare Führung und Rotation um zwei Achsen) erleichtert er die Präparations- und Analysemöglichkeiten. Das UHV-System wird zuletzt durch eine Nebenkammer (Bruch- und Schleusenkammer) ergänzt. Mittels einer Bruch-Vorrichtung können hier Proben zur Erzeugung frischer und sauberer Oberflächen mit einer Klinge aus Molybdän gespalten bzw. gebrochen werden. Dabei wird eine Probe, die zwischen zwei Klemmen auf einer Probenplatte befestigt ist und vorher angeritzt wurde, in einen Probenträgersitz gegenüber der Klinge eingesetzt und durch einen kontrollierten Anstoß gespalten. Es ist zu ergänzen, dass ein präziser Spaltvorgang am Kristall, selbst mit einem langsamen und kontrollierten Aufsetzen der Klinge aufgrund der endlichen Breite der Schneide häufig nicht gewährleistet ist. Als zusätzliche Option bietet die Bruch- und Schleusenkammer die Möglichkeit zum Ein- und Ausschleusen von Proben und Sensoren (Cantilever, STM-Spitzen). Dazu trennt man mittels zweier Ventile (Schiebeventil und Bypass-Ventil) die Verbindung zur Hauptkammer und kann dann die Nebenkammer mit Stickstoff belüften. Dadurch bleibt der Rest der UHV-Apparatur abgeschlossen und das Vakuum wird weiter über eine Ionengetterpumpe aufrechterhalten. Zur Erzeugung des Ultrahochvakuums ist die Apparatur mit einem gut gebauten Pumpensystem ausgestattet, das aus einer Ionengetterpumpe, Titansublimationspumpe und Turbomolekularpumpe besteht. Letztere ist mit einer Drehschieberpumpe verbunden. Zur Reduktion der von der Turbomolekularpumpe ausgehenden mechanischen Schwingungen liegt zusätzlich noch ein Dämpfungsbalg zwischen der Hauptkammer und der Turbopumpe. Zur Druckmessung in der UHV-Apparatur sind ein Pirani-Manometer für das Vorvakuum sowie ein Ionisationsmanometer und eine Kaltkathode an Haupt- und Nebenkammer installiert. Der Basisdruck der Apparatur beträgt  $8 \times 10^{-10}$  mbar.

Es ist darüber hinaus ein neuer Probenhalter (Fa. VG) angeschafft worden, der allerdings im Bau so modifiziert worden ist, dass eine direkte Elektronenstrahlheizung der Probenträgerplatte möglich wird.

Zur Temperaturmessung sind am Probenhalter zwei Thermoelemente (Cr/NiCr) seitlich des Probenträgers festgeschraubt. Ein dazu gehöriges Netzgerät mit einem integrierten Temperaturregler (Eurotherm) dient der Energieversorgung der Probenheizung, was zusätzlich für eine zuverlässige Temperaturmessung und -regelung sorgt.

Dies ist z.B. für definierte Temperexperimente oder zur thermischen Desorptionsspektroskopie (TDS) notwendig.

Zum Sputtern der Probenoberflächen mit Argon sind ein Dosierventil und ein Spannungsnetzgerät vorgesehen, wodurch verschiedene Ionendosen und -energien zum Abtragen bzw. Reinigen der Oberfläche eingestellt werden können.

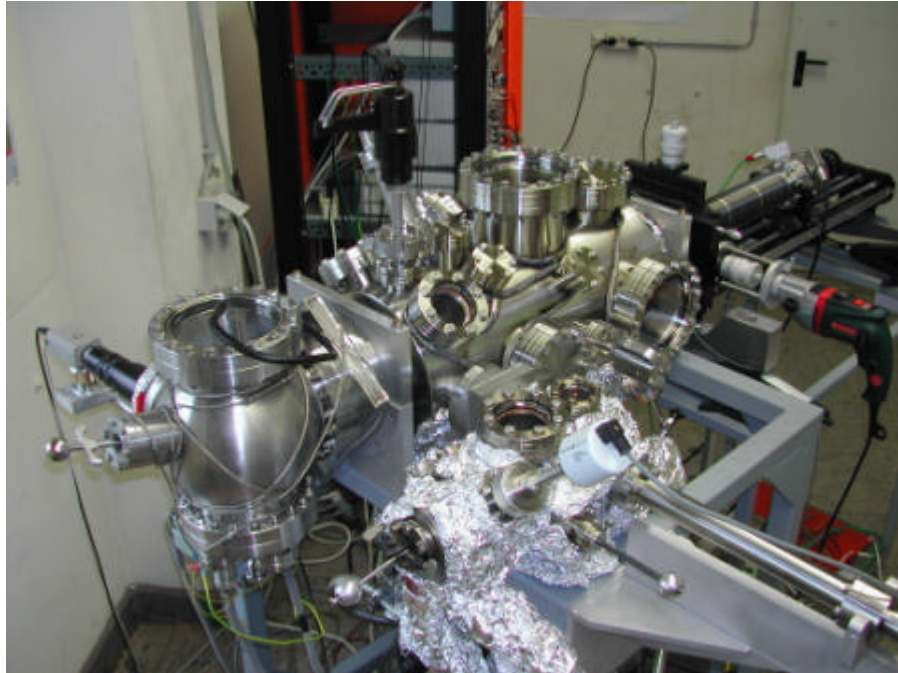


Abb. 2.2: Bild der neuen UHV-Apparatur.

## 2.2 AFM/STM-Gerüst

Die AFM/STM Kammer ist so konstruiert, dass man nahezu störungsfrei die verschiedenen Methoden der SPM-Techniken auf unterschiedliche Proben anwenden kann. Zur Dämpfung der mechanischen Schwingungen wird das AFM-Gerüst zur Vorbereitung der Messung in ihre Federung nach unten herabgelassen. Die an der AFM/STM-Bühnenseite befindlichen Kupfer-Platten ragen dabei in das Magnetfeld der senkrecht darunter sitzenden Permanentmagneten hinein (Abb. 2.3). Trifft eine äußere mechanische Störung auf die Messkammer, wird nach der Lenz'schen Regel in den Platten ein Wirbelstrom induziert, der für eine zusätzliche Dämpfung der me-

mechanischen Schwingungen sorgt. Die jedoch zeitlich bedingten thermischen und elektrischen Störungen sowie örtlicher akustischer Lärm können bei dieser Konstruktion nicht ausgeschlossen werden, die die rastersondenmikroskopischen Messungen entscheidend begleiten.

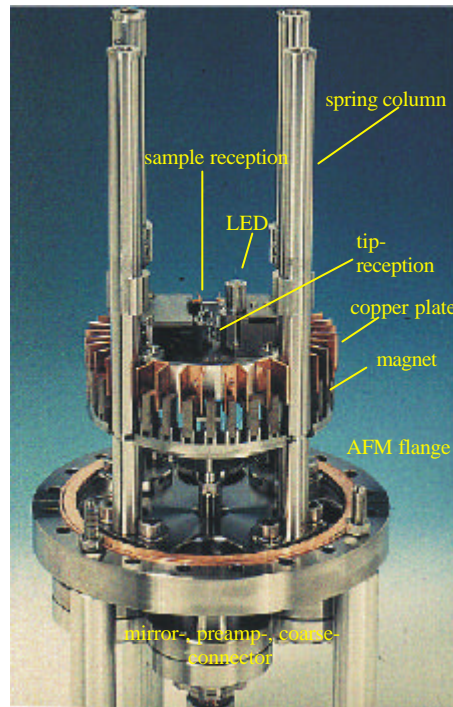


Abb. 2.3: Bild der AFM/STM-Bühne mit Innenansicht (Fa. Omicron).

Die AFM/STM-Bühne besteht grob aus zwei Gehäuse-Einheiten, von denen eine die Probenaufnahme mit piezoelektrischer Keramik zur Rotation und Bewegung in x-, y- und z-Richtung enthält. Die Probenaufnahme kann manuell oder automatisch durch Anlegen einer Sägezahn-Spannung (saw tooth voltage) betrieben und gesteuert werden. Die andere Einheit beinhaltet das optische Detektionssystem (Abb. 3.1). Ausgehend von der Lichtquelle LED (light emitting diode) trifft ein Infrarotlicht-Strahl mit einer Wellenlänge von 820 nm über einen Spiegel 1 auf die Rückseite des Cantilevers (Hebelarm mit der Rasterspitze am vorderen Ende), der nach der Einstellung der maximalen Intensität von dort über einen zweiten Spiegel 2 auf das Zentrum (Nullstellung) des Detektors PSD (position sensitive detector) reflektiert bzw. gelenkt wird. Nähere Erläuterung dazu findet man im Kapitel 3.1.1.

### 2.3 Transfersystem und präparative Grundlagen

Ein zentraler Vorteil der neuen UHV-Apparatur ist das flexible Transfersystem zwischen den drei Kammersegmenten. Mittels einer durch einen Magnetring verschiebbaren Transferstange (Rotationsschubstange) kann der Transport von Proben bzw. Spitzen aus der Bruch- und Schleusenkammer in die Präparationskammer erfolgen (Abb. 2.1). In der Hauptkammer ergreift man dann mit einer mechanischen Transferzange die transportierte Probe bzw. Spitze aus einem ebenfalls neu konzipierten Probenhalter der Magnet-Transferstange und setzt sie nach dem sicheren Entfernen der Schubstange in den mittlerweile motorisch vorgefahrenen UHV-Manipulator ein. Nach dem Sichern der Transferzange kann der Manipulator zur Präparation bzw. Analyse in die entsprechende Position der Hauptkammer zurückgefahren werden. Oder er wird zur AFM/STM Kammer weiter vorgefahren, von wo aus man mit Hilfe eines Wobblesticks die Probe bzw. Spitze zur Lagerung ins Karussell einsetzen kann, bzw. sie zur Vorbereitung der Messung in die dazugehörigen Aufnahmen des AFM/STM Gerüsts umlagert. Der Rücktransport in die gewünschten Kammerteile erfolgt wiederum auf dem gleichen Weg über die Transferzange und die zwei Manipulatoren.

Das Karussell, das insgesamt acht Plätze besitzt, dient zur Lagerung von Proben und Spitzen. Eine Probe kann entweder mit einem speziellen Silberleitkleber auf eine genormte Standard-Probenplatte geklebt und nach dem Trocknen ins UHV transportiert werden, oder man kann sie auch auf eine modifizierte Trägerplatte, die mehrere Löcher zur direkten Heizung enthält, zwischen Klemmen festschrauben und zum Transport bzw. Spalten in die UHV-Kammer einführen. Zum Transport von Cantilevern und STM-Spitzen gibt es die sogenannten Adapterplatten (Abb. 2.1). Die Sensoren befinden sich selbst auf einem speziellen Träger, der wiederum in die Adapterplatte eingesetzt wird. Die Präparation der kommerziell erhältlichen Cantilever erfolgt durch einen relativen Positionsvergleich mit einem funktionsfähigen Referenz-Cantilever. Die STM-Spitzen werden aus Wolfram durch elektrochemisches Ätzen hergestellt.

## 3 Methodische Grundlagen

Im folgenden Kapitel werden die theoretischen Aspekte der Rastersondenmethoden sowie der Beugungsmethode XRD, die zur Untersuchung von Gläsern angewandt wurde, erläutert.

### 3.1 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Das Rasterkraftmikroskop wurde im Jahr 1986 von G. Binnig et al. entwickelt, wodurch sich erstmals die Oberflächenstrukturen von Isolatoren atomar auflösen ließen [12]. Zusätzlich wurden neue Erkenntnisse über die Reibungswchselwirkungen verschiedener Materialoberflächen in atomarer Dimension gewonnen. Die atomare Kraftmikroskopie (AFM), häufig auch als Rasterkraftmikroskopie (SFM) bezeichnet, wird als eine Methode der Rastersondenmikroskopie auch zur vielfältigen Untersuchung der strukturellen und elastischen Eigenschaften von Halbleitern und Metallen angewandt.

Das Rasterkraftmikroskop besteht im Prinzip aus einem Cantilever (Hebelarm) mit einer integrierten scharfen Spitze aus Silizium oder Siliziumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) sowie einem optischen Detektionssystem, welches die infolge der Kraftwechselwirkung auftretenden Auslenkungen des Cantilevers misst. Die zur Untersuchung der Gläser und Alkalihalogenid-Einkristalle angewandten Cantilever (Fa. Nanosensors) bestehen aus Silizium mit einer integrierten Si-Spitze mit  $\langle 100 \rangle$  Orientierung. Die pyramidal geformten Spitzen haben einen konischen Winkel von  $20\text{-}25^\circ$  und einen Spitzenradius von etwa 10 nm. Die Resonanzfrequenz der „contact“-Cantilever beträgt zwischen 10-15 kHz. Bei den „non-contact“-Cantilevern unterscheidet man zwischen den niedrigfrequenten (120-160 kHz) und hochfrequenten (230-290 kHz) Sensoren. Die Resonanzfrequenz  $f$  und die Federkonstante  $c$  eines Cantilevers gehören im AFM neben einer idealen Beschaffenheit der Spitze (scharfe Spitze mit einem kleinen Krümmungsradius und einem kleinen Öffnungswinkel) zu den wichtigen technischen Parametern, die wie folgt definiert sind:

$$c = E \cdot t^3 \frac{w}{4L^3}$$

„Contact“-Cantilever: 0,1-0,3 N/m

„Non-contact“-Cantilever: 20-40 N/m

$$f = 0,162 \sqrt{\frac{E}{\rho}} \cdot \frac{t}{L^2}$$

E: Elastizitätsmodul, w: Breite, L: Länge, t: Dicke des Cantilevers,

$\rho$ : Dichte des Materials (Si)

Zur Detektion der Kräfte bzw. Reduktion der Empfindlichkeit gegenüber den mechanischen Schwingungen muss der Sensor möglichst eine geringe Federkonstante bzw. eine hohe Resonanzfrequenz besitzen.

In jüngster Zeit finden im „non-contact“-Modus auch Carbon-Nanotubes Anwendung. Ihr Vorteil liegt neben der Erfüllung der obigen Anforderungen der konventionellen „non-contact“-Spitzen in der geringen Amplitude thermischer Vibration (0.01 nm) und der lateralen Federkonstante (38 N/m), was die Erzielung atomarer Auflösung begünstigt [13].

Zur atomaren Abbildung der Oberflächenstrukturen sind einige technische Voraussetzungen notwendig. Dazu gehören eine möglichst geringe thermische Drift der Piezoelemente und des ganzen Mikroskops, eine stabile atomare Konfiguration am Spitzenapex und ein geringes thermisches Rauschen. Des Weiteren ist noch zu berücksichtigen, dass der Cantilever als Sensor mit seiner Spitzenform-Anisotropie verschiedene Bild-Artefakte auf Mikro- und atomarer Skala erzeugen kann.

Die Spitzen sind in der Regel an der Oberfläche oxidiert, was sie somit härter macht [14]. Außerdem können Oberflächenmodifikationen wie Deformation und chemische Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe sowie Entfernung von schwach gebundenen und defekten Schichten durch die entstehenden Lateral- und Vertikalkräfte verursacht werden (Kap. 3.1.4). Diese Schwierigkeit lässt sich meistens durch die Anwendung des dynamischen AFM-Modus umgehen (Kap.3.1.2).

Man unterscheidet zwischen AFM im „contact“-Modus und „non-contact“-Modus, auf die in den folgenden Kapiteln näher eingegangen wird. Der Vollständigkeit halber ist noch der „tapping“-Modus zu nennen, welcher bei dem vorliegenden Mikroskop nicht verfügbar ist. Hierbei kommt der mit seiner Resonanzfrequenz schwingende Cantilever (300-400 kHz) zum kurzzeitigen Kontakt mit der Oberfläche, was neben einer Amplitudenreduktion eine Lateralkraftminimierung zur Folge hat. Diese führt zu einer stark verminderten inelastischen Oberflächenmodifikation [15].

### 3.1.1 AFM im „contact“-Modus

Das Rasterkraftmikroskop misst im „contact“-Modus die interatomaren Wechselwirkungskräfte wie vertikale und laterale (Reibungs-) Kräfte, die zwischen einer Probenoberfläche und einer am Ende des Cantilevers integrierten Spitze wirken. Der Sensor befindet sich bei der Messung meistens im repulsiven Kontakt zur Oberfläche.

Im Experiment wird die vertikale  $z$ -Position der Probe mittels piezoelektrischer Elemente durch eine Rückkopplungsschleife geregelt, sodass die Auslenkung des Cantilevers und damit die zwischen Spitze und Probe wirkende vertikale Kraft an allen Punkten der Oberfläche annähernd konstant bleibt. Die vertikale Position der Probe kann in Wirklichkeit über die Regelungselektronik nicht ganz perfekt gesteuert werden, und die eingestellte vertikale Auflagekraft bleibt somit nicht durchgehend konstant. Daher kommt es zu nicht ausgeregelten Kraftabweichungen, die zu beobachteten Kontrasten in den Kraftbildern ( $FN$ -Normalkraft und  $FL$ -Lateralkraft) führen. Rastert man nun die Probenoberfläche in der  $x$ - $y$ -Ebene ab und zeichnet dabei die aktuelle  $z$ -Position der Probe auf, so erhält man ein dreidimensionales Bild der Oberfläche mit idealerweise Nanometer-Präzision, weshalb dieser Modus analog dem „constant current“-Modus der STM (Kap. 3.2) auch „Konstantkraft“-Modus genannt wird.



Mit Hilfe des Hookschen Gesetzes kann dann über die Federkonstante  $c$  die Umrechnung der Auslenkungen des Cantilevers in Kräfte vorgenommen werden.

$$F = c \cdot \Delta z$$

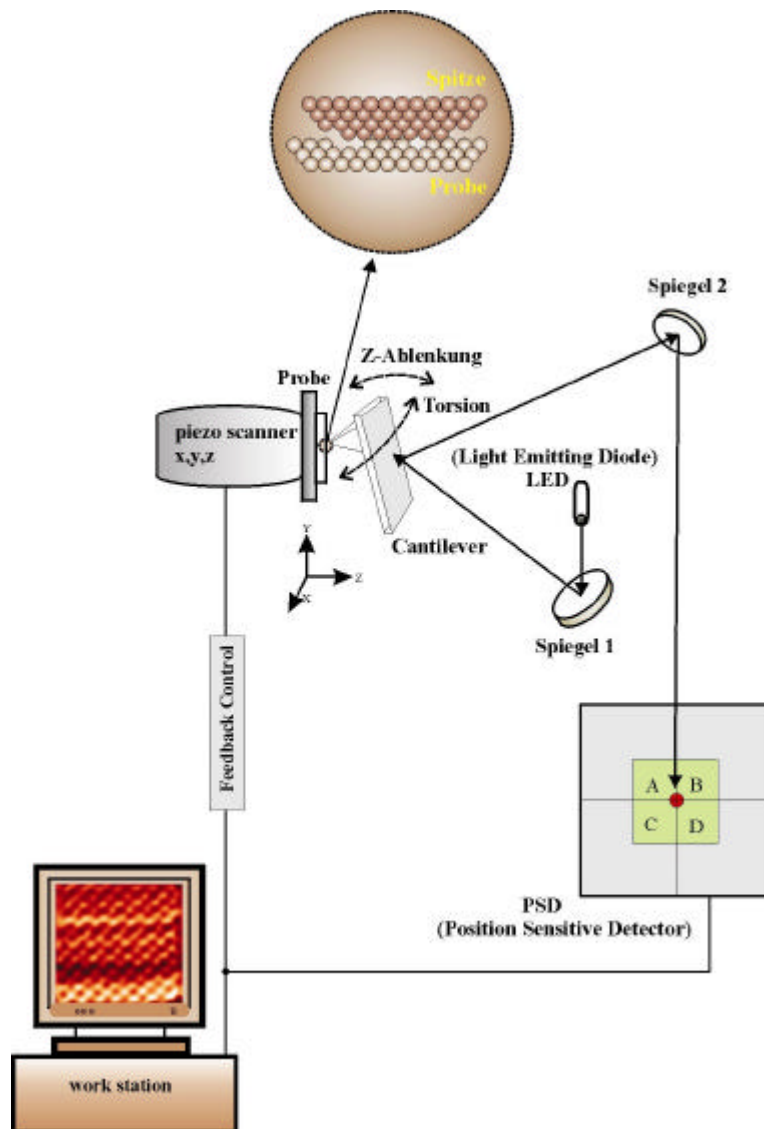


Abb. 3.1: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips von AFM im „contact“-Modus. Wird die Probe durch die Piezoelemente in der x-, y- und z-Richtung bewegt, so detektiert eine Photodiode (PSD) die Verbiegung und die Torsion des Cantilevers. Der IR-Lichtstrahl wird durch die unterschiedlichen Ablenkungen des Cantilevers über den Spiegel 2 in die entsprechenden Quadranten des Detektors reflektiert.

Mit dem in der Abbildung 3.1 dargestellten Detektionssystem können gleichzeitig die Verbiegung und die Torsion des Cantilevers bestimmt werden. Während die Probe relativ zum Cantilever in der x, y und z-Richtung bewegt wird (Koordinationssystem

in Abb. 3.1), wird die Ablenkung des LED-Strahls mittels der Vierquadrantenphotodiode (PSD) bestimmt. Die Differenz  $(A+B)-(C+D)$  misst dabei die Verbiegung und  $(A+C)-(B+D)$  die Torsion des Cantilevers, wobei A, B, C und D proportional zur Intensität des im entsprechenden Quadranten einfallenden Lichtes sind. Die Torsion des Cantilevers wird dabei durch die Lateralkräfte in  $x$ -Richtung ( $F_x$ ) verursacht, wohingegen die Verbiegung des Cantilevers bei korrigierten Probenoberflächen hauptsächlich durch Kräfte hervorgerufen wird, die senkrecht zur Probenoberfläche in  $z$ -Richtung ( $F_z$ ) wirken. Eine Verbiegung des Cantilevers durch die Lateralkräfte in  $y$ -Richtung ( $F_y$ ) ist aber ebenfalls möglich. Im Falle atomar flacher Oberflächen ist die Änderung von  $F_z$  nun so gering, dass die gemessene Verbiegung des Cantilevers nahezu ausschließlich durch  $F_y$  verursacht wird [7, 16, 15].

Beim Rastern einer Probenoberfläche können sich Kontaktfläche und Spitzenstruktur in Abhängigkeit von der Auflagekraft ändern. Das entstandene Bild ist dabei ein über die Kontaktfläche zwischen Spitze und Probe gemittelttes Bild (Kap. 3.1.4). Die Bilder werden häufig qualitativ besser, wenn man eine längere Zeit gescannt hat und sich der Kontakt stabilisiert hat. Da die Spitze nicht immer gleich gut oder stabil ist, und die Probe nicht überall gleich sauber oder flach ist, ist die Auflösung im Kontaktmodus daher meistens eine Frage der Geduld.

Mit dem beschriebenen AFM/STM-Mikroskop wird eine quadratische Fläche auf der Probenoberfläche abgerastert. Man erhält während der AFM-Messung im „contact“-Modus simultan vier unterschiedliche Bilder von der Oberfläche: Topographie-Bilder vom Hin- und Rückwärts-Scan und das jeweils dazu eingestellte Normalkraft ( $F_N$ )- sowie Reibungskraftbild ( $F_L$ ).

### 3.1.2 AFM im „non-contact“-Modus

Im „non-contact“-Modus, der bereits 1987 entwickelt wurde [17], werden langreichweitige Wechselwirkungskräfte wie van der Waals-, elektrostatische (auf ionischen Oberflächen) oder magnetische Kräfte zwischen der Probenoberfläche und der Spitze gemessen. Seit der Anwendung dieser Methode ist es erst im Jahr 1995 gelungen, die atomare Struktur von Isolatoren sowie Halbleitern abzubilden [41, 43]. Insbesondere

konnten neben der Translationssymmetrie der Oberfläche auch Punktdefekte identifiziert werden.

Der Cantilever wird zunächst über Piezo-Kristalle zur Oszillation angeregt. Dieser schwingt als harmonischer Oszillator mit seiner Resonanzfrequenz mit einer Schwingungsamplitude von etwa 10 nm in einem Abstand von ca. 10-100 nm über der Oberfläche, wobei die Oszillationsamplitude der Spitze konstant gehalten wird. Bei atomarer Auflösung der Oberfläche befindet sich die Spitze nicht im Kontakt mit der Oberfläche. Das vorderste Spitzenatom trägt wie bei STM zur Auflösung auf atomarer Skala bei, wobei in diesem Fall eine Verschiebung der Resonanzfrequenz gemessen wird.

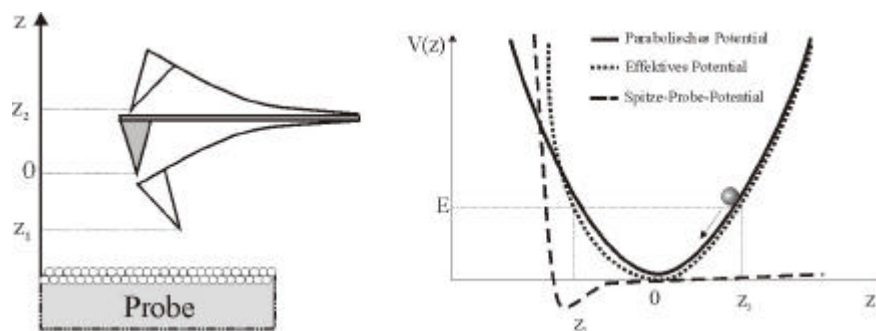


Abb. 3.2: Schema eines schwingenden Cantilevers (links) im „non-contact“-Modus mit Spitze-Probe-Wechselwirkungspotentialen (rechts) [18].

Der Grund der Resonanzfrequenzverschiebung lässt sich einfach durch die Abbildung 3.2 erklären. Ist der Cantilever von der Probenoberfläche weit entfernt, bewegt sich die Spitze im parabolischen Potential einer harmonischen Oszillation. Die Resonanzfrequenz ist hier durch die Eigenfrequenz  $f_0$  des Cantilevers gegeben, die unabhängig von der Oszillationsamplitude ist. Bewegt sich die Spitze dicht auf die Probe zu, ändert sich das Potential. Das resultierende „effektive“ Potential ist durch die Summe des parabolischen Potentials und des Spitze-Probe-Wechselwirkungspotentials gegeben. Infolge dieser Wechselwirkung wird das effektive Potential asymmetrisch, und die Schwingung, deren Resonanzfrequenz nun von der Amplitude  $A$  abhängig ist, wird anharmonisch [19].

Ein allgemeines Problem im „contact“-Modus ist die (unvermeidliche) endliche Kontaktfläche zwischen Spitze und Probe. Atomare Defektstrukturen können deshalb kaum abgebildet und untersucht werden, weil die Spitze zu deren Detektion nicht

scharf genug ist. Dieser Effekt kann jedoch im „dynamischen“ Modus („non-contact“-Modus) vermieden werden.

Die Wechselwirkungen mit der Oberfläche führen im „non-contact“-Modus zur Änderung der Frequenz, Amplitude und Phasenlage des Oszillators. Bei einer Annäherung an die Probenoberfläche verbleibt die Spitze aufgrund der verspürten attraktiven Van der Waals Wechselwirkung etwas länger am unteren Umkehrpunkt (Abb. 3.2). Dadurch erhöht sich die Periodendauer, was gleichbedeutend mit einer Erniedrigung der Resonanzfrequenz ist. Wird bei weiterer Annäherung die Wechselwirkung repulsiv, erhöht sich entsprechend die Cantileverfrequenz.

Die Frequenzverschiebung als Regelgröße wird durch den lokalen Kraftgradienten  $F'$  induziert, der von Abstand und Amplitude abhängig ist.

$$F' = \frac{\partial F}{\partial z}$$

$$c_{\text{eff}} = c - F'$$

Die Anwesenheit des Kraftgradienten resultiert in eine Modifikation der effektiven Federkonstante des Cantilevers,  $c$  ist dabei die Federkonstante des Cantilevers ohne die Spitze-Probe Wechselwirkung. Eine attraktive Kraftwechselwirkung mit  $F' > 0$  vermindert somit die effektive Federkonstante, eine repulsive Wechselwirkung verstärkt dagegen die effektive Federkonstante. Die Änderung der effektiven Federkonstante verursacht wiederum eine neue Resonanzfrequenz  $f$  gemäß

$$f = \left( \frac{c_{\text{eff}}}{m} \right)^{1/2} = \left[ \frac{c - F'}{m} \right]^{1/2} = \left( \frac{c}{m} \right)^{1/2} \cdot \left( 1 - \frac{F'}{c} \right)^{1/2}$$

$$f = f_0 \left( 1 - \frac{F'}{c} \right)^{1/2}$$

$m$ : effektive Masse

$f_0$ : Resonanzfrequenz des Cantilevers in Abwesenheit des Kraftgradienten

Ist  $F'$  relativ klein gegenüber  $c$ , dann gilt die Näherung:

$$f \approx f_0 \left( 1 - \frac{F'}{2c} \right)$$

$$df = f - f_0 \approx -\frac{F'}{2c}$$

Eine attraktive Kraftwechselwirkung mit  $F' > 0$  führt demnach zu einer Abnahme der Resonanzfrequenz ( $f < f_0$ ), wogegen eine repulsive Kraftwechselwirkung mit  $F' < 0$  zu einer Zunahme führt ( $f > f_0$ ) [7].

### 3.1.3 Funktion der Messelektronik im „non-contact“-Modus

Im Folgenden wird das elektronische Funktionsschema (Abb. 3.3) des „non-contact“-Modus näher erläutert.

Grundsätzlich haben alle Kräfte zwischen Spitze und Probe, die abstandsabhängig sind, einen Einfluss auf die Resonanzfrequenz des Cantilevers und damit auf die Frequenzverschiebung, die einen direkten Einfluss auf die Bilder ausübt. Im „non-contact“-Modus wird die Frequenzänderung der Cantileverschwingung vom FM-Detektor gemessen. Die Änderung der Frequenz (=Frequenzverschiebung  $df$ ) dient als abstandsabhängige Größe für die Distanzregelung  $z$ . Schwingt der Cantilever, so kann am FN-Kanal diese Sinusschwingung ausgelesen und gezählt werden (Abb. 3.3).



ste der Schwingung anzeigt. Solange der „Damping“-Wert positiv ist, handelt es sich um eine Verstärkung, wenn er negativ ist um eine Dämpfung (D), was keinen stabilen Arbeitszustand darstellt. Ist dieser Wert niedrig, kann schnell eine Anregung der „Resonanzfrequenzkatastrophe“ passieren, was eine erneute Optimierung bzw. Neueinstellung der Messparameter erforderlich macht. Manchmal kann es auch durch einen kurzen „snap in“ (Cantilever wird von der Probe angezogen) zu einem Zusammenbruch der Schwingung kommen, was man durch langsames Messen oder schnelleres Regeln beheben kann [20].

In einer „non-contact“ AFM-Messung erhält man insgesamt drei Signale als Bildinformation, die man simultan aufzeichnen kann: das  $z$ -Signal für Topographie, das  $D$ -Signal für Dämpfung und das Frequenzverschiebungsbild  $df$ .

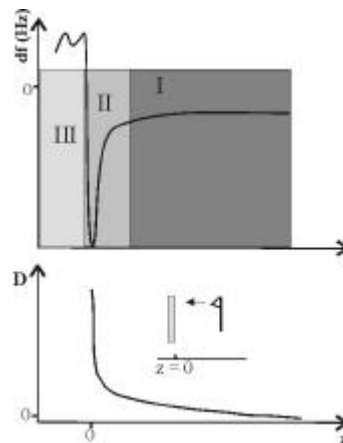


Abb. 3.4: Schematische Darstellung des Spitze-Probe-Verhaltens bezogen auf die Änderung von  $df$  und  $D$  durch eine Frequenz-Abstands-Kurve in Wechselbeziehung mit Dämpfung [21].

Misst man von einer Probe eine Frequenz-Abstands-Kurve in Korrelation mit Dämpfung, lässt sich experimentell Folgendes aus der Aufzeichnung schlussfolgern (Abb. 3.4): Stabile Abbildungsbedingungen (konstante Schwingungsamplitude) befinden sich häufig im Bereich I und II. Letzter Bereich ist für atomare Auflösung geeignet. Die Frequenzverschiebung nimmt im Bereich II aufgrund der langreichweitigen, attraktiven Kräfte ab, im Bereich III hingegen wegen der kurzreichweitigen, repulsiven Kräfte zu. Im Bereich III können u.a. irreversible Deformationen der Spitze und Probe vorkommen, da die Wahrscheinlichkeit eines „snap-in“ mit abnehmendem Abstand zunimmt. Es bleibt zu ergänzen, dass die Form der Frequenz-Abstand-Kurve insbesondere im Bereich II abhängig von der Art des Materials und den daraus resultierenden Wechselwirkungspotentialen stark variieren kann.

Das Dampingsignal nimmt durch den steigenden Energieverlust kontinuierlich mit abnehmendem Abstand zur Probe zu [21].

Zur Erzielung optimaler Auflösung müssen die Abbildungsparameter für die jeweilige Kombination aus Cantilever und Probe empirisch ermittelt werden. Allerdings gibt es auch Berechnungen von optimalen Parametersätzen (Kombination von Frequenzverschiebung  $df$ , Federkonstante  $c$ , Resonanzfrequenz  $f_o$ , Amplitude  $A_o$ ), die von Spitze-Probe-Potential abhängig sind. Diese Berechnungen ergeben, dass das Signal-Rausch-Verhältnis der Detektion bei harten Cantilevern und kurzer Amplitude zunimmt. Um ein atomares Bild zu bekommen, muss neben einer großen Frequenzverschiebung das vertikale Rauschen (Frequenz- und Amplitudenrauschen sowie mechanisches Rauschen) kleiner als die atomare Korrugation sein [22].

### 3.1.4 Theorien zu Kraftwechselwirkungen zwischen Spitze und Oberfläche

Um Einblick in die interatomaren Kräfte und Kräfte an Oberflächen allgemein zu gewinnen, wird in diesem Kapitel auf einige wesentlichen Aspekte der verschiedenen Wechselwirkungen zwischen der kristallinen Spitze und kristallinen sowie amorphen Oberflächen eingegangen.

Die Abbildung mit AFM beruht im Prinzip auf der Messung der attraktiven und repulsiven Kraftwechselwirkung zwischen Spitze und Probenoberfläche. Im „contact“-Modus werden hauptsächlich repulsive Kräfte und im „non-contact“-Modus attraktive Kräfte gemessen. Das Verhalten der Wechselwirkungskräfte als Funktion des Abstandes lässt sich somit in der Abbildung 3.5 veranschaulichen. Dabei wird die Gesamtwechselwirkung in guter Näherung durch das Lennard-Jones Potential beschrieben:

$$W(r) = -A/r^6 + B/r^{12}$$



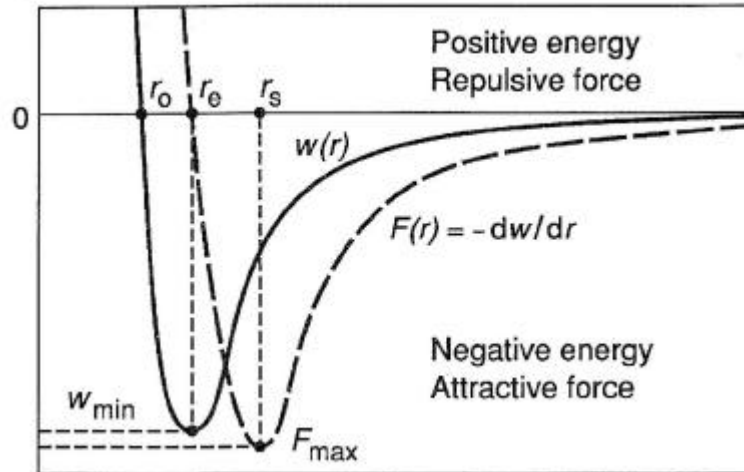


Abb. 3.5: Diagramm des Lennard-Jones Potentials und der daraus resultierenden Kraftwechselwirkung zwischen Spitzen- und Oberflächenatomen [24].

Beim ersten Term  $W(r)_{\text{attr.}} = -A/r^6$  handelt es sich um das attraktive Van der Waals Potential zwischen zwei sich annähernden Atomen mit einer unsymmetrischen Ladungsverteilung der Elektronenhüllen. Aus Überlappung der Elektronenhüllen resultiert ein repulsives Wechselwirkungspotential. Dafür fand man empirisch das Potential  $W(r)_{\text{rep.}} = B / r^{12}$ .

Die Kombination der beiden Potentiale ergibt das Lennard-Jones Potential (durchgezogene Kurve in Abb. 3.5). Beim Gleichgewichtsabstand  $r_e$  erreicht die Energie  $w(r)$  ein Minimum. Die Konstanten A und B sind für die beteiligten Atome charakteristisch. Überträgt man dieses Modell nun auf die Kraftwechselwirkung zwischen einem Spitzenatom und dem Oberflächenatom, erhält man für die Abhängigkeit der Kraft F vom Abstand r die gestrichelte Kurve. Dabei ist  $r_s$  der Abstand, in dem die Adhäsionskraft den maximalen Wert  $F_{\text{max}}$  erreicht [23, 24].

Bei der Verwendung eines neuen Cantilevers wird gewöhnlich vor einer Messung eine Normalkraftkalibration vorgenommen. Dies wird bei bekannter Federkonstante anhand der Messung einer Kraft-Distanz-Kurve durchgeführt (Abb. 3.6). Mit der Aufzeichnung der Kraft-Distanz-Kurve wird es möglich, das Verhalten der Wechselwirkungskräfte zwischen der Spitze und der Oberfläche unter verschiedenen Einflüssen, wie z.B. durch die Anwesenheit einer Kontaminationsschicht aus Wasser und dadurch bedingte Kapillarkräfte, zu untersuchen. Diese haben eine verbreiterte Hysterese zur Konsequenz, welche eine quantitative Analyse der Spitze-Probe Wechselwirkung erschwert. Aus den Kraftkurven lassen sich weiterhin noch maximale attraktive Kraft und lokale Adhäsionskraft zwischen Spitze und Probe bestimmen.

Die Spitze nähert sich zunächst der Oberfläche an (1). An einem definierten Punkt („jump-to-contact“) führt die attraktive Kraftwechselwirkung zur Auslenkung des Cantilevers aus seiner Gleichgewichtsposition, bis die Spitze dann mit der Oberfläche im Kontakt steht (2). Der „jump-to-contact“ Punkt gibt Informationen über die attraktiven Kräfte zwischen Spitze und Probe. Der attraktive Kraftgradient überschreitet hier die Federkonstante des Cantilevers. Bei der weiteren Annäherung der Probe zur Spitze wirken dann die repulsiven Kräfte, die den Cantilever weiter, diesmal entgegengesetzt zur Oberfläche, verbiegen (3). Nach dem Erreichen der maximalen Kraft wird die Probe von der Spitze bis zu einem Punkt (4) entfernt, wo die Spitze gerade noch durch die (langreichweitige) Adhäsionskräfte an der Oberfläche haftet, bevor sie sich sprunghaft vollständig von der Oberfläche ablöst. Die atomare Konfiguration kann sich nach dem „jump-to-contact“ bzw. Entfernung der Spitze („jump-off point“) ändern. Die mit Atomtransfer bzw. Deformation verbundene Änderung wird dabei durch Wechselwirkungen wie Adhäsionskräfte hervorgerufen. Das Atom am Spitzenapex hat nämlich im Vergleich zu Atomen im „bulk“ eine kleinere Koordination und ist deshalb schwach gebunden [20, 15, 14, 25].

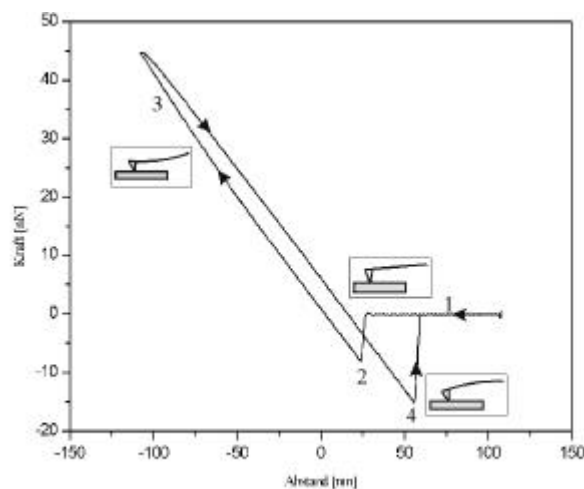


Abb. 3.6: Aufzeichnung einer Kraftabstandskurve auf einer KCl (100)-Oberfläche.

Die Betrachtung des Scanmechanismus bezüglich der interatomaren Reibung ergibt, dass sich die Cantileverspitze in diskreten Sprüngen entsprechend einer zweidimensionalen Sägezahnfunktion bewegt. Bei der Reibung auf der atomaren Skala wurde zuerst von Mate et al. dieser uneinheitliche Bewegungsprozess der Spitze, ein sogenanntes „stick-slip“-Verhalten beobachtet [26]. Ist die wiedereinsetzende Kraft des ausgelenkten Cantilevers dabei hoch genug, um die Reibung zu überwinden, dann

beginnt die Spitze in Sprüngen über die Oberfläche zu gleiten. Die Gleitvorgänge geschehen innerhalb einer  $\mu\text{s}$ -Zeitskala, dazwischen haften Spitze und Probenoberfläche aneinander. Die Ursache dieses Phänomens liegt in den repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Kontaktatomen. Die Abstoßung bewirkt, dass die Spitze nicht über die von den Atomrümpfen gebildeten Potentialbarrieren läuft, sondern vielmehr über eine Federkonstante  $c$  von einer interatomaren Mulde der Oberflächenschicht in die nächste springt (Abb. 3.7). Durch diesen „stick-slip“-Effekt erfolgt somit nur eine Abbildung der interatomaren Potentialminima, also der Atommulden und nicht der einzelnen Atome [27-31].

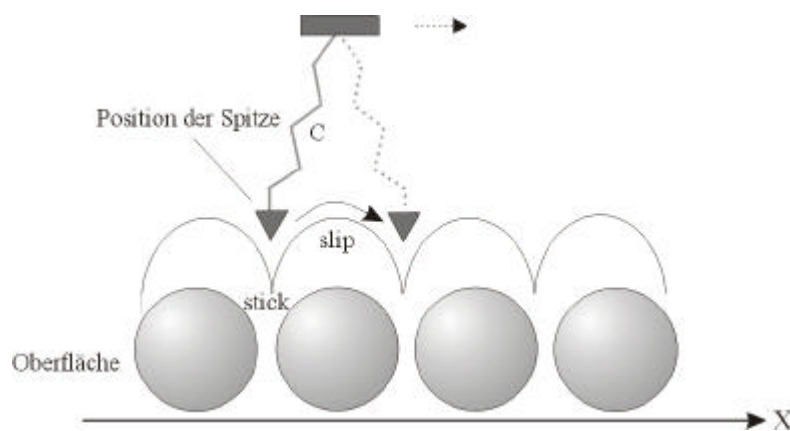


Abb. 3.7: Schematische Darstellung des „stick-slip“-Effekts im Bewegungsprozess der Spitze.

Zur Reibung auf der Nanometerskala sind bisher umfangreiche Untersuchungen durchgeführt worden, wie z.B. Reibung als Funktion der Auflagekraft, der Auflagefläche, der Rasterrichtung und der Rastergeschwindigkeit [32, 33]. Zur Analyse der reibungsbezogenen Experimente bedarf es der Betrachtung der Oberflächenkorruption auf atomarer Skala sowie der durch die Spitzenkraft induzierten Oberflächenrelaxation. Im Falle, dass Atome miteinander schwach wechselwirken, wird die Reibungsenergie in Schwingungen der Atome dissipiert. Wechselwirken die Atome stark, können individuelle Atome (Bindungen) dabei abgetrennt bzw. umgelagert werden.

Nach Amonton ist die Reibung proportional zur Auflagekraft und unabhängig von der Kontaktfläche zwischen zwei Körpern. In der Reibungskraftmikroskopie (FFM) wird Reibung  $F_f$  jedoch als Wechselwirkungskraft zwischen der Spitze und der Probe definiert, die auf der Nanometer-Skala der eigentlichen Kontaktfläche  $A$  zwischen den

beiden Körpern proportional ist. Bezeichnet  $s$  die Scherspannung, die vom Material und den Umgebungsbedingungen abhängig ist [7, 26, 34-36], so gilt:

$$F_f = A \cdot s$$

Nach dem Hertz-Modell [37] lässt sich die Kontaktfläche  $A$  bestimmen, die makroskopisch von einer elastischen Deformation im nicht-adhäsiven Kontakt ( $F_{ad} = 0$ ) ausgeht:

$$A = \pi (F_1 R / k)^{2/3}$$

$$k = \frac{4}{3} \left( \frac{1 - \nu_{Spitze}^2}{E_{Spitze}} + \frac{1 - \nu_{Probe}^2}{E_{Probe}} \right)^{-1}$$

$R$  ist der Spitzenradius,  $F_1$  die Auflagekraft und  $k$  die reduzierte elastische Konstante, die wiederum von den elastischen Eigenschaften der Probe und der Spitze abhängt.  $\nu$  ist dabei die Poissonzahl und  $E$  der Elastizitätsmodul.

Die Spitze wird als eine glatte, elastische Kugel betrachtet, während die Probe eine starre, ebene Oberfläche darstellt [37, 25]. Eine Spitze mit einem Radius von 0,2 nm (einatomarer Idealfall) bzw. 10 nm ergibt bei einer Auflagekraft von 10 nN eine Kontaktfläche mit einem Durchmesser von 0,35 nm bzw. 4,6 nm. Die dabei entstehenden Drücke liegen unter diesen Umständen im Giga-Pascal Bereich.

In jedem Fall führt die Abbildung im „contact“-Modus deshalb immer zu einer Faltung der atomaren Strukturen von Spitze und Probe. Die atomaren Oberflächendefekte werden dabei ausgemittelt. Selbst beim Abbilden von Stufenkanten wird je nach Auflagekraft dieser Effekt beobachtet [41, 115].

Die Anwendung einer die Adhäsionskraft überschreitenden, hohen Auflagekraft der Spitze kann eine elastische (reversible) oder plastische (irreversible) Deformation der Oberfläche induzieren, die vorwiegend neben der ausübenden Kraft auch von den elastischen und inelastischen Materialeigenschaften der beiden Kontaktkörper abhängt. In vielen AFM-Experimenten wird eine inelastische (plastische) Oberflächen deformation häufig im kurzreichweitigen, repulsiven Kraftwechselwirkungsbereich durch genügend große Auflagekraft erzeugt.

Im Fall eines elastischen Kontakts zwischen einer Kugel und einer ebenen Oberfläche hatte Hertz die Auflagekraft, Kontaktfläche und die Tiefe (Abb. 3.8) mit den mechanischen Eigenschaften (Poissonkonstante, Elastizitätsmodul) der beiden wechselwirkenden Körper korreliert. Diese Theorie ist jedoch für eine elastische Deformation im nicht-adhäsiven Kontakt gültig und wohl kaum auf atomare Dimension übertragbar.

Es gibt in der Literatur mittlerweile eine Reihe von Theorien, die den Effekt der Oberflächenenergie auf die Kontaktflächendeformation behandeln. Um nur einige zu nennen, betrachtet die Bradley-Theorie die beiden Körper als zwei starre Kugeln, die über ein Lennard-Jones Potential miteinander wechselwirken, während die DMT-Theorie (Derjaguin-Müller-Toporov) ähnlich der Hertz-Theorie von einer Deformation der elastischen Kugel ausgeht. Jedoch werden hier zusätzlich zur externen Auflagekraft, die außerhalb der Kontaktregion wirkenden Kräfte zwischen den beiden Körpern mitberücksichtigt. Diese Kräfte allein erzeugen eine endliche Kontaktfläche, die bei einer positiven externen Kraft zunimmt und bei einer negativen externen Kraft abnimmt. Die JKR-Theorie (Johnson-Kendall-Roberts), die für hoch adhäsive Systeme mit geringer Starrheit und großen Spitzenradien geeignet ist, betrachtet schließlich nur die kurzreichweitigen Kräfte innerhalb der Kontaktregion [25].

Im Allgemeinen ist es schwierig, die im Kontakt stehenden Festkörper als Körper mit idealer geometrischer Form zu beschreiben, zumal die Druckverteilung in den Festkörpern von der Oberflächenwechselwirkung abhängt, die wiederum von der exakten Form der deformierten Oberfläche abhängig ist. Resultierend aus den experimentellen Ergebnissen über lokale Oberflächenrauigkeit lassen sich zusammenhängend mit der „continuum“-Theorie lokale Änderungen in elastischen Eigenschaften der Oberfläche auf atomarer Skala beschreiben. Zur Beschreibung der elastischen Wechselwirkung wurde diese Theorie erstmals als Modell auf Graphitschichten angewandt, wobei jede Graphitschicht als ein zweidimensionales, elastisches Medium betrachtet wurde [32].

Eine Probenoberfläche besteht bezogen auf ihre chemische Zusammensetzung aus Atomen mit verschiedenen Umgebungen, so dass die lokale Härte der Oberfläche von Position zu Position variieren kann. Ist die Spitze härter als die Probenoberfläche, so induziert eine hohe Spitzenkraft eine Oberflächendeformation gemäß der Variation der lokalen Härte (Verhältnis der Auflagekraft zur Kontaktfläche) [15]. Eine Spitzenkompression bzw. ein „flattening“ der Spitze kann andererseits auch aus einer Zunahme der Kontaktfläche resultieren, vorausgesetzt die Materialoberfläche ist bezüglich der mechanischen und physikalischen Eigenschaften zumindest ähnlich beschaf-

fen [39, 40]. Solch eine Einwirkung der Spitze auf Nanometer- bzw. atomarer Skala kann darauf folgend zu einer mesoskopischen Deformation der Oberfläche führen (Abb. 3.8).

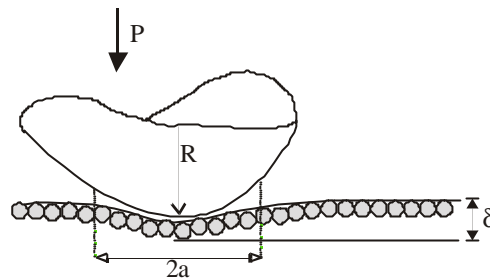


Abb. 3.8: Deformation der Oberfläche durch die Spitze mit dem Radius  $R$ , wobei  $a$  der Radius der Kontaktfläche und  $\delta$  die Oberflächentiefe sind.

Eine „echte“ atomare Auflösung hinsichtlich der Auflagekräfte wurde in bisherigen „contact mode“ AFM-Untersuchungen von Ohnesorge et al. auf einer Calcit-Oberfläche ( $\text{CaCO}_3$ ) im flüssigen Medium beobachtet [115]. Eine lateral aufgelöste monoatomare Stufe zeigte „kinks“, die man als punktuelle Defekte betrachten kann. Die dabei angewandten Auflagekräfte waren jedoch attraktive Kräfte in Bereich von  $10^{-11}$  N. Bei der Anwendung von Kräften größer als  $10^{-10}$  N wurde darauf eine defektfreie, periodische Abbildung der geordneten Oberfläche erhalten. Eine atomare Auflösung einer monoatomaren Stufenkante sowie „kinks“ konnten ferner von Schimmel et al. an Luft auf Niobdiselenid ( $\text{NbSe}_2$ ) auch im repulsiven Kraftbereich von  $10^{-9}$  N erzielt werden [116].

Eine „echte“ atomare Auflösung mit einzelatomarer Defektstruktur auf einem Isolator ( $\text{NaCl}$ ) oder auf einem Halbleiter ( $\text{GaAs}$ ) konnte bis heute nur im „non-contact“-Modus beobachtet werden [41, 42]. Vor kurzem ist es mittels dieser Technik auch erstmals gelungen, eine subatomare Auflösung auf Silizium (111) zu erzielen. Die Atome dieser Substruktur zeigten eine Abweichung von dem gewöhnlichen kugelförmigen Bild der Atome im AFM, möglicherweise die elektronische Struktur des Spitzenatoms [43].

Bezugnehmend auf die beschriebenen theoretischen Aspekte über die Kraftwechselwirkungen stellt sich nun die Frage, ob eine atomare Strukturauflösung an ungeordneten Oberflächen mit ihrer strukturellen Besonderheit möglich ist (Kap. 4.1). Unter den Bedingungen einer extrem scharfen Spitze und geringen Auflagekräften (kleine

Kontaktfläche) sollten jegliche Einflüsse und Effekte der unterschiedlichen Wechselwirkungen verringert und gegebenenfalls vernachlässigbar werden.

Neben dem häufig beobachteten „stick-slip“ Effekt in den lateral aufgelösten atomaren Strukturen vieler Einkristalloberflächen ist noch bezüglich der Abbildung bekannt, dass auf ionischen Kristalloberflächen lediglich die periodische Struktur der Einheitszelle -bedingt durch die größeren Radien der Anionen- abgebildet werden kann. Eine Übertragung der Abbildungseigenschaften von Oberflächenstrukturen kristalliner Festkörper auf amorphe Oberflächen stößt allerdings auf Interpretationsschwierigkeiten.

Trotzdem konnte in den folgenden Experimenten die nicht-periodische Struktur der Glasoberflächen, die aus vielen „Defekten“ besteht, atomar in mehrfacher Reproduktion lateral aufgelöst werden. Dabei ist zu differenzieren, dass atomare Auflösung an Glasoberflächen sowohl bei niedrigen als auch bei hohen Auflagekräften erzielt werden konnte.

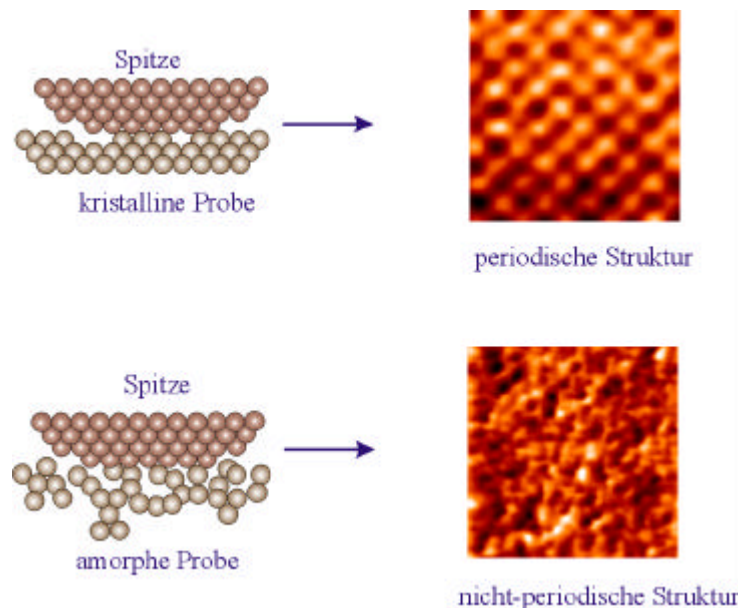


Abb. 3.9: Schema zur Wechselwirkung zwischen der kristallinen Spitze und einer kristallinen Oberfläche (oberes Bild) mit einer experimentell gemessenen Aufnahme einer KCl (100)-Oberfläche. Das untere Bild zeigt die Wechselwirkung zwischen der kristallinen Spitze und einer amorphen Kontaktfläche mit einem Lateralbild einer Quarzoberfläche.

Trotz der Vielzahl von verschiedenen Näherungen und Modellen ist eine mikroskopische Beschreibung der Spitze-Probe Wechselwirkung schwierig. Keines dieser Modelle lässt sich universell anwenden, um alle zwischen Spitze und Oberfläche auftretenden Phänomene zu beschreiben (Abb. 3.9). Zu einem erweiterten Verständnis der

Abbildungsphänomene bedarf es heute deshalb der Erschließung und Entwicklung quantenmechanischer Rechnungen und Modelle. Solange basieren die Aussagen auf Näherungen, die beispielsweise von periodischen Randbedingungen einer rauhen und starren Oberfläche und einer periodischen Spitzenfläche ausgehen. Als nächste Möglichkeit ergibt sich die Anwendung der auf das System einstellbaren semiempirischen Potentiale für molekular-dynamische Simulationen, die man experimentell oder aus ab initio Rechnungen erhalten kann. In der Literatur gibt es bislang jedoch Hinweise auf Reibungskraft- ( $F_x$ -Kraft) Simulationen (Abb. 3.10) zum „stick-slip“-Verhalten einer periodischen oder nicht-periodischen Spitze auf einer kristallinen Oberfläche [44, 45]. Während die Lateralkraft bei der kristallinen Spitze im oberen Profil der Abbildung 3.10 zunächst langsam ansteigt und dann nahezu sprunghaft abfällt, zeigt die amorphe Spitze auf der kristallinen Oberfläche ein unterschiedliches Verhalten mit einem annähernd symmetrischen Verlauf des Profils.

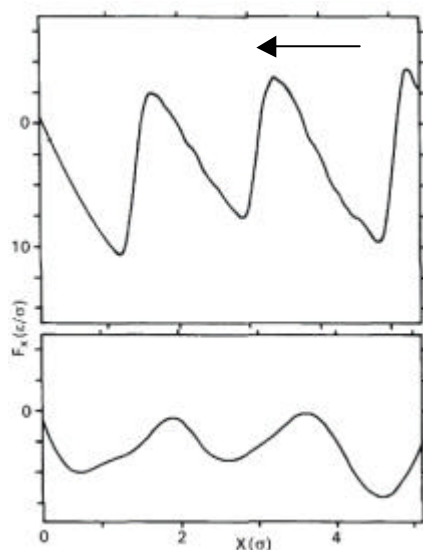


Abb. 3.10: Molekulardynamische Simulation zum „stick-slip“-Verhalten einer kristallinen Spitze (oberes Bild) sowie einer amorphen Spitze (unteres Bild) auf einer kristallinen Probe [45]. Der Pfeil gibt für beide Bilder die Scan-Richtung wieder.

Die in dieser Arbeit erzielten AFM-Ergebnisse und Beobachtungen zum Kraftwechselwirkungsverhalten sowie Stick-Slip-Verhalten der kristallinen Spitze (aus Si) auf der amorphen (nicht-periodischen) Oberfläche von Lithosil-Quarzglas und der kristallinen KCl (100)-Oberfläche werden im Kapitel 4.1.4 und 4.3 bezogen auf die Abbildungseigenschaften dieser Systeme erläutert.



## 3.2 Rastertunnelmikroskopie (STM)

In der Oberflächenforschung hat sich STM als eine weitere hervorragende Technik der Rastersondenmethoden etabliert, wodurch Realraumabbildungen von Atompositionen bzw. der lokalen elektronischen Struktur an der Oberfläche von leitenden und halbleitenden Materialien ermöglicht wurden. Mit der Erfindung des Rastertunnelmikroskops im Jahr 1982 durch G. Binnig, H. Rohrer et al. wurde erstmals die atomare Auflösung von Metall- und Halbleiteroberflächen durch Rastern mittels einer atomarscharfen Spitze ermöglicht [46]. Das Rastertunnelmikroskop ist prinzipiell aus einer feinen Metallspitze und piezokeramischen Elementen aufgebaut, die die Probe oder Spitze in  $x$ -,  $y$ -,  $z$ -Richtungen steuern. Die Spitzen für ein STM werden meistens aus einem metallischen Draht aus W, Pt/Ir oder Rh/Ir-Legierung durch mechanisches Schneiden oder elektrochemisches Ätzen präpariert.

Das grundlegende Funktionsprinzip der STM ist der quantenmechanische Tunneleffekt zwischen der Probe und der Spitze, die über eine Potentialbarriere (Vakuum) getrennt sind. Nach dem Wellen-Teilchen-Dualismus in der Quantentheorie besitzt das Elektron auch eine Welleneigenschaft, wodurch es diese Potentialbarriere durchqueren kann, sofern letztere eine endliche Höhe hat.

Im Experiment bilden Probe und Spitze zwei elektrisch leitende Elektroden, die nach dem Anlegen der Biasspannung soweit aneinander angenähert werden, bis der eingestellte Tunnelstrom gemessen wird. Die Größe der Bias-Spannung bestimmt dabei, welche Niveaus der Elektronenzustände an dem Spitze-Probe-Elektronentransfer teilnehmen. Die Richtung des Tunnelstroms wird durch die Wahl der Polarität bestimmt.

Wie in Abbildung 3.11 gezeigt wird, fließt der Tunnelstrom  $I_T$  bei einer positiven Tunnelspannung  $U_T$  an der Probe, aus den besetzten Zuständen am Fermi-Niveau der Spitze in die unbesetzten Zustände der Probe. Wird jedoch eine negative Spannung angelegt, so tunneln die Elektronen aus den höchsten besetzten Niveaus der Probe in die unbesetzten Zustände der Spitze. Bei der Untersuchung von Halbleitern beobachtet man häufig eine Abhängigkeit der STM-Messungen von der Polarität und der Größe der Tunnelspannung. Beispielsweise können so bei unterschiedlichen Spannungswerten verschiedene Elektronenzustände an der Oberfläche abgebildet werden.

Bei den Metalloberflächen tritt jedoch die Spannungsabhängigkeit der Aufnahmen nicht häufig auf, da die elektronische Zustandsdichte am Fermi-Niveau im allgemeinen nicht stark strukturiert ist [47, 48].

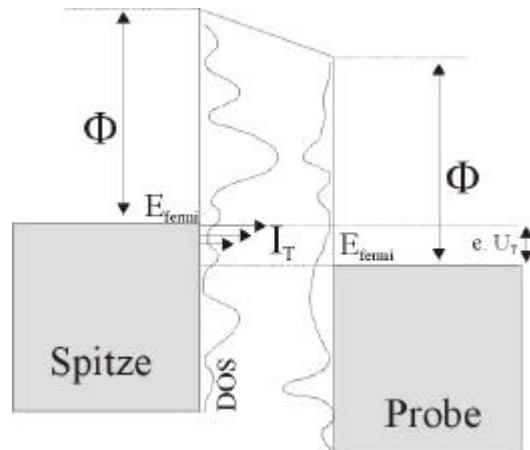


Abb. 3.11: Darstellung des Tunnelvorgangs zwischen Spitze und Probe mit Verschiebung der Leitungsbander durch die angelegte Tunnelspannung  $U_T$ .

Es werden bezüglich der Wechselwirkung zwischen den Elektroden sowie der elektronischen Eigenschaften der Oberfläche und der Tunnelspitze in vielen Modellen Näherungen angenommen. Betrachtet man unter der Voraussetzung eines geringen Tunnelabstandes sowie einer kleinen Tunnelspannung die Wechselwirkung zwischen den beiden Elektroden als geringfügig, kann man nach Tersoff und Hamann (quantenmechanische Störungstheorie) unter der Annahme einer kugelsymmetrischen Tunnelspitze folgende Näherung herleiten:

$$I_T \approx U_{bias} e^{-2 \cdot \sqrt{\frac{2m_e \Phi}{\hbar^2}} \cdot (R+z)} \cdot \mathbf{r}(r, E_F)$$

$I_T$ : Tunnelstrom

$U_{bias}$ : Biasspannung

$m_e$ : Masse des Elektrons

$\hbar$ :  $h/2\pi$ , mit  $h$  als Plancksches Wirkungsquantum

$\phi$ : mittlere Barrierenhöhe  $(\phi_s + \phi_p) / 2$  (effektive Austrittsarbeit)

$z$ : Tunnelabstand

$R$ : Radius der Metallspitze

$\mathbf{r}$ : lokale Elektronenzustandsdichte am Ort  $r$  der Probenoberfläche am Fermi-Niveau  $E_F$

Der Tunnelstrom hängt dabei exponentiell vom Tunnelabstand zwischen der Spitze und der Probe ab, was sehr entscheidend für das hohe Auflösungsvermögen des STM ist [16, 49-51].

Das Auflösungsvermögen  $L$  ist umso größer, je kleiner der Krümmungsradius der STM-Spitze und deren Tunnelabstand  $z$  zur Oberfläche ist.

$$L \approx \sqrt{R+z}$$

Diese Aussagen zum Tunneleffekt beziehen sich jedoch auf das Tunneln im UHV. Berücksichtigt man Kontaminationen, Adsorbate und z.B. die Bildung von Oxidschichten auf der Oberfläche, so stellt man ihren Einfluß auf den Tunneleffekt bzw. die elektronischen Eigenschaften und damit die Änderung der Austrittsarbeit der Elektronen fest.

Wie bei AFM unterscheidet man auch in der Rastertunnelmikroskopie zwischen zwei Messmodi (Abb. 3.12). Die erhaltenen Bilder stellen dabei eine Faltung aus den elektronischen Zuständen der Spitze und der Probe dar.

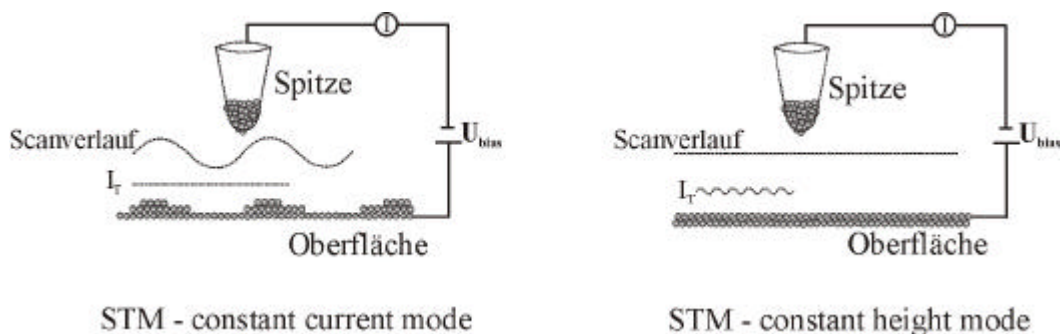


Abb. 3.12: Schematische Darstellung der zwei Prozessmodi im STM.

Beim „constant height“-Modus wird die vertikale Position der Spitze (oder Probe) konstant gehalten. Es erfolgt hier keine Höhennachregelung der Tunnelspitze zur Oberflächebene. Die Bilder entsprechen dann den Änderungen des Tunnelstroms mit der lateralen Spitzenposition. Da das Rückkopplungsglied bei diesem Modus nicht auf die schnellen Höhenveränderungen reagiert, kann man diesen Modus allerdings nur auf sehr ebenen Probenoberflächen mit einer schnellen Rastergeschwindigkeit durchführen.

Beim „constant current“-Modus stellt die Rückkopplungsschleife die vertikale Position der Spitze so ein, daß der Tunnelstrom über allen Punkten der Oberfläche dem vorgegebenen Soll-Strom entsprechend konstant bleibt. Die Höhenanpassung wird durch die Veränderung der Spannung  $U_z$  an dem entsprechenden Piezoelement vorgenommen, während die laterale Spitzenposition ( $x/y$ ) durch die entsprechenden Spannungen  $U_x$ ,  $U_y$  geregelt wird. Im Experiment wird häufig die Kombination der beiden Scanmodi angewandt, weil die Regelungstechnik in beiden Fällen nicht ganz präzise arbeitet [49].

### 3.3 Rastertunnelspektroskopie (STS)

Wie schon im vorherigen Kapitel beschrieben, hängt der Tunnelstrom von vielen Faktoren ab, wie von der angelegten Spannung, dem Tunnelabstand und der elektronischen Struktur der Probe und der Spitze. Mit Hilfe der Rastertunnelspektroskopie ergibt sich zur unterstützenden Interpretation der Topographie-Bilder beim STM die Möglichkeit, spektroskopische Informationen über definierte Stellen an der Probenoberfläche zu erhalten. Im Tunnelprozess beobachtet man zwischen Spitze und Metall sowie Halbleiter verschiedenes Verhalten des Tunnelstroms als Funktion der Spannung. Bei den Metallen findet man eine dem Ohmschen Gesetz analoge lineare Abhängigkeit der Bias-Spannung vom Tunnelstrom, wogegen bei den halbleitenden Proben diese Abhängigkeit nicht auftritt. In der Rastertunnelspektroskopie wird die Spannungsabhängigkeit des Tunnelstroms bzw. die Leitfähigkeit  $dI/dV$  der Tunnelstrecke durch die Variation der Bias-Spannung zwischen der Spitze und der Probe bei konstantem Abstand aufgenommen. Auf diese Weise können Leitfähigkeiten durch Messungen an verschiedenen Positionen (auch auf atomarer Skala) als ein spektroskopisches Bild (Tunnelspektrum) von elektronischen Oberflächenzuständen DOS (density of states) am Fermi-Niveau aufgezeichnet werden. Dabei wird das Ergebnis durch die Auftragung der normierten Ableitungen der Strom-Spannungskurven  $dI/dV / (I/V)$  als ein Maß für die elektronische Zustandsdichte gegen die Energie dargestellt [15, 49, 52].

### 3.4 Röntgenstrahlen-Diffraktometrie (XRD)

Zur Analyse der Kristallstrukturen macht man von dem Effekt der Beugung von Photonen, Neutronen oder Elektronen Gebrauch. Die Röntgenstrahlen werden durch die Anregung innerer Hüllenelektronen der Atome im Metalltarget erzeugt. Treffen monochromatische Röntgenstrahlen der Wellenlänge  $\lambda$  unter dem Winkel  $\theta$  auf einen Einkristall, so können sich die gebeugten Strahlen in definierten Richtungen durch Überlagerungen verstärken oder auch auslöschen. Für eine konstruktive Interferenz der von benachbarten Netzebenen reflektierten Strahlung gilt die Braggsche Reflexionsbedingung, in der der Wegunterschied ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge beträgt [53]:

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \theta$$

$\theta$ : Beugungswinkel,  $d$ : Netzebenenabstand,  $n$ : Beugungsordnung,  $\lambda$ : Wellenlänge

Aus der Messung der Beugungswinkel, die vom Material, der Aufnahmegeometrie sowie der Wellenlänge der Röntgenstrahlung abhängen, kann man die Netzebenenabstände berechnen. Daraus lassen sich Aussagen über Bravaisgitter, Kristallsystem und Symmetrie der Elementarzelle treffen.

Zudem lassen sich aus den Beugungsspektren Informationen über den thermisch induzierten Kristallisationszustand sowie Phasenumwandlungen mehrphasiger Systeme gewinnen [56, 57, 71].

Wenn ein monochromatischer Röntgenstrahl auf ein Probenpulver trifft, in dem Kristallite in allen möglichen Richtungen orientiert sind, so werden die Strahlen an allen Netzebenen, für die die Braggsche Gleichung gilt, gebeugt. Dabei ist die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlen stark von der Art und der Anordnung der Atome abhängig. Das erhaltene Röntgendiffraktogramm ist wie ein Fingerabdruck für jede Probe charakteristisch und kann mittels kristallographischer Datenbanken z.B. als PDF (powder diffraction file) identifiziert werden. Besitzt eine Probe keine Translationsymmetrie (amorphe Probe) so treten im Beugungsdiagramm keine Reflexe auf [54, 55].

## 4 Experimentelle Ergebnisse

### 4.1 Synthetisches Quarzglas (Lithosil™)

Quarz ( $\text{SiO}_2$ ) leitet sich namentlich vom westslawischen „kwardy“ (= hart) ab und tritt in der Natur in zwei enantiomeren Kristallformen auf. Das Siliziumdioxid lässt sich sowohl in kristalliner wie amorpher Form finden. Dabei kommt die kristalline Form in acht verschiedenen, bei Raumtemperatur stabilen und metastabilen Modifikationen vor, die sich in Dichte, Schmelzpunkt, Kristallsymmetrie und anderen physikalischen und chemischen Eigenschaften unterscheiden: Quarz, Cristoballit, Tridymit, Coesit, Stichovit, Keatit, Melanophlogit und faseriges  $\text{SiO}_2$ . Amorph liegt Siliziumdioxid wasserfrei als Kieselglas und wasserhaltig als Opal sowie als Kiesel-Sinter vor. Kieselglas kann zudem thermisch durch andauerndes Glühen in die nächst stabilere, kristalline Form,  $\beta$ -Cristoballit übergehen.

Silicate werden technisch vielfältig als Alkalisilicate, Tonwaren sowie Gläser wie Natron-Kalk-Glas, Kali-Kalk-Glas, Bor-Tonerde-Glas, Blei-Glas, Spezial-Glas, Glaskeramik und Glasfasern verwendet.

Durchsichtiges Quarzglas bzw. Kieselglas wird in der Regel aus reinstem Bergkristall in der Knallgasflamme oder auf elektrischem Weg erzeugt und zu optischen Produkten verarbeitet. Quarzglas kann auch über die Gasphase wie nach dem PCVD-Verfahren (plasma-activated chemical vapour deposition), MCVD-Verfahren (modified chemical vapour deposition) in Schichten hergestellt werden. Dieses Glas findet als Isolator in der Dünnschichttechnologie einen bedeutenden Einsatz.

Die technische Bedeutung von Quarzglas beruht vor allem auf seiner geringen Wärmeleitung, hohen Temperaturbelastbarkeit (bis nahe  $1000^\circ\text{C}$ ), hohen Schmelztemperatur über  $1800^\circ\text{C}$  und extremen UV-Durchlässigkeit. Allerdings macht die hohe Schmelztemperatur bei technischen Fertigungen die Kombination mit Netzwerkwandleroxiden ( $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ) notwendig.

Bei dem im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Glas namens Lithosil handelt es sich um ein synthetisches Quarzglas (Fused Silica) der Firma SCHOTT. Erstmals wurde hiermit ein industrielles Glas mit AFM bis zur atomaren Dimension untersucht. Das Lithosil-Glas ist insbesondere durch seine hohe dreidimensional optische Homogenität charakterisiert und findet typische Anwendungen in optischen Elementen wie Linsen, Wafern und Prismen. Weiterhin charakteristisch sind die niedrige thermische Ausdehnung, chemische Resistenz sowie geringe elektrische Leitfähigkeit.

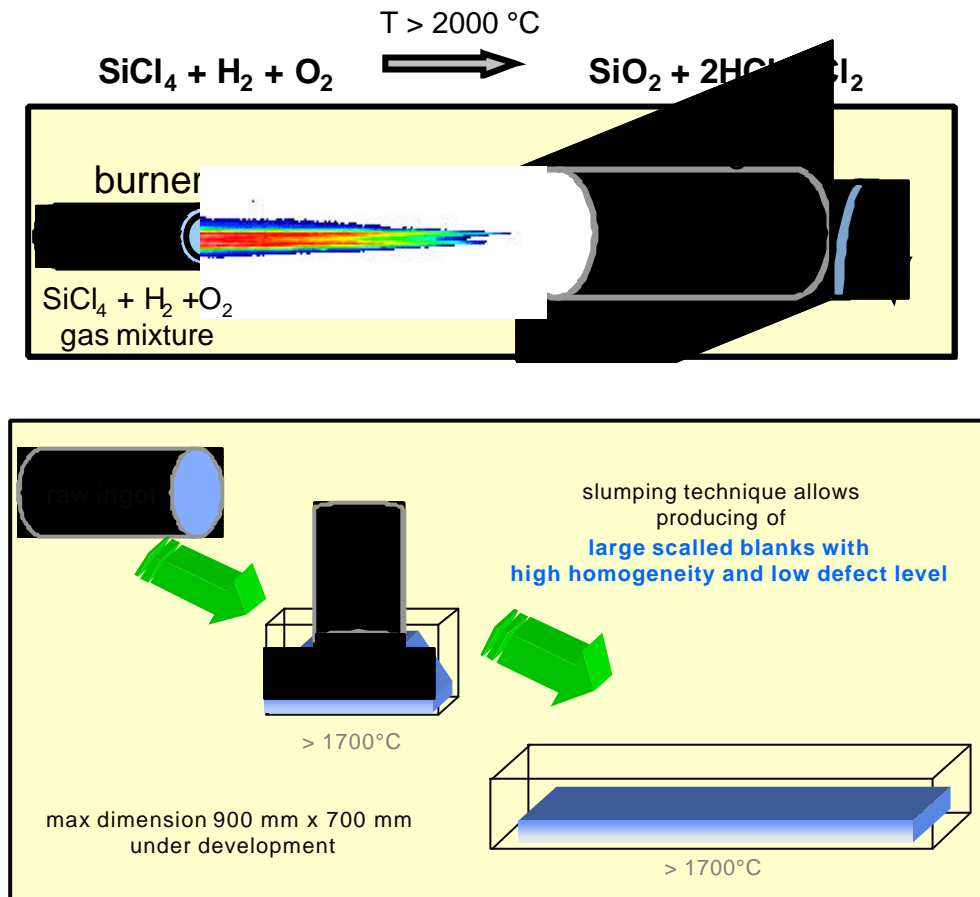


Abb. 4.1: Herstellungsschema für das technische Schmelzen und thermische Umformen des Lithosil-Glases [77].

Das Substrat weist zum Teil folgende physikalischen Eigenschaften auf [78]:

Mohs-Härte: 6,15 (Diamant 10)

Dichte:  $2,2\text{ g/cm}^3$

Glühtemperatur:  $1065^\circ\text{C}$

Erweichungstemperatur:  $1600^\circ\text{C}$

Lithosil wird über die Gasphase durch thermische Aktivierung ( $> 2000^\circ\text{C}$ ) bzw. Verbrennung einer Gasmischung aus  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{SiCl}_4$ , was sich durch Destillation extrem reinigen lässt, hergestellt (Abb. 4.1).

Durch dieses Verfahren wird zusätzlich der Einbau von  $\text{Cl}_2$  in der abgeschiedenen Kieselglasschicht im rotierenden Substratrohr vermindert. Weiterhin können sich Hydroxyl (OH)-Gruppen im Volumen und auf der Oberfläche bilden, die durch bestimmte Reinigungsprozesse entfernt werden können. Nach einem thermischen Umformen der Schmelze in quadratische Formen wird das Glas anschließend durch eine „slumping“-Technik in Platten (6-Zoll) erhalten und zersägt. Diese Form von Lithosil wird nach einer Politur, Chrom- und anschließender Photolackbeschichtung mittels Laser oder elektronischer Strahlung lithographisch nanostrukturiert, und dient schließlich als Substratunterlage für Chip-Prozessoren.

Vor den hier durchgeführten Untersuchungen musste das Substrat jedoch erst in eine entsprechend kompatible Form und Stückgröße für AFM-Messungen feingesägt und verarbeitet werden.

#### **4.1.1 Theoretische Strukturmodelle und Eigenschaften von Quarzglas ( $\text{SiO}_2$ )**

Im Folgenden werden neben einer Übersicht zur chronologischen Entwicklung der klassischen Glasstrukturtheorien die charakteristischen Eigenschaften des Glaszustandes dargestellt.

Glas ist im Allgemeinen eine amorphe, ohne Kristallisation erstarrte, unterkühlte Schmelze. Darin besitzen die Atome eine Nahordnung, jedoch keine gerichtete Fernordnung. Eine flüssige Schmelze erstarrt glasig-amorph, wenn die Relaxations- und Umlagerungsprozesse der Atome bzw. Moleküle zur Bildung von Kristallen langsam bzw. eingeschränkt sind und damit eine geordnete Anlagerung an eventuell vorhandene Keime verhindert wird. Bei Silicatglasschmelzen steigt die Viskosität beim Abkühlen sehr stark an, weil Baugruppen aus  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern des Quarzglases eine große Tendenz zur Bildung dreidimensional verknüpfter, ungeordneter Netzwerke zeigen.

Da es sich beim Glaszustand nur um einen metastabilen Zustand handelt, der in den stabilen, energieärmeren kristallinen Zustand überzugehen sucht, kristallisieren Gläser bei längerem Tempern bei Temperaturen unterhalb ihres Erweichungspunktes.



Zuweilen können Gläser auch beim langen Stehen bei Raumtemperatur unter Trübung brüchig werden und kristallisieren (Entglasen) [58].

Nach allgemeiner Konvention wird eine Flüssigkeit durch Abkühlen dann zu einem Glas, wenn ihre Viskosität  $10^{13}$  Poise erreicht ( $1 \text{ P} = 0,1 \text{ Nsm}^{-2}$ ). Dadurch ist die Glasübergangstemperatur  $T_g$  bestimmt. Bei Temperaturen oberhalb  $T_g$  liegt eine Flüssigkeit vor, unterhalb  $T_g$  ein Glas.

Ein Glas hat aber auch die elastischen Eigenschaften eines isotropen Festkörpers. Beobachtet man die charakteristische Intensitätsverteilung der Röntgenstreuung in Abhängigkeit vom Beugungswinkel, so stellt man folgende Unterschiede im Verhalten und den Eigenschaften glasartiger und kristalliner Festkörper fest (Abb. 4.2). Bei Gasen wird im Bereich kleiner Winkel eine hohe Streuung beobachtet, die zum Bereich größerer Winkel hin kontinuierlich abnimmt. Für Flüssigkeiten und Gläser wird dagegen im Bereich kleiner Winkel eine immer noch hohe Streuung durch Bildung breiter und diffuser Maxima beobachtet. Bei Kristallen treten dann im Klein- und Großwinkelbereich charakteristische, scharfe Signale auf [70].

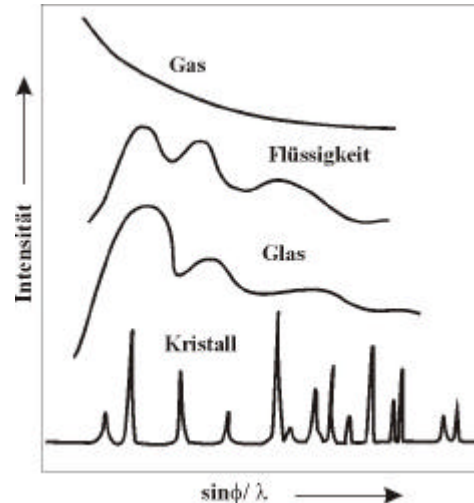


Abb. 4.2: Beugungsverhalten von Glas und der Materie in verschiedenen Aggregatzuständen [70].

Tammann formulierte schon 1903 die Definition der Gläser als unterkühlte Flüssigkeit [63]. Nach seiner These bestimmen zwei Faktoren, nämlich die Zahl der im Volumen während einer Zeiteinheit sich bildenden Keime und die lineare Wachstumsgeschwindigkeit der Keime, das Verhalten einer Schmelze glasiger oder kristalliner Erstarrung.

Nach der Kristallittheorie von Lebedew [68], die röntgenographisch gestützt wurde, besteht die Struktur der Gläser aus einer Anhäufung von mikrokristallinen Gebilden. Diese Mikrokristalle, die sich optisch (sichtbares oder UV-Licht) schwer auflösen lassen, zeigen als stark deformierte Gebilde die Struktur eines entsprechenden normalen Kristallgitters. Mit dieser These sind besonders die Unstetigkeiten in Eigenschaftskurven von Glassystemen zu erklären. Später nahm man durch theoretische Berechnungen unter Verwendung von Röntgen-Streukurven an, dass stark amorphisierte Zwischenschichten diese Kristallite (0,8-1,5 nm Durchmesser) untereinander verbinden [69].

Zachariasen stellte dann im Jahr 1932 die Hypothese auf, dass die atomare oder molekulare Anordnung im glasigen Zustand ein ausgeweitetes Netzwerk bildet, das keine Symmetrie und Periodizität besitzt [59]. Warren untermauerte diese Netzwerkhypothese durch seine Röntgenstrukturanalysen. Die glasbildenden Kationen (wie  $B^{3+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $P^{5+}$ ) sind dabei von Sauerstoffionen in Form eines Dreiecks oder Tetraeders umgeben. Dieses System bildet eine polymere Struktur mit in Intervallen kreuzverbundenen langen Ketten [60, 62].

Trotz der vielen Fortschritte in der Glasforschung konnte eine Reihe von Erscheinungen wie z.B. auftretende Diskontinuitäten in Eigenschaftskurven gewisser Glassysteme nicht erklärt werden. In einer Weiterentwicklung der Netzwerktheorie erachtet Goldschmidt das Größenverhältnis der Ionen, welches nach ihm im Bereich von 0,2-0,4 liegen muß, für die Glasbildungstendenz als ausschlaggebend [64]. Diese Theorie wurde dann von Dietzel erweitert [65], der zusätzlich die Rolle der Ladung und der Feldstärke der Ionen für die Glasbildungseigenschaft einer chemischen Verbindung in Betracht zog. Nach Smekal [66] ist das Charakteristikum für die Bindungsverhältnisse in den Gläsern die Ionizität. Während Stoffe mit reiner Ionen- oder Atombindung relativ niedrig schmelzen, geringe Härte zeigen und leicht kristallisieren, besitzen Stoffe wie Quarz große Härte, hohe Schmelztemperatur, hohe Viskosität im Schmelzbereich und die Eigenschaft, nach dem Schmelzen leicht glasig zu erstarren.

In einem Glas, z.B. mit der Zusammensetzung  $Na_2O \cdot SiO_2$ , sind theoretisch auch zweidimensionale Verknüpfungen möglich [67], was der Existenz unendlich langer Ketten entspräche.

Nach einer Vielzahl von Entwicklungen zur Erschließung der Glasstruktur scheinen die meisten Gläser Mittelstellungen zwischen Netzwerk- und Kristallittheorie einzunehmen [70].

Quarzglas bildet in seiner Struktur ein ungeordnetes dreidimensionales Netzwerk aus eckenverknüpften  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern (Abb. 4.3). Die Disiloxanbrücken  $\text{Si-O-Si}$  des Netzwerks können u.a. durch Anlagerung der von den basischen Oxiden (Trennstellenbildner) bzw. den entsprechenden Metallkationen gelieferten Oxid-Ionen  $\text{O}^{2-}$  teilweise getrennt sein:  $\text{Si-O-Si} + \text{O}^{2-} = \text{Si-O}^- + ^-\text{O-Si}$ .

Die in den Hohlräumen befindlichen Kationen niedriger Wertigkeit und großer Radien (wie  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) können sodann die überschüssige negative Ladung im Netzwerk teilweise ausgleichen.

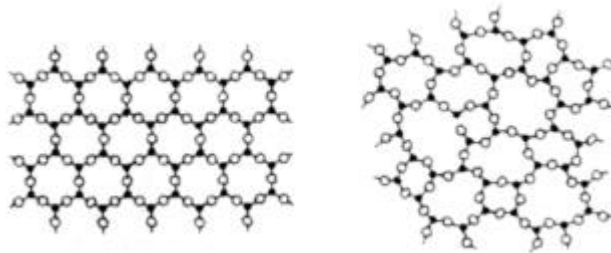


Abb. 4.3: Verknüpfung der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder im kristallinen und amorphen Quarz: Links die geordnete Vernetzung der  $[\text{SiO}_4]$ -Einheiten in kristallisierter Kieselsäure (Bergkristall), rechts das ungeordnete Netzwerk der  $[\text{SiO}_4]$ -Einheiten im Quarzglas (Kieselglas) [58].

Je mehr Trennstellen vorhanden sind, desto niedriger liegen der Erweichungs- und Schmelzpunkt des Glases. Die Siliziumionen der Silicatgläser können teilweise durch andere netzwerkbildende Ionen ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GeO}_2$ ) substituiert sein, die die negative Ladung des Netzwerks erhöhen oder erniedrigen. Folglich wird pro „Netzwerkwechsler“ ein Trennstellenbildner verbraucht oder eine zusätzliche Trennstelle geschaffen.

Mit dieser Grundvorstellung über den Glasaufbau können viele Eigenschaften des Glases erklärt werden. Bei steigendem Einbau großer Kationen in ein einfaches Grundglas, d.h., bei steigender Brückentrennung des Netzwerkes und der damit zustande kommenden größeren Mobilität der Baueinheiten, sind sowohl die fallende Viskosität als auch die fallende Schmelztemperatur und die steigende elektrische Leitfähigkeit gut verständlich [58, 70].

### 4.1.2 Nanostrukturelle Eigenschaften

Die strukturellen Eigenschaften des Kieselglases ( $\text{SiO}_2$ ) hängen sehr stark von der Herstellung und den Ausgangsprodukten ab. Synthetisches Quarzglas und aus dem Bergkristall hergestelltes Kieselglas unterscheiden sich beispielsweise auf Nanometer-Dimension durch unterschiedliche Granulatstruktur und Homogenität, die mittels UV-Transmission identifiziert werden können [70]. Zur Untersuchung der Reibung, Korrosion und anderer mechanischen Eigenschaften der Oberfläche erweist sich heute Rasterkraftmikroskopie als sehr geeignet. Allerdings ist es möglich, dass dabei eine plastische Änderung der Oberflächenstruktur je nach der Beschaffenheit des Materials und der angewandten Kraftparameter auftreten kann (Kap. 4.2.2, 4.3.3).

In dieser Arbeit wurde vor der Untersuchung ein Glasfragment an Luft gebrochen und nach dem Einschleusen in die UHV-Kammer 30 Minuten bei 2  $\mu\text{A}$  Argon-Ionenstrom gesputtert und anschließend für vier Stunden bei 500°C getempert. Eine durchgeführte rasterelektronenmikroskopische Untersuchung mit einer integrierten EDX (Energy Dispersive X-Ray)-Analyse ergab für Lithosil-Glas eine elementare Zusammensetzung aus Sauerstoff und Silizium sowie einen geringfügigen Anteil an Kohlenstoff-Verunreinigung. Laut Daten des Herstellers (Fa. Schott) können im Substrat u.a. Spuren von Kontaminationen (< 0,01-0,6 ppm) wie Al, Ca, Na, K, Fe, Cu, Cr und Mn vorhanden sein.

In der folgenden Studie wurde das Verhalten der Glasoberfläche in Abhängigkeit der angewandten Auflagekraft durch AFM-Messungen auf Nanometerskala untersucht (Abb. 4.4). Im Bild a erkennt man zunächst eine „Clusteroberfläche“, die mit 5 nN Auflagekraft gescannt wurde. Es wurden anschließend Auflagekräfte kontinuierlich steigend von 5 nN bis 250 nN angewandt, die keine bleibende Änderung der Oberflächenstruktur induziert haben. Als Beispiel wird das Bild b gezeigt, das mit einer maximal angewandten Auflagekraft von 250 nN gescannt wurde. Hier wird die Struktur aufgrund massiver Kraft und großer Kontaktfläche nicht detailliert, sondern etwas verschwommen abgebildet. Man erkennt im darauf folgenden Bild c (zoom-out) die unveränderte Struktur der Quarzglasoberfläche wie im Bild a, was mit der gleichen Auflagekraft von 5 nN gemessen wurde. Es ist zu bemerken, dass die Oberflächenstruktur hier im Bild c nahezu exakt und driftfrei reproduziert werden konnte.

Zur detaillierten Auflösung der „Clusteroberfläche“ wurde schließlich ein Bild d (zoom-in) etwa im Zentrum der vorherigen Fläche (Bild c) mit einer Auflagekraft von 5 nN aufgenommen. Die Clusterstruktur lässt sich damit wieder einzeln auflösen, da die Spitze nun die Oberfläche -bedingt durch die geringere Auflagekraft- mit einer kleineren Kontaktfläche rastert.

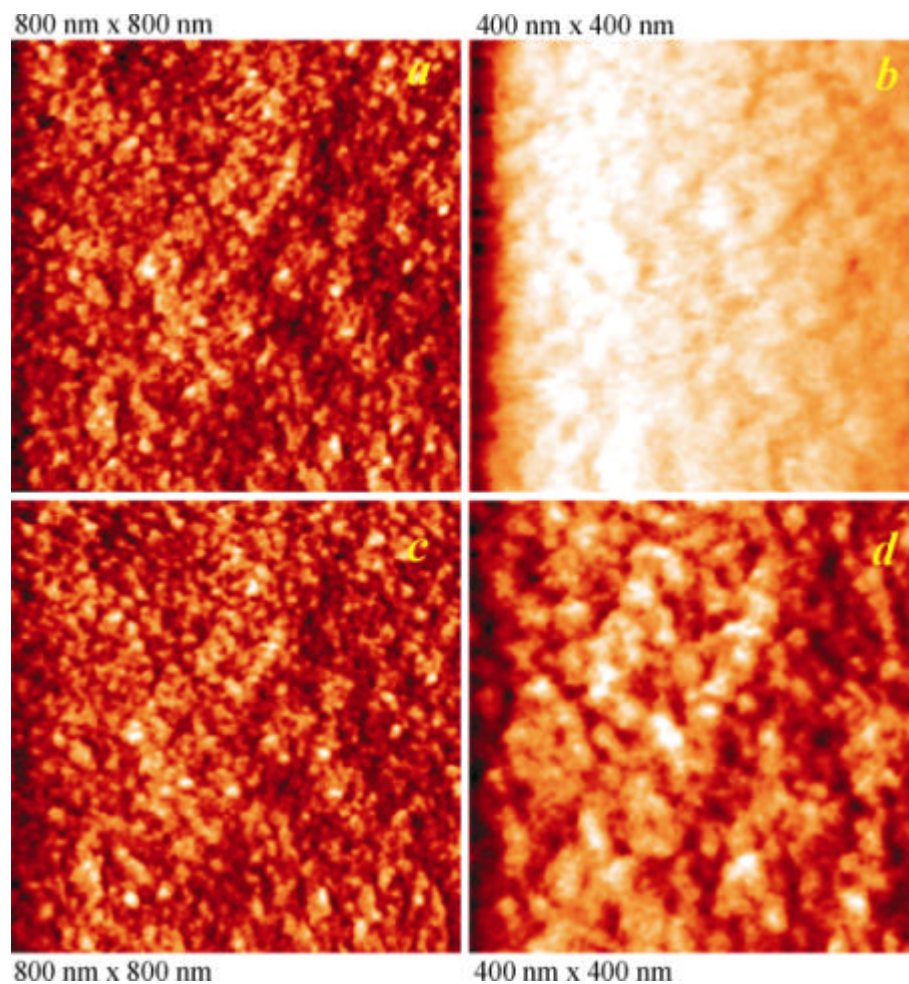


Abb. 4.4: Meß-Serie zum Verhalten der Quarzglasoberfläche in Abhängigkeit von Auflagekraft: a) Bild bei 5 nN, b) Zoom-In-Bild bei 250 nN, c) Zoom-Out-Bild bei 5 nN, d) Zoom-In-Bild bei 5 nN. Die Aufnahmen a und c sind zwei unabhängige, reproduzierte Messungen. Die Anwendung der Auflagekräfte bis zu 250 nN zeigt keine Erosionserscheinung auf der Oberfläche. Die Aufnahmen b und d zeigen den Unterschied in der Kontrastauflösung bei verschiedenen Auflagekräften.

### 4.1.3 Strukturelle Ordnung im amorphen $\text{SiO}_2$

Die Bestimmung der atomaren Struktur von amorphen Materialien ist bis heute eine nicht triviale Aufgabe, zumal die Struktur in atomaren Details sehr stark von der Herstellungsmethode des Glases abhängt. Die amorphe Struktur enthält keine langreichweitige, periodische Symmetrie. Dies macht daher eine statistische Beschreibung unvermeidlich.

Nach Elliott lassen sich amorphe Festkörper bezogen auf ihre strukturelle Ordnung in drei verschiedenen Längenskalen klassifizieren [88]:

- die kurzreichweitige Ordnung („short range order“) im Bereich 0,2-0,5 nm: Die notwendigen Parameter zur Beschreibung der Tetraeder als Bauelement in dieser Ordnung sind die Anzahl der nächsten Nachbarn um ein Zentralatom und die Bindungswinkel sowie die Bindungslängen unter den nächsten Nachbaratomen (Abb. 4.5).
- die mittlereichweitige Ordnung („medium range order“) im Bereich 0,5-2 nm: Zu den Beschreibungsparametern gehören hier der Verknüpfungstyp (über Ecke, Kante oder Fläche) der Polyeder sowie die Winkel und Abstände zwischen den benachbarten Tetraedereinheiten. Die Verknüpfung der Tetraeder kann auch zu einer relativen Orientierung, nämlich zur Gruppenbildung („superstructural units“) wie regelmäßige Ringe, kettenartige Strukturen oder dreidimensionale Cluster führen.
- die langreichweitige Ordnung bzw. Isotropie („long range order“) bei Abständen größer als 2 nm: Es existiert hier keine Ordnung in Form einer Translationsperiodizität und wird mit Inhomogenitäten wie Lücken in der Struktur assoziiert.

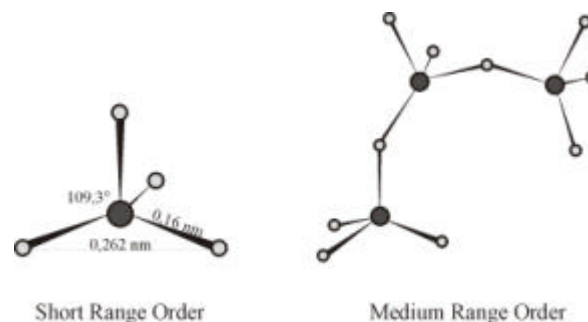


Abb. 4.5: Darstellung der kurzreichweitigen Ordnung (links) bezogen auf Tetraederkoordination (Atomkorrelationen), und die mittlereichweitige Ordnung (rechts) bezogen auf Tetraederverknüpfung [88].

Die Bildung von Ringen (Dreier-, Vierer-, Sechserringe), einfachen bis vielfachen Ketten und Schichten sowie Gerüsten aus Tetraedereinheiten gehört zu den wesentlichen, charakteristischen Strukturelementen von  $\text{SiO}_2$ -Verbindungen (kristalline Silikate) [58, 89]. Allerdings gibt es auch Rechnungen, die nicht nur die Existenz von Ringen bzw. Ketten im amorphen Quarzglas unterstützen, sondern auch Modelle, die definierte Konformationen von Ringen bzw. Ketten beschreiben. Die Atome der Ringe können dabei in planaren oder regelmäßig abwechselnden Konformationen ober- oder unterhalb der Ebene vorliegen. Ferner können Ringe auch Agglomerationen bzw. Cluster bilden (Abb. 4.6) [90, 91].

Abb. 4.6: Darstellung der fragmentalen Strukturmodelle im Quarzglas für a) Dreiering, b) Viererring, c) Agglomeration, d) Dreierkette. Die grauen Kugeln sind die O-Atome und die dunklen die Si-Atome.



Es ist dennoch zu beachten, dass in den folgenden AFM-Aufnahmen die resultierenden Bindungen bezüglich ihrer Länge und Winkel unter dem Einfluss unterschiedlicher Kraftwechselwirkungen zusätzliche Verzerrungen und Abweichungen enthalten können, die einen direkten Vergleich mit Simulationsstudien oder Ergebnissen anderer Messungen erschweren.

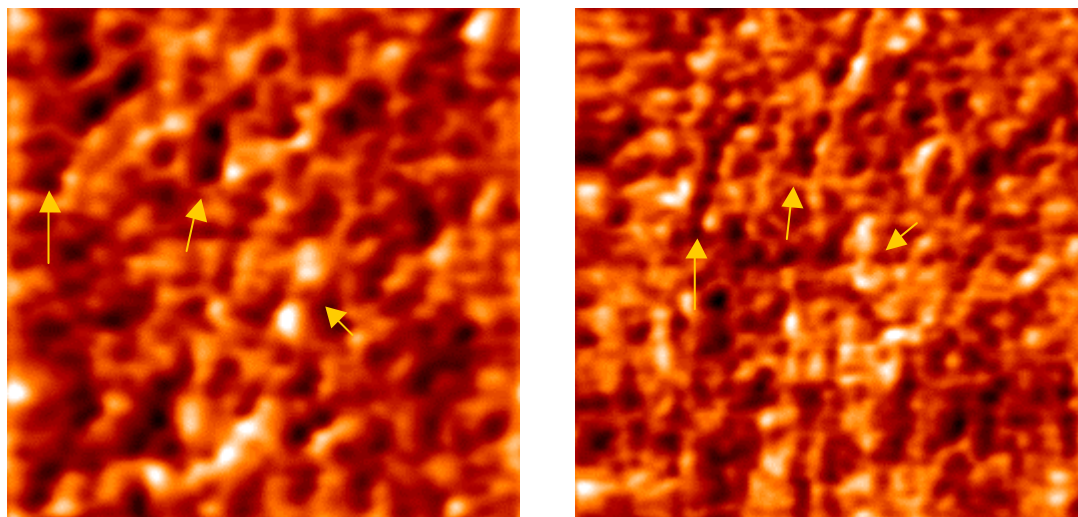
#### 4.1.4 Charakterisierung der atomaren Struktur

Der bisherige Forschungsstand des amorphen Festkörpers Glas soll nicht darüber hinwegtäuschen, dass Quarzglas aufgrund seiner Bedeutung ausgiebigst mit den Methoden der Rastersondentechnik studiert worden ist, unter anderem die ungeordneten und defektreichen Grenzflächen zwischen  $\text{SiO}_2$  als Material und Si als Spitze. Den verfahrensbedingten Unterschied in der Struktur der Quarzgläser verschiedener Herkunft erkennt man wie zuvor beschrieben auch, wenn man ihre nicht-periodische Struktur auf interatomare Abstände mit AFM untersucht. Die resultierenden Abweichungen werden zum Teil als Referenz im Kapitel 4.1.5 tabellarisch dargestellt.

Eine direkte Messung der atomaren, amorphen Struktur wurde erstmals mit STM auf der Oberfläche eines metallischen Glases [81] durchgeführt. Später konnten auch Nanokristalle mit AFM in einem mit Bismut dotierten Silikatglas [83] atomar aufgelöst werden. Die Abbildung einer amorphen Festkörperoberfläche mit AFM erfolgte zuerst 1988 durch Güntherodt et al. auf einer Quarzglasoberfläche mittels einer kombinierten Technik aus STM und AFM [82]. Zuletzt gab es auch atomar aufgelöste Untersuchungen mit AFM an einer Bruchstruktur eines  $\text{BaO-SiO}_2$ -Glases, allerdings mit relativ hohen Auflagekräften von etwa 50 nN [84, 85]. Bei ähnlich hohen Auflagekräften konnte eine Aufnahme auch von einem Quarzglas gemacht werden [95].

Die im Folgenden diskutierten, eigenen AFM-Aufnahmen vom Lithosil-Glas wurden allesamt bei sehr geringen Auflagekräften (1-1,6 nN) durchgeführt [73]. Die Korrugation der Oberflächen einiger aufgenommenen Bilder beträgt etwa 0,12 bis 0,3 nm. Den Ergebnissen am Lithosil-Quarzglas liegen umfangreiche Messungen und vor allem die statistische Auswertung der Oberflächenstruktur zugrunde. Zum anderen wird noch in den erstmals lateralkraft-aufgelösten Aufnahmen eine Reproduktion von ohnehin schwer aufzulösenden Strukturelementen gezeigt. Zuletzt werden dann noch Einflüsse der Kraftwechselwirkung zwischen Spitze und amorpher Oberfläche auf die Abbildung sowie Effekte der Relaxation, Diffusion unter Berücksichtigung von Drift bei Raumtemperatur diskutiert. Abschließend wurde auf der Lithosilglas-Oberfläche eine Cluster-Bildung nach einer thermischen Behandlung bei  $1000^\circ\text{C}$  beobachtet.





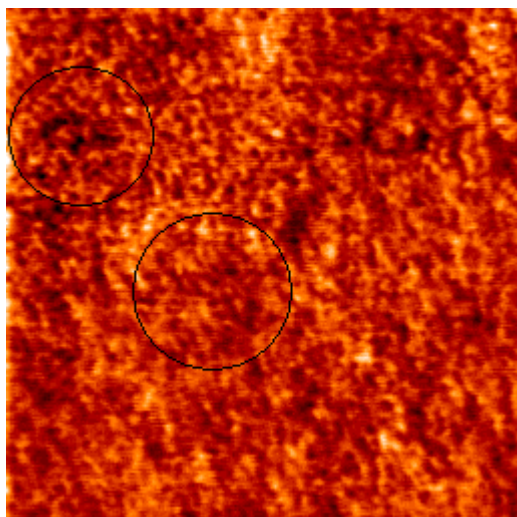
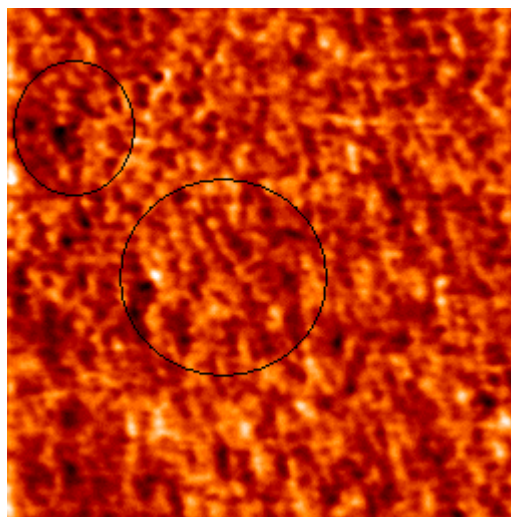
1: 6 nm x 6 nm

2: 9 nm x 9 nm, Zoom-Out

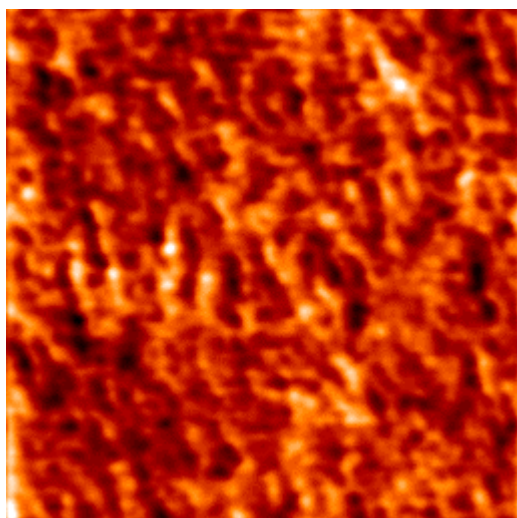
Abb. 4.7: Atomare Auflösung der Lithosilglas-Oberfläche mit Identifikation mancher Strukturzonen (Pfeile im Bild 1) in einer Vergrößerung (zoom-out) der Oberflächenaufnahme (Bild 2).

Neben der Auflösung der atomaren Struktur der Glasoberfläche (Lithosil) konnte in einer Studie eine Reproduktion bezüglich der Wiedergabe von Atomen bzw. Strukturregionen beobachtet werden (Abb. 4.7). In dieser Bildserie lassen sich bei einer Vergrößerung (zoom-out) der Scanfläche im Bild 2 annähernd wiedererkennbare Bereiche einander zuordnen. Nebenbei sind Ansätze einer Kettenformation sichtbar, die besonders durch benachbarte, dunkel dargestellte Vertiefungen hervortreten (Pfeile). Es ist zu berücksichtigen, dass die atomare Auflösung der amorphen Struktur in Anbetracht der vorhandenen Hohlräume, in welche die Strukturfragmente wie Ketten unter Kraftwechselwirkungen hinweg diffundieren bzw. sich neu orientieren können, zusätzlich von einer schwer vermeidbaren Drift mitbeeinflusst wird.

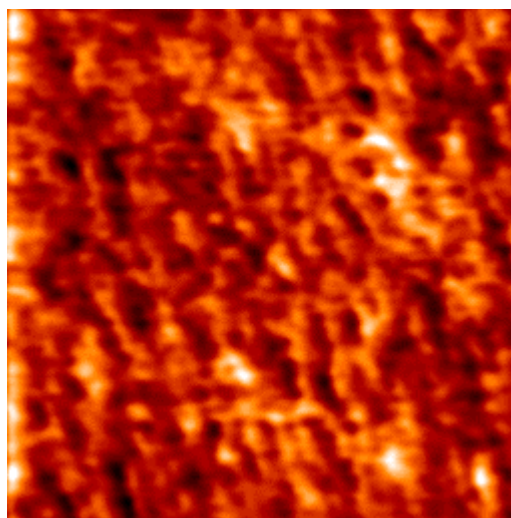
In einer weiteren Untersuchung (Abb. 4.8) wurde die Quarzglasoberfläche auf einer großen Fläche atomar aufgelöst. Man erkennt neben einer nicht-periodischen Gesamtstruktur zwei auffällige Segmente (Kreismarkierungen) bestehend aus einer Konzentration von Kringeln im oberen linken Bereich und feinen, länglichen Gebilden in der Mitte des Bildes 1, die bei einer näheren Auflösung im Bild 2 reproduziert und als Ketten identifiziert werden. Diese Ketten werden trotz der geringen Auflagekraft in den nächsten Zoom-Bildern (3-6) bedingt durch den Einfluss der Kraftwechselwirkung und Diffusion an der Oberfläche verzerrt und ausgedehnt abgebildet. Dennoch war es möglich Ansätze einer erneuten Reproduktion von verschobenen Strukturelementen wiederzuerkennen. Die mit Pfeilen markierten Strukturelemente sind in den Bildern 5 und 6 dargestellt.

1: 20 nm x 20 nm,  $F = 1,4 \text{ nN}$ 

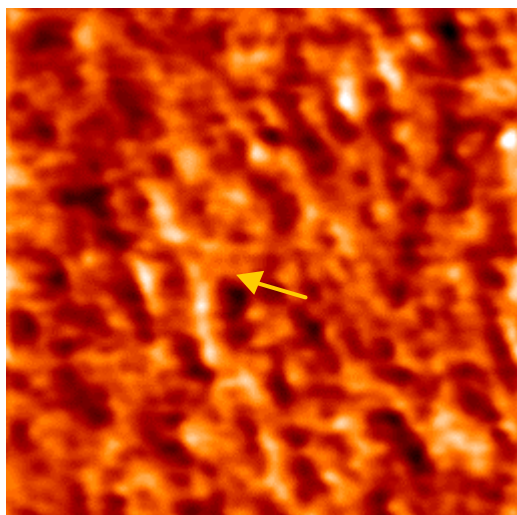
2: 15 nm x 15 nm, Zoom



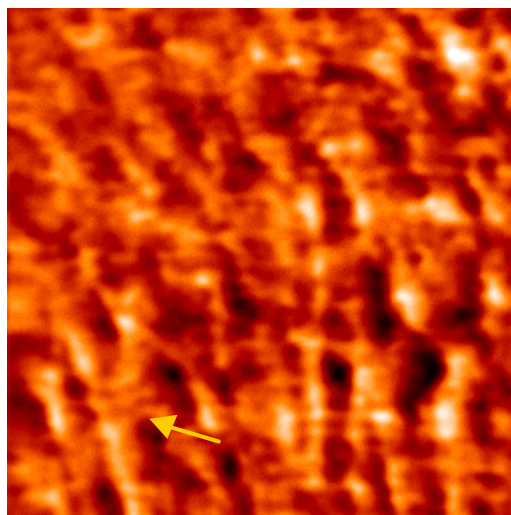
3: 10 nm x 10 nm, Zoom



4: 8 nm x 8 nm, Zoom



5: 6 nm x 6 nm, Zoom



6: 6 nm x 6 nm

Abb. 4.8: Lateralkraft-Aufnahmenserie auf der Quarzglas-Oberfläche. Die Ringe in Bildern 1 und 2 zeigen die wieder erkennbaren Strukturelemente, die folgend bis Bild 6 weiter aufgelöst werden. Die Pfeile in Bildern 5 und 6 deuten auf die drift-verzerrten Strukturbereiche hin.

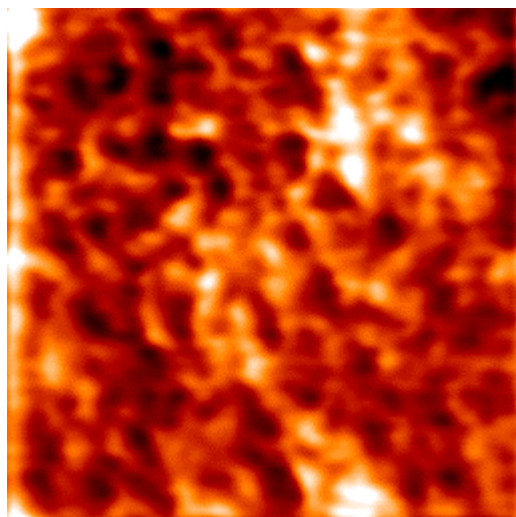
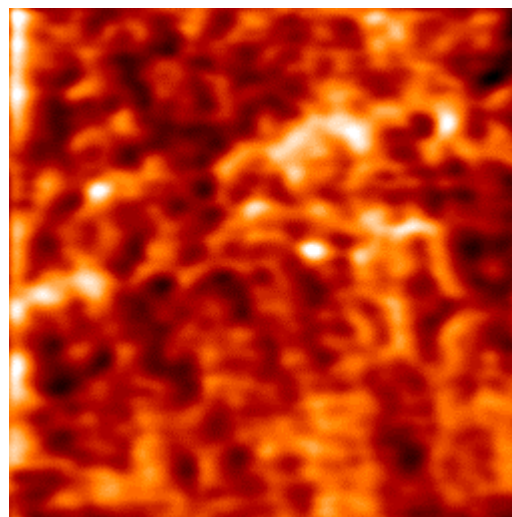
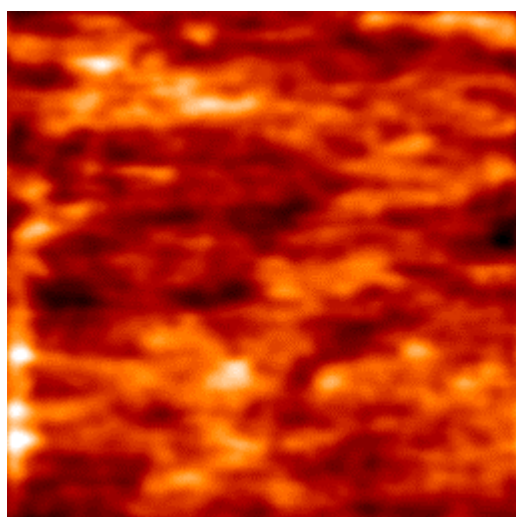
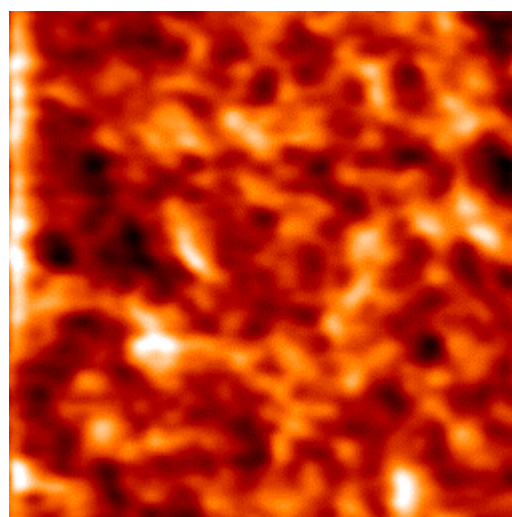
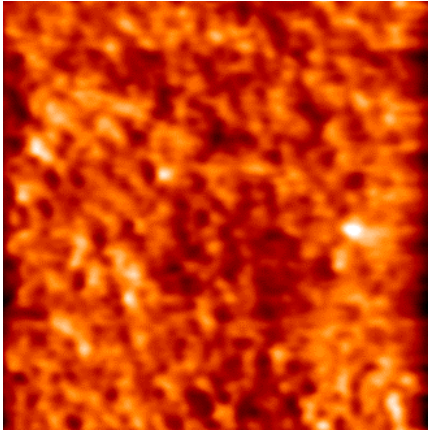
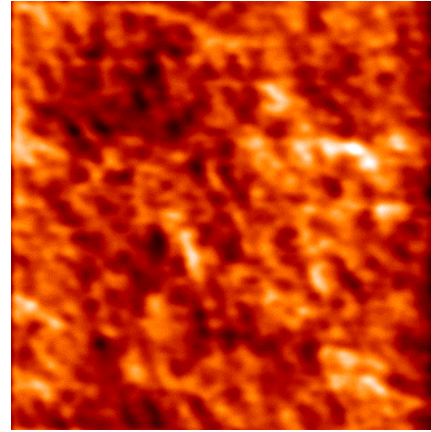
1: 4 nm x 4 nm,  $F = 1,6 \text{ nN}$ ,  $0^\circ$ 2: 4 nm x 4 nm,  $30^\circ$ 3: 4 nm x 4 nm,  $90^\circ$ 4: 4 nm x 4 nm,  $0^\circ$ 

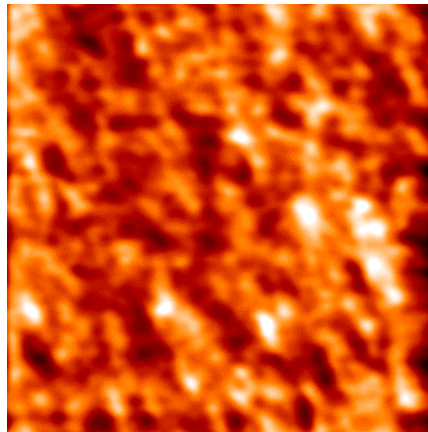
Abb. 4.9: Studie zur Winkelabhängigkeit der Abbildung der amorphen Quarzglasoberfläche.

In einer weiteren Aufnahmen-Serie konnte der Einfluß des Scanwinkels auf die Abbildung der Grenzfläche deutlich demonstriert werden (Abb. 4.9). Beim Winkel von  $0^\circ$  (Bild 1) wird zunächst die ungeordnete atomare Anordnung ersichtlich. Die Struktur bleibt in ihrer Eigenschaft zunächst beim Winkel von  $30^\circ$  (Bild 2) bezüglich der diffusen Anordnung zum Teil noch erkennbar, wird dann jedoch bis zum Scanwinkel von  $90^\circ$  (Bild 3) formlos und verschwommen. Eine Rückkehr der Scanparameter zum Ausgangswinkel von  $0^\circ$  (Bild 4) zeigt erneut ähnliche Struktureigenschaft wie im Anfangsbild 1. Dieselbe lokale Oberfläche ist dabei jedoch drift-bedingt nicht wieder erfasst worden. Es ist also offensichtlich, dass die Scan-Richtung bezüglich der Abbildung hier im Falle der amorphen Oberfläche einen relevanten Einfluß auf eine detaillierte Auflösung ausübt. Eine ähnliche Untersuchungsstudie wird als Referenz auch auf einer kristallinen KCl (100)-Oberfläche gezeigt (Kap. 4.3).



1: 8 nm x 8 nm,  $F = 1,4 \text{ nN}$ 

2: 8 nm x 8 nm

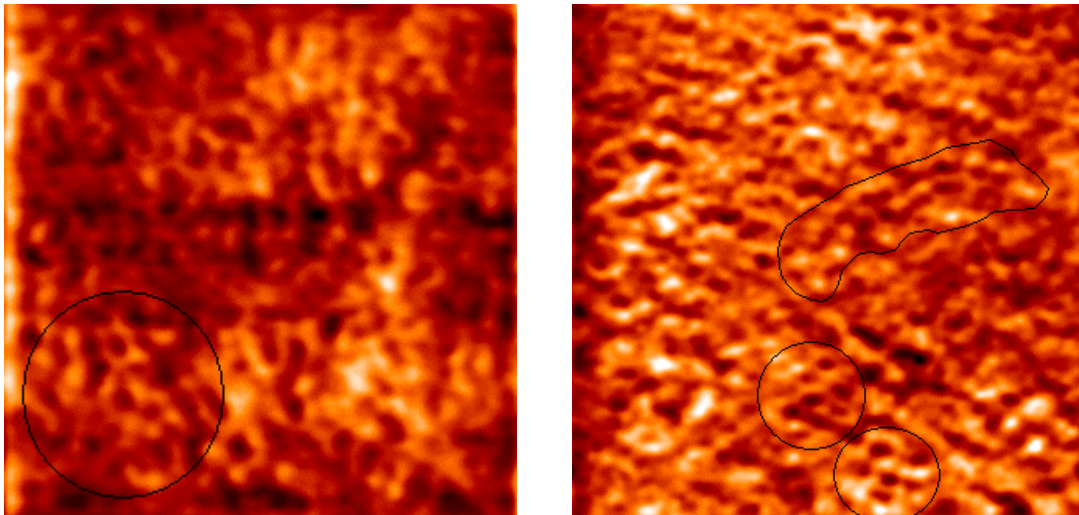


3: 8 nm x 8 nm

Abb. 4.10: Zeitliche Relaxation der Quarzglas-Oberfläche von ungeordneter zu gerichteter atomarer Struktur in der Bildreihe 1-3.

Ein weiteres interessantes Phänomen in der Oberflächenabbildung war die Beobachtung von Oberflächen-Relaxation, die sich infolge mancher Prozesse wie Reaktion der Grenzflächenatome unter dem Einfluß der Kraftwechselwirkung zwischen der Spitze und Oberfläche äußern kann (Abb. 4.10). In dieser Abfolge von Aufnahmen erkennt man deutlich, wie sich die Atome im Laufe der Scanzeit umordnen und tendenziell von einer ungeordneten zu einer orientierten bzw. gerichteten Struktur in Form von länglichen Atomgruppen relaxieren.

Bei einer näheren Betrachtung der Strukturelemente in den hochaufgelösten Bildern konnten neben Ketten auch ring- bzw. kringelähnliche Formationen aus unterschiedlich großen Einheiten beobachtet werden, die ein häufiges Charakteristikum der Quarzglasoberfläche bilden. Die markierten Stellen sind in der Abbildung 4.11 dargestellt. Man erkennt stellenweise die symmetrische Anordnung von Atomen zu Ring- bzw. Kettengefügen, die benachbart bei einander liegen.

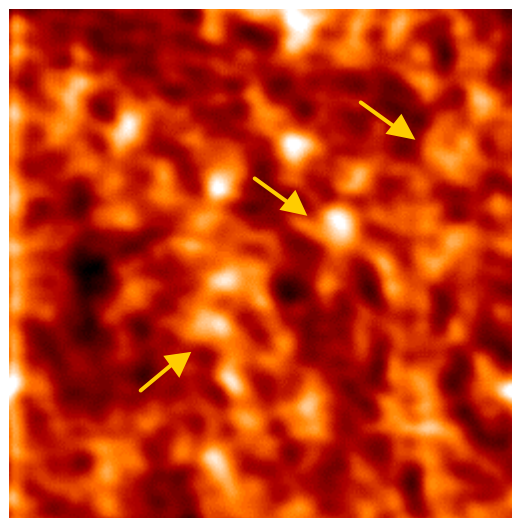


1: 6 nm x 6 nm

2: 12 nm x 12 nm

Abb. 4.11: Abbildung von ketten- und ringähnlichen Strukturgefügen auf der Quarzglas-Oberfläche, gekennzeichnet durch die Kreise bzw. Markierung.

Daß im Quarzglas auch Cluster vorhanden sein können, haben schon Modelle von Phillips angenommen [96]. Diese können jedoch durch moderne Beugungsmethoden nicht indiziert werden. Entsprechend dieser Theorie gibt es im Quarz-Glas keine kontinuierliche Netzwerkstruktur, eher eine Clustermorphologie mit einer Oberflächenrekonstruktion, in der Si-Atome Mehrfachbindungen zu O-Atomen ausbilden. Nach allgemeiner Behauptung gibt es außerdem noch Beweise für die Präsenz von Crystallit- und Quarz-Kristalliten im Quarzglas. Goodmann nahm dazu an, dass die Größe der kristallinen Cluster maximal 1–1,2 nm beträgt [92, 97].



10 nm x 10 nm

Abb. 4.12: Beobachtung von Clustern nach thermischer Behandlung des Quarzglases bei 1000°C/30 Minuten.

Bei einer abschließenden Meß-Studie wurde die eigene Probe bis zu 1000°C thermisch behandelt (Abb. 4.12). Bemerkenswerterweise haben die Atome bzw. Atomverbände nach diesem Experiment eine neue Größenordnung (Pfeile) in der Clustergröße bis zu 1,5 nm angenommen. Diese Strukturmerkmale aus groß formierten Atomgruppen bzw. Clustern konnten nach dem Tempern bei 1000°C häufig beobachtet werden.

An dieser Stelle erfolgt beim Übergang zum nächsten Kapitel die Quantifizierung einiger Beispielbilder bezüglich der beobachteten atomaren Gefügen und Abstände. Eine Vermessung der Abstände der beobachteten Ketten zeigt in der Abbildung 4.13 vorwiegend den Wert von ca. 0,53 nm, der in der statistischen Betrachtung (Kap. 4.1.5) ebenso beobachtet wird. Interessanterweise wird im vorliegenden Linienprofil der Ansatz eines „stick-slip“-Verhaltens der Spitze auf der amorphen Oberfläche deutlich (Kap. 3.1.4). Der etwas asymmetrische Verlauf der Spitze wurde an lokal geordneten Strukturelementen der Oberfläche festgestellt. Eine nähere Beschreibung dieses Verhaltens wird auch in einem weiteren Experiment (Kap. 4.3) auf der KCl (100)-Oberfläche als kristalline Referenz gezeigt.

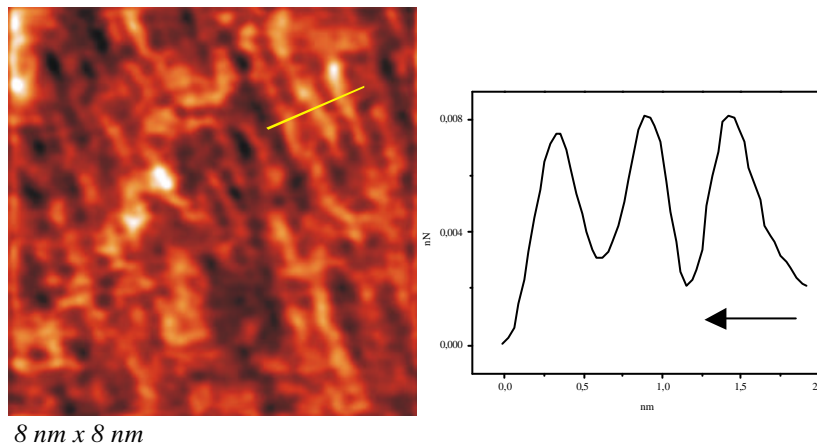
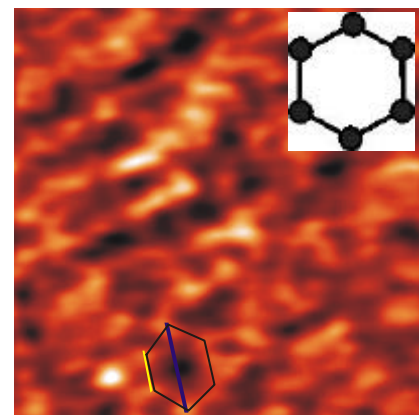


Abb. 4.13: *Lateralkraft-Aufnahme von Lithosil-Glasoberfläche nach einer thermischen Behandlung bei 500°C. Die parallelen Ketten (gelbe Markierung) haben einen Abstand von 0,53 nm. Der etwa asymmetrische Verlauf (Linienprofil) könnte auf „stick-slip“-Verhalten der Spitze hindeuten. Der Pfeil im Diagramm zeigt die Scanrichtung an.*

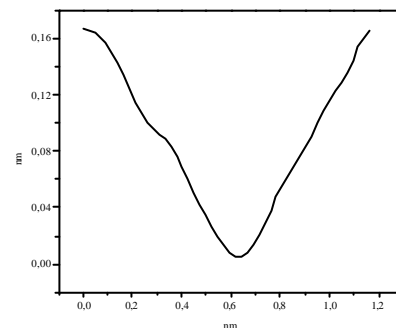
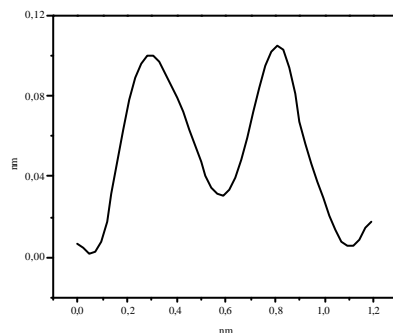
In den weiteren Untersuchungen konnte außerdem eine verzerrte, sechseckige Ringanordnung beobachtet werden (Abb. 4.14). Die Atome, welche die Ecken dieses Agglomerats ausbilden, haben einen einheitlichen Abstand von 0,51 nm. Dieser entspricht etwa dem Abstand aus der mittelreichweitigen Ordnung. Die Atome solcher Ringe können dabei in planaren Konformationen sowie ober- oder unterhalb der Ebene vorliegen (Kap. 4.1.3).

Ein Linienprofil entlang der Mitte dieser schematischen Ringanordnung zeigt eine Tiefe von 0,166 nm. Dies ist der gleiche Wert wie die Bindungslänge der Si-O Bindung aus der kurzreichweitigen Ordnung im Quarzglas.

Abb. 4.14: Topographie-Aufnahme mit der Markierung eines Ringes aus etwa sechs symmetrisch angeordneten Atomen, die einen Abstand (gelbe Linie) von 0,51 nm und eine Tiefe von 0,166 nm (blaue Linie) bilden. Das Modell rechts oben soll im Bild die Anordnungssymmetrie veranschaulichen.

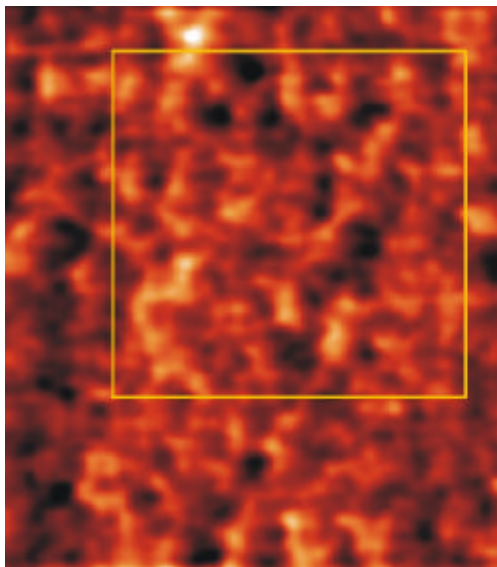


6 nm x 6 nm



Eine weitere Aufnahme zeigt zur Veranschaulichung erneut einige Abstände aus der kurzreichweitigen Ordnung, welche die Anwesenheit sowohl von O- als auch Si-Atomen an der Oberfläche nahelegen (Abb. 4.15). Die gelben Linien weisen auf Abstände von etwa 0,16 nm für Si-O-Bindung, die blauen Linien auf Abstände von 0,26 nm für O-O-Bindung hin. Ein Ausschnitt aus der Aufnahme links zeigt deutlich die Details der atomaren Anordnung mit den Abständen von 0,165 nm, der an manchen Stellen der Lithosilglas-Oberfläche mit AFM aufgelöst werden konnte. Dieser Abstand wird anschließend in der statistischen Betrachtung und Auswertung der AFM-Bilder weiter behandelt.

In der beschriebenen Abbildung lassen sich außerdem andere Strukturelemente finden. Beispielsweise sind hierzu noch zwei Dreiecksringe visualisiert (blau markiert), deren Eckatome Abstände von 0,26 nm untereinander ausbilden. Es wird hiermit belegt, dass die interatomaren Abstände von O-O und Si-O Atomen, die verschieden große Ringe ausbilden können, direkt abgebildet werden.



6 nm x 6 nm

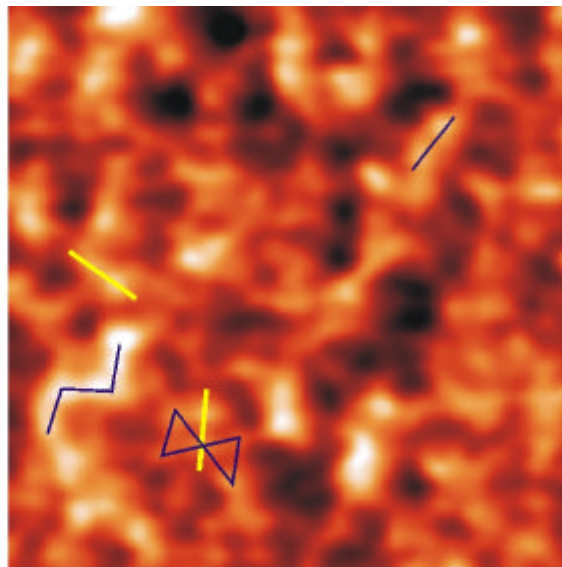


Bild-Ausschnitt (gelber Kasten)

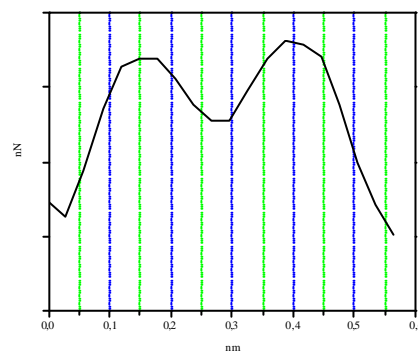
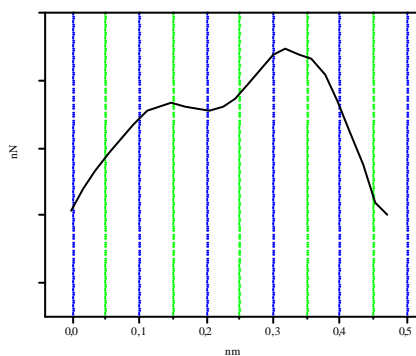


Abb. 4.15: Eine Oberflächen-Aufnahme mit einem Bildausschnitt, in dem beispielsweise manche markierten Atome anhand der Linienprofile mit den Abständen von 0,165 nm (links unten) und 0,26 nm (rechts unten) gekennzeichnet sind. Exemplarisch sind einige entsprechenden Markierungen -gelb für 0,165 nm und blau für 0,26 nm- dargestellt, die zum Teil Dreiecke ausbilden.



### 4.1.5 Struktursimulation und statistische Analysen

Es gibt nach allgemeiner Überzeugung an frisch gebrochenen Glasoberflächen Bindungsdefekte. Darunter befinden sich vor allem Nicht-Brückensauerstoffatome („dangling bonds“), die durch XPS (Röntgen-Photoelektronenspektroskopie) bzw. ESR (Elektronen-Spin-Resonanzspektroskopie) jedoch nicht detektiert werden konnten. Ein möglicher Grund ist die Wechselwirkung der Oberfläche mit polaren Molekülen, die eine Rekonstruktion der Oberfläche hervorruft. Die Bildung bzw. die an der Oberfläche existierenden Silanolgruppen (Si-OH) können oberhalb 500°C zu Wasser kondensieren und verdampfen, was anschließend die Bildung von Siloxanbrücken (Si-O-Si) zur Folge hat [86].

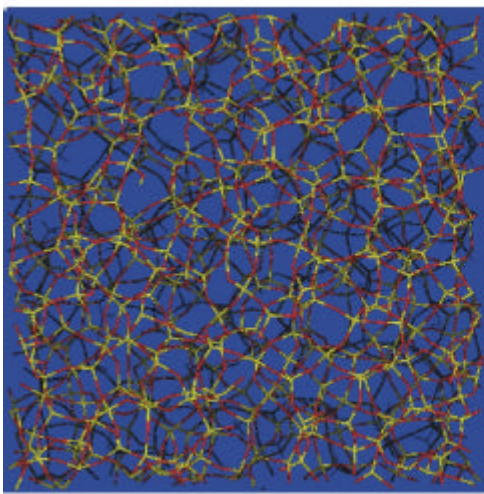
Zur Unterstützung der AFM-Ergebnisse wurden im Rahmen dieser Arbeit molekulardynamische Simulationen sowohl zum Volumen als auch zur Oberfläche des Quarzglases im Fachbereich Biologie, Chemie und Werkstofftechnik der Fachhochschule Bonn-Rhein-Sieg angefertigt [76].

Die Molekulardynamischen Rechnungen werden häufig angewandt, um Modelle von amorphen Zuständen durch Abschrecken von Schmelzen zu generieren. Dazu sind entsprechende Wechselwirkungspotentiale notwendig, um sowohl Struktur als auch die Dynamik im Material auf mikroskopischer Ebene zu simulieren und zu beschreiben. In der durchgeführten Simulation nimmt während des Abkühlungsprozesses von 3000 K bis 0 K die Anzahl der „dangling bonds“ von Si und O infolge der Relaxation ab. Bei Raumtemperatur ist die Änderung der Atompositionen bzw. Anzahl der Bindungstrennungen gering, die jedoch mit steigender Temperatur wieder zunimmt [79, 80].

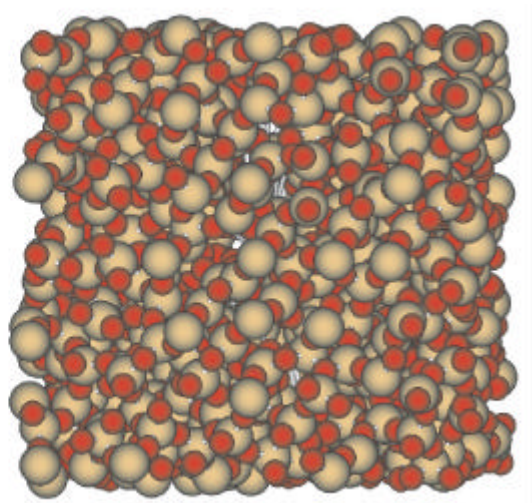
In der Abbildung 4.16 läßt sich zum einen die typische Netzwerkstruktur im Volumen wiedererkennen, die man unter Berücksichtigung periodischer Randbedingungen im „eingefrorenen“ Zustand erhalten hat (Bild a). Weiter sind zusätzliche Darstellungsmodelle von der Quarzglasoberfläche entwickelt worden, die verschiedene Perspektiven zur Betrachtung und zum Vergleich mit den experimentellen AFM-Daten ermöglichen (Bild b, c). Die Oberflächenbilder sind ebenso durch einen Querschnitt durch das Volumen erhalten worden.

Man findet neben Einfachtetraedern in den Hohlräumen sowohl Ketten als auch Ringe unterschiedlicher Größe, die sowohl mit Sauerstoff als auch mit Silizium an der Oberfläche vorhanden sind. Einige vereinzelte O-Atome ohne Si-Nachbarn liegen bei den defekten Tetraedern in der darunter liegenden Schicht und sind nicht dargestellt.

Wie zuvor beschrieben, stellen diese Bilder einen „eingefrorenen“ Zustand der Oberfläche nach einem Schnitt (Bruch) durch das Volumen dar. In den Simulationenaufnahmen werden allerdings Phänomene wie Relaxation, Diffusion sowie die infolge der Kraftwechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche auftretenden Einfüße nicht berücksichtigt, die jedoch in den experimentellen Daten enthalten sein können.

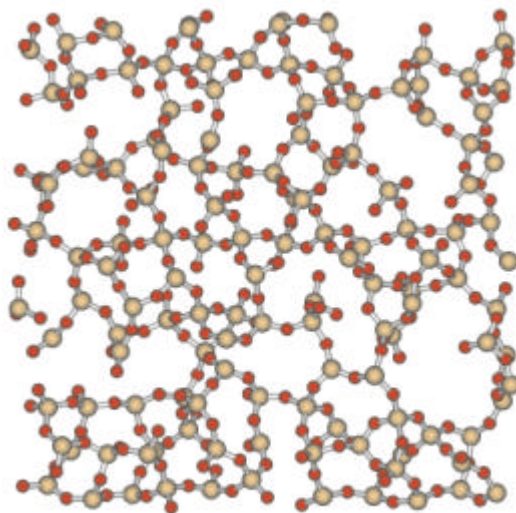


(a)



(b)

Abb. 4.16: (a) Die Darstellung der Netzwerkstruktur im Quarzglas-Volumen mit einem Drahtbild-Modell (gelb = Si, rot = O). (b) Das folgende Kugelmodell einer „eingefrorenen“ frischen Oberfläche wurde wie ein „Schnappschuß“ nach einem Schnitt durch das Volumen simuliert (graue, große Kugel = Si, rote, kleine Kugel = O). (c) Man erkennt im „ball-stick“ Modell weiterhin das typische Netzwerk aus differenzierten Ringen und Ketten, die sowohl O- (rote Kugel) als auch Si-Atome (graue Kugel) an der Oberfläche aufweisen [76].



(c)

Ein weiterer interessanter Aspekt aus molekulardynamischen Studien ergibt, dass vor allem die Dichte des Quarzglases einen großen Einfluss auf die Koordination sowie die Bindungswinkel und Bindungslänge ausüben kann. So nimmt beispielsweise die Bindungslänge Si-O bei 2,2 – 4,28 g/cm<sup>3</sup> Dichte von 0,161 bis 0,167 nm zu. Die Bindungslänge 0,167 nm kommt in der SiO<sub>2</sub>-Modifikation „stishovite“ (4,28 g/cm<sup>3</sup>) vor, der bei einem Druck von 42,5 GPa entsteht. Ähnlich hohe Drücke können auch lokal bei der Abbildung atomarer Strukturen mit AFM entstehen. Die Si-O und O-O Koordinationen wechseln von 4 zu 5,8 bzw. von 6 zu 12, insbesondere der O-Si-O Bindungswinkel ändert sich von 109° zu 90° [87].

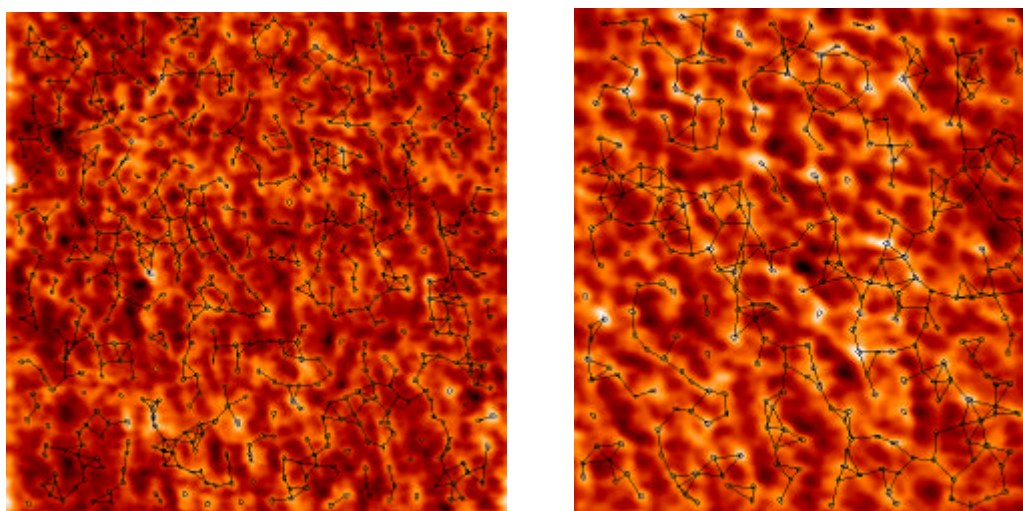


Abb. 4.17: Netzwerkvisualisierung der AFM-Quarzglasoberflächenbilder mit verschiedenen Strukturelementen wie Ketten, Ringagglomerate aus Dreier-, Vierer- und anderen Einheiten.

Die Abbildung 4.17 zeigt zum Vergleich mit modellierten Oberflächenbildern zwei unterschiedliche Aufnahmen mit Netzwerkvisualisierung der aufgelösten Atome. Anhand dessen kann man die Anordnung der Atome zu verschiedenförmigen Ketten und unterschiedlichen Ringgrößen verbinden und veranschaulichen. Dabei handelt es sich vorwiegend um Atome, welche die Ecken bzw. Verbindungsstellen der Polyeder bzw. Tetraeder bilden. Einzelne, isolierte Einheiten treten nicht so häufig auf.

Zur Strukturauflösung von Quarzglas werden auch Beugungsmethoden herangezogen. Neutronen- und Röntgenbeugungsmethoden geben Informationen über die gesamte Atomanordnung durch die radiale Verteilung von Paarkorrelationen wieder. Dabei unterscheidet man bei der Röntgenuntersuchung hochenergetische Röntgenstrahlen (60-300 keV), die im Gegensatz zu konventionellen Strahlen (10-30 keV) höhere Auflösung ermöglichen [92, 93].

Aus dem erhaltenen Beugungsdiagramm eines Glases kann als einzige Größe die radiale Verteilungsfunktion direkt bestimmt werden. Sie wird aus einer Fourieranalyse der experimentellen Röntgenstreuurve erhalten und gibt direkt die mittlere Zahl der Atome an, die in einem bestimmten Abstand von einem Atom vorhanden ist [61]. Abbildung 4.18 zeigt zur Veranschaulichung eine Röntgenstreuurve mit radialer Verteilungsfunktion in Abhängigkeit vom Abstand  $r$ . Da es im Quarzglas zwei Arten von Atomen gibt, ist  $\rho(r)$  die Überlagerung zweier Elektronenkonzentrationskurven, die eine um ein Si-Atom als Ursprung, die andere um ein O-Atom.

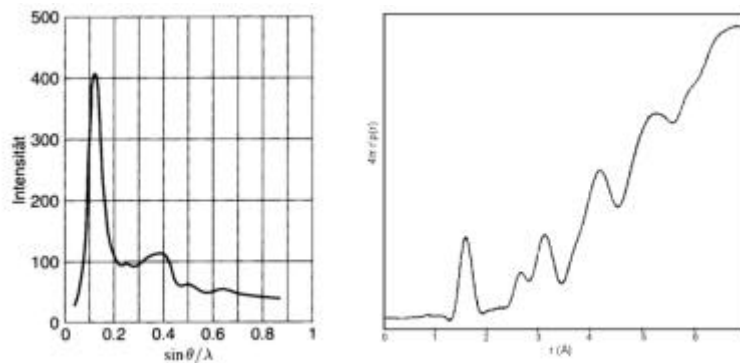


Abb. 4.18: Darstellung der Röntgenstreuurve (links) mit radialer Verteilungsfunktion (rechts) vom  $\text{SiO}_2$ -Glas [61, 92].

Zur statistischen Auswertung der AFM-Bilder wurden Abstände aus einer Vielzahl von Paarabstandsverteilungskurven verschiedener Aufnahmen der Quarzglas-Oberfläche ermittelt (Tab. 1). Vergleicht man nun die mit AFM gemessenen und statistisch bestimmten Abstände mit den Literaturdaten aus verschiedenen Beugungsstudien an einem amorphen  $\text{SiO}_2$ , so lässt sich eine beachtliche Übereinstimmung feststellen (Tab. 2). Von großer Relevanz ist dabei der gefundene Abstand von 0,166 nm, der Si-O Bindungslänge entspricht.

Eine Paarabstandsverteilungskurve findet man repräsentativ in der Abbildung 4.19. Das theoretisch erwartete erste Maximum bei 0,16 nm, nahe dem mittleren Si-O-Abstand in kristallinen Silikaten, tritt nicht sehr häufig auf.

Interatomare Abstände [nm]							
1	--	0,266	0,33	0,4	0,5	0,63	0,73
2	--	0,261	0,33	0,435	0,535	0,63	0,69
3	--	0,26	0,315	0,426	0,537	0,648	--
4	0,166	0,257	0,33	0,41	0,5	0,63	--
5	--	0,25	0,34	0,45	0,54	0,63	0,75
6	--	0,25	0,326	0,4	0,52	0,67	0,71
7	--	0,257	0,34	0,4	0,54	0,62	0,74
8	--	0,26	0,32	0,42	0,516	0,64	0,71
9	0,18	0,26	0,31	0,417	0,52	0,6	0,7
10	--	0,25	0,32	0,43	0,535	0,64	--
11	--	0,26	0,33	0,41	0,515	0,61	0,71
12	--	0,25	0,32	0,42	0,52	0,65	0,77
13	--	0,266	0,31	0,4	0,53	0,62	0,75
14	--	0,266	0,33	0,43	0,53	0,6	0,73
15	--	0,266	0,33	0,4	0,56	0,66	--
16	--	0,26	0,34	0,42	0,54	0,66	0,74
17	--	0,266	0,33	0,4	0,56	0,63	0,7
18	--	0,275	0,34	0,44	0,58	0,69	--
19	--	0,263	0,34	0,395	0,5	0,6	0,71
20	0,166	0,266	0,33	0,43	0,5	0,63	--
21	--	0,257	0,34	0,428	0,514	--	--
22	--	0,272	0,36	0,454	0,545	0,63	--
23	--	0,262	0,32	0,44	0,51	0,63	--
24	--	0,264	0,32	0,43	0,49	0,64	--

Tabelle 1: Liste mit Abständen aus 24 ausgewählten PDF-Kurven verschiedener AFM-Bilder. Bemerkenswert ist vor allem das Auftreten des Abstandes 0,166 nm von Si-O Bindung, der auf der Quarzglasoberfläche mit AFM stellenweise entdeckt werden konnte.

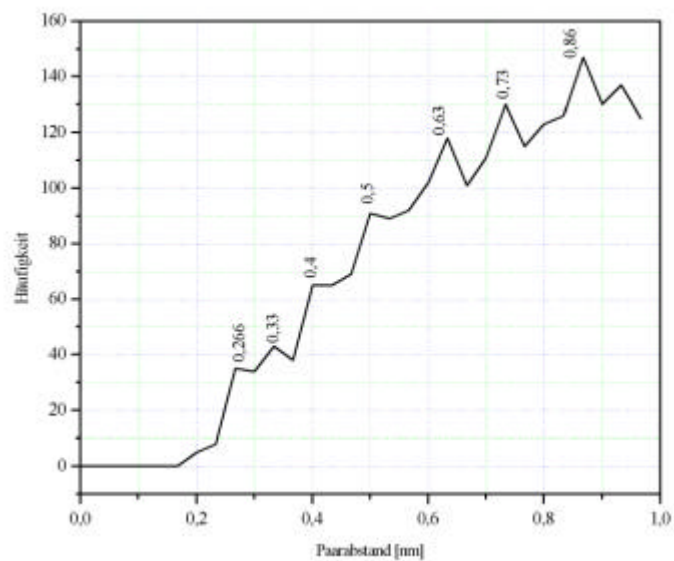


Abb. 4.19: Paarabstandsverteilung aus einer AFM-Aufnahme einer Quarzglasoberfläche. Der Anstieg verdeutlicht die lineare Zunahme der Häufigkeit mit dem Paarabstand.

Mit der molekulardynamischen Simulation der Quarzglasoberfläche wurde gezeigt, dass vereinzelte Sauerstoff- bzw. Siliziumatome -stammend von defekten Tetraedern an der Oberfläche existieren können, die nicht relaxiert sind. Würden diese Atome, z.B. zu instabilen dreieckigen Konfigurationen relaxieren, ließe sich die Annahme, dass die Si-O Bindung aus der ersten Koordinationssphäre mittels AFM-Messungen doch abgebildet werden kann, unterstützen. Ferner konnte der O-O Abstand des Tetraeders bei 0,261 nm identifiziert werden.

Dass man mit AFM neben der Auflösung der kurzreichweitigen Ordnung auch die mittelreichweitige Ordnung im Quarzglas zeigen kann, belegen die gefundenen Abstände mittelreichweitiger Koordinationssphären der Tetraedereinheiten ab 0,52 nm, die den Abständen von Si-Si und O-O zugeordnet werden.

Bindung	AFM (Lithosil)	Röntgen- Beugung [93]	Neutronen- Beugung [92]	Elektronen- Beugung [94]
<b>Si-O</b>	<b><i>0,166*</i></b>	<b><i>0,161</i></b>	<b><i>0,161 ± 0,004</i></b>	<b><i>0,161</i></b>
<b>O-O</b>	<b><i>0,261 ± 0,006</i></b>	<b><i>0,261</i></b>	<b><i>0,262 ± 0,006</i></b>	<b><i>0,263</i></b>
<b>Si-Si</b>	<b><i>0,329 ± 0,011</i></b>	<b><i>0,31</i></b>	<b><i>0,308</i></b>	<b><i>0,31</i></b>
<b>Si-O</b>	<b><i>0,420 ± 0,017</i></b>	<b><i>0,43</i></b>	<b><i>0,41 ± 0,01</i></b>	<b><i>0,41</i></b>
<b>O-O</b> <b>Si-Si</b>	<b><i>0,526 ± 0,022</i></b>	<b><i>0,53</i></b>	<b><i>0,51 ± 0,01</i></b>	<b><i>0,51</i></b>
-	<b><i>0,634 ± 0,022</i></b>	<b><i>0,63</i></b>	<b><i>0,64</i></b>	-
-	<b><i>0,724 ± 0,023</i></b>	-	-	-

*Tabelle 2: Statistisch ermittelte Abstände [nm] vom Quarzglas (Lithosil) mit Standardabweichung, erhalten aus Paарабstandsverteilungsfunktionen. Im Vergleich dazu sind Literaturdaten anderer Quarzglasproben aus verschiedenen Methoden aufgelistet.\* Dieser Abstand konnte auf der Oberfläche stellenweise gefunden werden.*

Zusätzlich wurde noch die Bindungswinkelverteilung zwischen den aufgelösten Atomen analysiert (Tab. 3). Die gefundenen Winkel zeigen bei einem Vergleich zu theoretischen Ergebnissen dennoch mäßige Informationen. Am häufigsten ausgeprägt sind die Bindungswinkel bei  $114^\circ$  (O-Si-O) für den idealen Tetraederwinkel von  $109^\circ$  und bei  $166^\circ$  (Si-O-Si) für den Siloxanwinkel. Die Abweichungen der gemessenen Winkel von den berechneten Daten sind hier vorwiegend durch Verzerrungen der Tetraedereinheiten in den aufgenommenen AFM-Bildern zu erklären.

Winkel	Berechnung [79]	AFM
O-Si-O	$109^\circ$ (FWHM)	$114,4^\circ \pm 6,07^\circ$
Si-O-Si	$145^\circ$ (FWHM)	$166^\circ \pm 5,73^\circ$
O-O-Si	$35^\circ$ (FWHM)	$34^\circ$
Si-Si-O	1. $20^\circ$ (FWHM) 2. $109^\circ$ (FWHM)	1. - , (2. $114,4^\circ$ )
O-O-O	1. $60^\circ$ (FWHM) 2. $140^\circ$ (FWHM)	1. $56^\circ \pm 2,22^\circ$ 2. $137^\circ \pm 2,69^\circ$
Si-Si-Si	$105^\circ$ ( $80^\circ$ - $180^\circ$ )	$76^\circ \pm 3,6^\circ$ $96^\circ \pm 5,9^\circ$

Tabelle 3: Bindungswinkel im Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Daten. Die Werte von AFM sind aus einigen Bindungswinkelverteilungen statistisch ermittelt. (FWHM) = „full width at half maximum“.

### 4.1.6 Zusammenfassung

In den durchgeführten AFM-Untersuchungen konnte die Bruchoberfläche eines amorphen Glases am Beispiel Lithosil ( $\text{SiO}_2$ ) atomar aufgelöst und erstmals systematisch charakterisiert werden.

Die Ergebnisse der Rasterkraftmikroskopie am industriellen  $\text{SiO}_2$ -Glas zeigen sowohl die Präsenz von kurzreichweitiger Ordnung im Bereich zwischen 0,166 nm und 0,52 nm als auch mittlereichweitiger Ordnung ab 0,52 nm. Die interatomaren Abstände wie O-O und Si-O, „superstrukturelle Einheiten“ wie regelmäßige, verschiedengroße Ringe sowie kettenartige Strukturen konnten in den dargestellten Messungen und Studien direkt abgebildet werden. Der Vergleich der Aufnahmen mit der berechneten Oberflächenstruktur über molekular-dynamische Simulation zeigt große Koinzidenz mit den erzielten AFM-Ergebnissen. Der durch die Messungen erzielte Einblick in die Glasoberfläche unterstützt ferner das Netzwerkstruktur-Modell von Zachariasen. Die signifikanten Bindungsabstände und Winkel konnten statistisch ausgewertet werden. Diese stimmen mit berechneten Werten sowie den Ergebnissen anderer Beugungsmethoden überein. Zum anderen wurde in den lateralkraft-aufgelösten Aufnahmen eine Reproduktion von Strukturelementen bestehend aus Atomgefügen gezeigt. Während der Messungen konnten erstmals auch Relaxations- und Diffusionsvorgänge sowie der Einfluss der Kraftwechselwirkung zwischen Spitze und amorpher Oberfläche auf die Abbildung der Atome beobachtet werden. Dabei rekonstruiert die Oberfläche in Abhängigkeit von der Beobachtungszeit an einigen lokalen Stellen zu offenbar stabileren Konformationen. Des Weiteren wurde die Bildung von Clustern auf der Oberfläche des Lithosilglases nach einer thermischen Behandlung bei 1000°C beobachtet.



## 4.2 Tellurchlorid (TeCl)-Glas

Die Halogenverbindungen des Tellurs haben im Allgemeinen die Formeln  $\text{Te}_n\text{X}_2$  ( $n = 2, 3, 4$ ,  $\text{X} = \text{Halogen}$ ),  $\text{TeX}_2$ ,  $\text{TeX}_4$  und  $\text{TeX}_6$ . Die Darstellung dieser Verbindungen ist z.B. durch Halogenierung von Tellur und Tellurdioxid ( $\text{TeO}_2$ ) sowie Dehalogenierung von  $\text{TeX}_4$  möglich. Von den Tellurchloridverbindungen sind in der Literatur folgende bekannt: kristallines und metastabiles  $\text{Te}_2\text{Cl}$ , kristallines  $\text{Te}_3\text{Cl}_2$  (Smp.  $239^\circ\text{C}$ ) mit polymerer Struktur, kristallines  $\text{TeCl}_4$  (Smp.  $223^\circ\text{C}$ ) und gemischtes Halogenid  $\text{TeF}_5\text{Cl}$  (Smp.  $-28^\circ\text{C}$ ) [58].

Die TeCl-Glasproben, die zu den neuen amorphen Tellurchloridverbindungen gehören, wurden im Rahmen eines gemeinsamen Projektes vom Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn hergestellt. Die Darstellung des TeCl-Glases erfolgte dabei aufgrund der hohen Reaktionsaffinität mit Wasser und Sauerstoff der Luft unter Argonatmosphäre. Es wurde ein Gemisch der Edukte Te und  $\text{TeCl}_4$  mit einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 in Ampullen geschmolzen und anschließend im Ölbad abgekühlt. Die erhaltenen Proben haben einen Schmelzpunkt von etwa  $200^\circ\text{C}$  und einen Kristallisationspunkt von ca.  $100^\circ\text{C}$ , der mittels DTA („Differential-Thermal-Analysis“) bestimmt werden konnte. In diesem Abschnitt werden neben der Identifizierung der verschiedenen Bruchstrukturen die Einflusswirkung der Spitze auf die Materialoberfläche in Abhängigkeit von der Auflagekraft sowie die Abbildung der Oberfläche in atomarer Dimension diskutiert.

### 4.2.1 Nanostrukturen der in situ Bruchoberflächen

Zur Untersuchung der Nanostrukturen vom TeCl-Glas wurden in situ Bruchoberflächen erzeugt. Zu den Eigenschaften der Proben und ihrer Bruchflächen gehörte es, dass sie sehr fragile sind und sich bei längerer Aufenthaltsdauer an Luft und während des Temperns zu stöchiometrisch verschiedenen TeCl-Verbindungen zersetzen können. Die Oberflächen weisen dabei bezüglich ihrer Struktureigenschaften auf Nanometer-Skala inhomogene Bruchstrukturen auf.

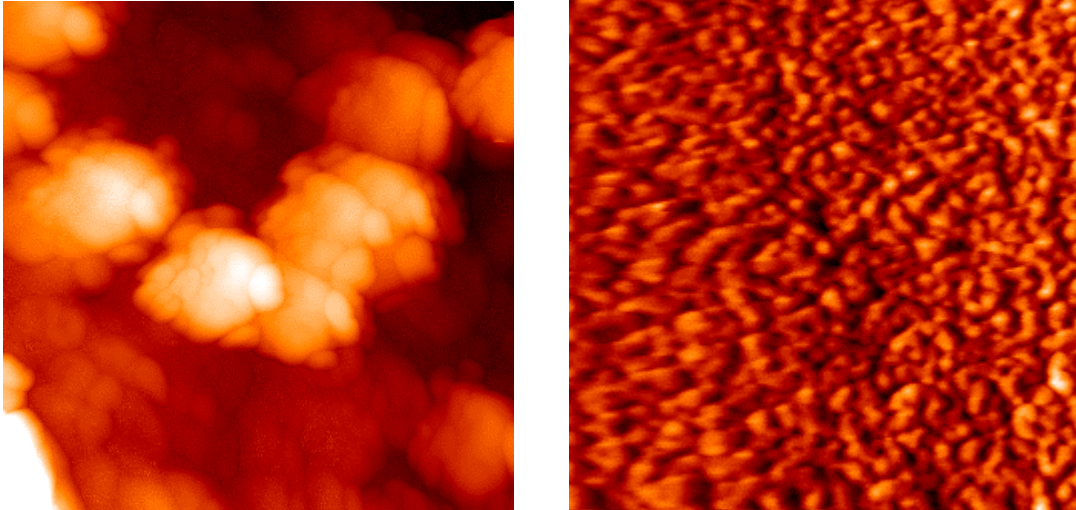


Abb. 4.20: Links „noncontact“-Aufnahme, 800 nm x 800 nm. Rechts Kraftaufnahme von „Cashew-Clustern“, 500 nm x 500 nm,  $F = 2,8$  nN.

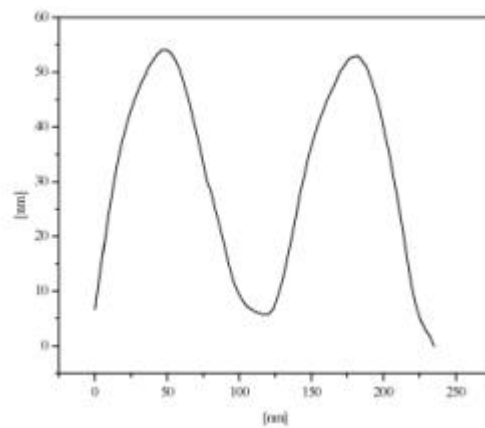
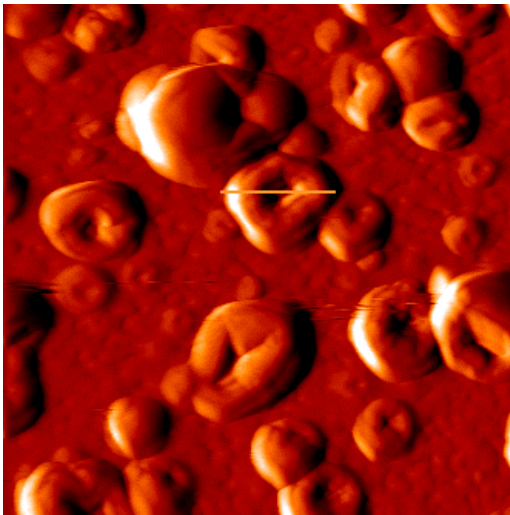


Abb. 4.21: Links eine Kraftaufnahme von „Donut-Clustern“, 1000 nm x 1000 nm,  $F = 2$  nN. Linienprofil (rechts) zeigt zur Veranschaulichung der hohen Korrugation der Clusterstrukturen den deutlichen Höhenunterschied und die Vertiefung von ca. 50 nm an einem Partikel.

Es wurden trotz der Schwierigkeit der Messungen verschiedene Clusterstrukturen auf hoch korrigierten Oberflächen der Bruchfragmente von TeCl-Proben im „contact“- und „non-contact“-Modus abgebildet. In der Abbildung 4.20 sieht man die Topografaufnahme einer Tellurchloridoberfläche im „non-contact“-Modus. Die Clusterstrukturen bestehen aus Partikeln bis zur Größenordnung von 80 nm, die sich zu Agglomeraten gruppiert haben. Außerdem wurden im „contact“-Modus auch „Cashew“- (Abb. 4.20) oder „Donut“- (Abb. 4.21) ähnliche Clustertypen beobachtet, deren Auftreten und Erscheinungsformen möglicherweise durch Inhomogenitäten bzw. die Her-

stellung bedingt sein können. Die letzteren Partikel, die z.T. keine Vertiefungen haben, ragen dabei aus der Oberfläche heraus. Wie man in der Abbildung 4.21 weiter erkennen kann, bilden solche Partikel mit großen Vertiefungen in der Mitte im Gegensatz zu anderen kleineren Clustertypen Größen bis zu 300 nm.

#### 4.2.2 Oberflächenerosion

Übt man auf einen Körper eine Druckspannung aus, so kann dies eine Formänderung bzw. Dehnung zur Folge haben. Ist die Verformung der ausgeübten Druckspannung proportional, d.h. elastisch, gilt der Proportionalitätsbereich nach dem Hookschen Gesetz. Zur Beschreibung von inelastischem Verhalten eines Materials untersucht man Spannungs-Dehnungs-Eigenschaften. Wird ein Körper höher belastet, so wächst die Dehnung stärker. Manche Stoffe können nach langsamer Entlastung wieder zur „ursprünglichen“ Form zurückgelangen. Wird die Elastizitätsgrenze des Stoffes überschritten, bleibt eine plastische Deformation bzw. Strukturänderung zurück. Nach erfolgter Kompaktierung fließt ein Stoff dann durch weitere Druckerhöhung [75, 98].

Bei der Anwendung von geringen bzw. hohen Auflagekräften im AFM kann es je nach Eigenschaften der untersuchten Probe bzw. Spitze zu einer Verformung der Kontaktflächen, oder einer spitzeninduzierten Deformation der Probenoberfläche kommen (Kap. 3.1.4). Das Wechselwirkungsverhalten zwischen der Spitze und der TeCl-Oberfläche wurde insofern durch Anwendung steigender Auflagekräfte in der folgenden Studie untersucht. In Abbildung 4.22 ist eine Aufnahmenserie als Funktion der zunehmenden Auflagekraft dargestellt. Bild 1 stellt eine deformationsfreie Messung bei einer Auflagekraft von 1 nN dar. Die nachfolgenden Messungen wurden kontinuierlich in 5 nN Schritten mit Auflagekräften bis zu 20 nN durchgeführt. In den Bildern 2-5 zeigt sich eine zunehmende Erosion der Oberfläche bei der Anwendung von Auflagekräften oberhalb 5 nN.

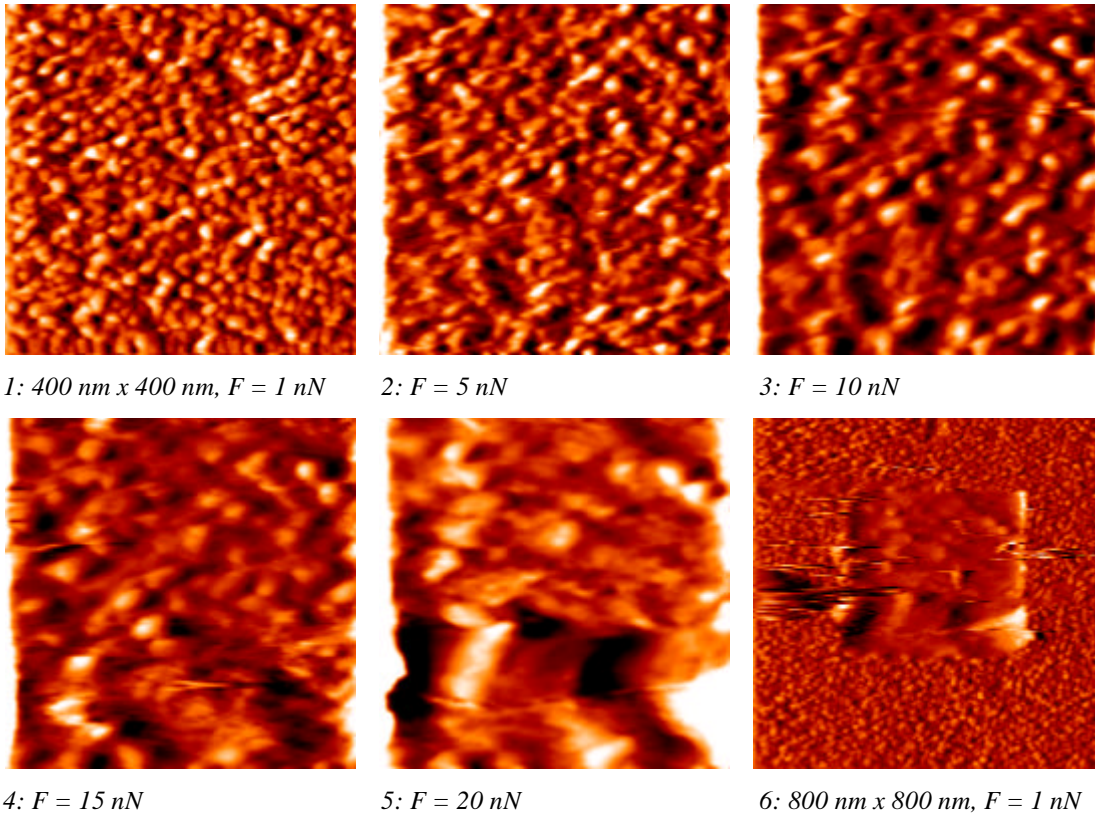


Abb. 4.22: Aufnahmenserie von TeCl-Bruchoberfläche als Funktion der zunehmenden Auflagekräfte (1-5). Bild 6 zeigt nach einem Zoom-Out die zuvor abgerasterte Fläche.

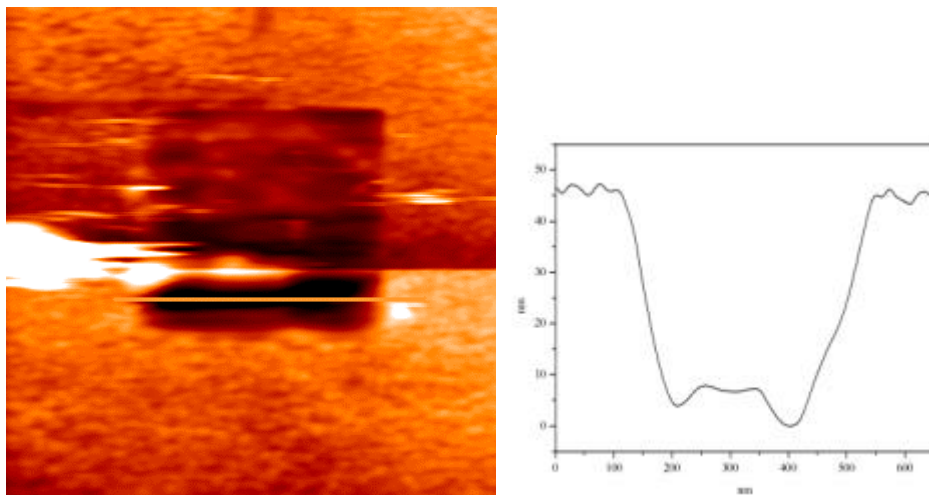


Abb. 4.23: Topographie-Aufnahme, 800 nm x 800 nm. Die Tiefe der Scangrube lässt sich anhand eines Linienprofils (gelbe Linie) verdeutlichen.

Die abschließende Zoom-Out-Aufnahme verdeutlicht das Ausmaß der Wirkung der hohen Auflagekräfte auf die Oberfläche der zuvor abgerasterten Stelle. Es ist weiterhin zu erkennen, wie die Spitze zwei Löcher bedingt durch den Scanverlauf ausgegraben hat (Bild 5). Das Höhenprofil entlang der Linie zeigt eine Abtragung der

Oberfläche auf eine Tiefe bis zu 40 nm (Abb. 4.23). Das abgetragene Material ist z.T. seitlich am Rand der Scanfläche (helle Bereiche im Bild) zu beobachten.

Es konnte weiterhin auf einigen TeCl-Proben beobachtet werden, daß bereits bei Auflagekräften größer als 3 nN Verformungen der Oberflächenstruktur hinterbleiben. Der Beginn der inelastischen Deformation von TeCl-Glas liegt nach folgender Meßstudie bei einer Auflagekraft bei 3 nN wie man es in Abbildung 4.24 an den markierten Stellen der Scangrenze feststellen kann (Pfeile). Die entstandene maximale Erosionstiefe beträgt hier bis zu 5 nm (Linienprofil). Dabei sind nur an manchen Stellen tiefe Gruben entstanden wie etwa im Zentrum und am Bildrand der Scanfläche, während an anderen Stellen nur wenig Material abgetragen wurde.

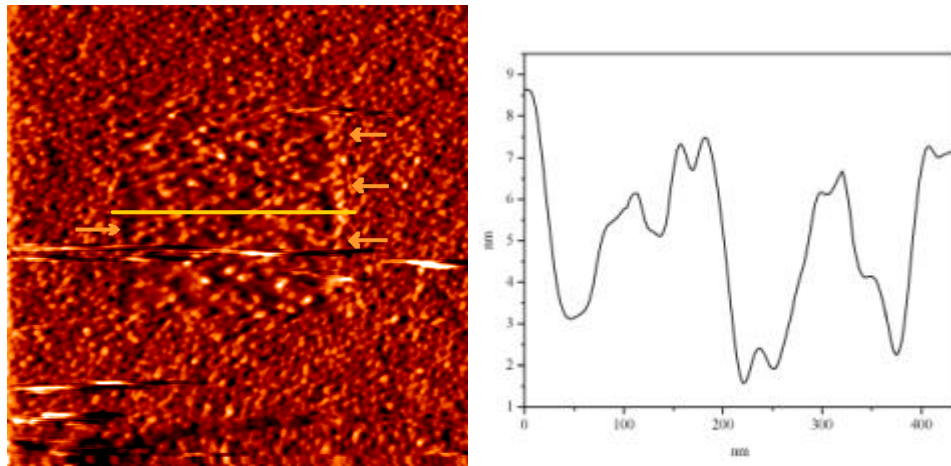


Abb. 4.24: 800 nm x 800 nm,  $F = 0,88$  nN. Die gelben Pfeile weisen auf Scangrenzen der erodierten Fläche von 400 nm x 400 nm, die bei 3 nN Auflagekraft abgerastert wurde. Das Linienprofil an der gelben Linienmarkierung zeigt insbesondere die gebildete Erosionstiefe von etwa 5 nm am Bildrand der Scanfläche.

Aus den Messungen lässt sich schlußfolgern, dass man zur Verminderung bzw. Vermeidung der Deformation der Materialoberfläche die Kraftauflage und damit die Größe der Kontaktfläche zwischen einer harten Spitze (Si) und einer weichen Probe entsprechend den empirischen Werten einstellen muß, da der negative Einfluß des Scanvorgangs sowie der Kraft auf Strukturänderung stark von den mechanischen Eigenschaften der beiden wechselwirkenden Körper abhängt. Eine Alternative bietet allerdings die Anwendung des „non-contact“-Modus zum nahezu kontaktfreien Abtasten der Oberfläche, wobei es auch manchmal durch snap-in Vorgänge aus Instabilitäten der Messparameter sowie den starken Wechselwirkungen zum Kontakt und damit zur Strukturänderung der Oberfläche kommen kann.



Die thermische Behandlung der TeCl-Proben war ein schwieriger Präparationsschritt, da sich die Proben aufgrund ihrer Eigenschaften schon bei niedrigen Temperaturen zu zersetzen beginnen, oder sie verlieren bei höheren Temperaturen ihre ursprüngliche Form und relative „Glätte“, so dass sie nicht mehr für AFM-Messungen geeignet sind. Zu einem Experiment konnte dennoch eine Probe bei 100°C getempert werden, um eine mögliche strukturelle Entwicklung zu beobachten. Die amorphe Probe, die mittels einer XRD-Messung überprüft wurde, zeigte dabei an der Oberfläche keine auffällige Änderung in der Clusterstruktur (Abb. 4.25).

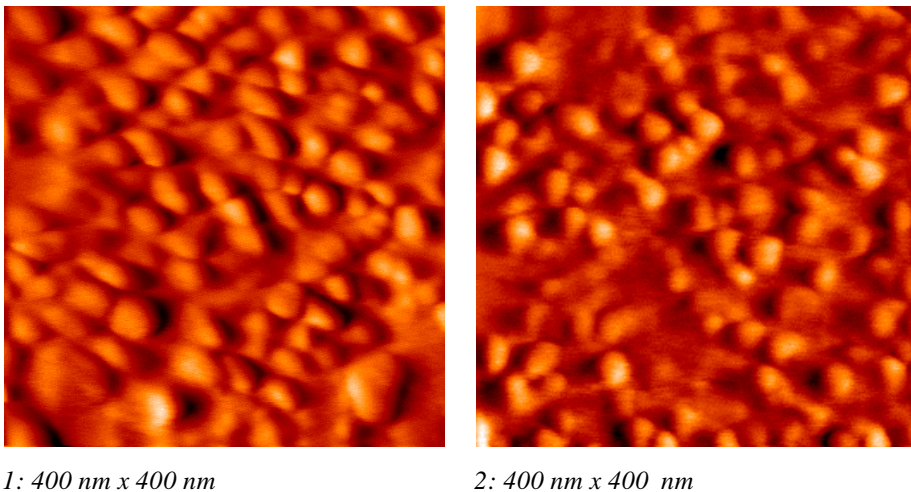


Abb. 4.25: Bild 1 zeigt die Struktur der unbehandelten Probe. Bild 2 zeigt die unveränderte Oberfläche der TeCl-Probe nach dem Tempern bei 100°C für 30 Minuten.

### 4.2.3 Atomare Oberflächenstruktur einer teilkristallinen Tellurchlorid-Probe

Nach den zuvor beschriebenen großflächigen Übersichts-Aufnahmen war es möglich, die Oberfläche einer ungetemperten TeCl-Glasprobe atomar aufzulösen (Abb. 4.26). Die Abbildung erfolgte sogar bei Anwendung einer relativ hohen Auflagekraft von 6 nN. Auffallend ist dabei vor allem eine unvollständige Periodizität bestehend aus parallelen Strukturelementen in der Bildmitte. Dieser Bereich befindet sich in einer nahezu unregelmäßigen Strukturmatrix. Dies läßt daraus schließen, dass die Probe

nicht vollkommen amorph ist. Unter Berücksichtigung des niedrigen Kristallisationspunktes der TeCl-Gläser bei ca. 100°C ist es möglich, daß es bei der eingesetzten stöchiometrischen Zusammensetzung bereits durch den Abkühlungsprozeß während der Herstellung zu einer strukturellen Ordnung gekommen ist. Natürlich ist dabei nicht auszuschließen, dass die geordnete Struktur oberfläche der Spitze ebenso einen Einfluß auf die Abbildung haben kann. Die Messungen der zuvor mit AFM untersuchten Probe mittels Röntgenbeugung (XRD) zeigen jedoch das Auftreten von Beugungsreflexen (Abb. 4.27). Offenbar war die Probe nicht röntgenamorph, sondern teilkristallin.

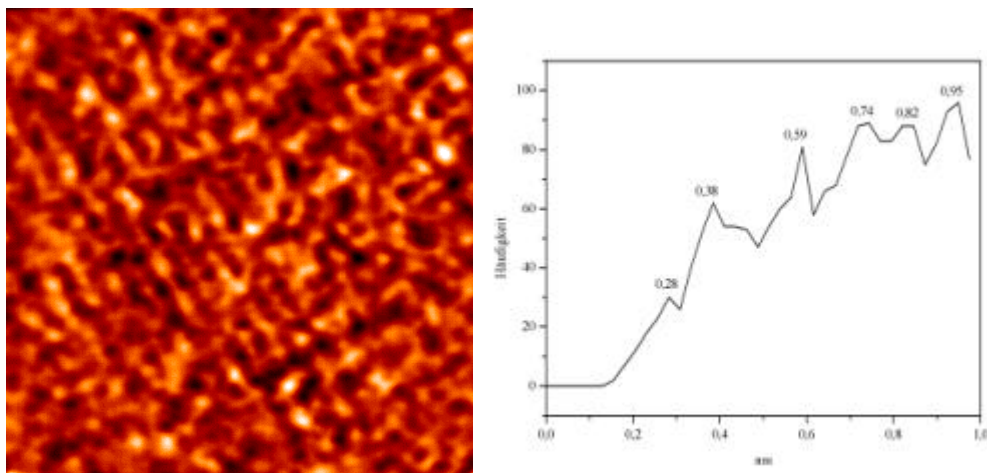


Abb. 4.26: Links, die atomar aufgelöste Struktur einer teilkristallinen Probe, 7 nm x 7 nm. Rechts, die dazugehörige Paarabstandsverteilungsfunktion.

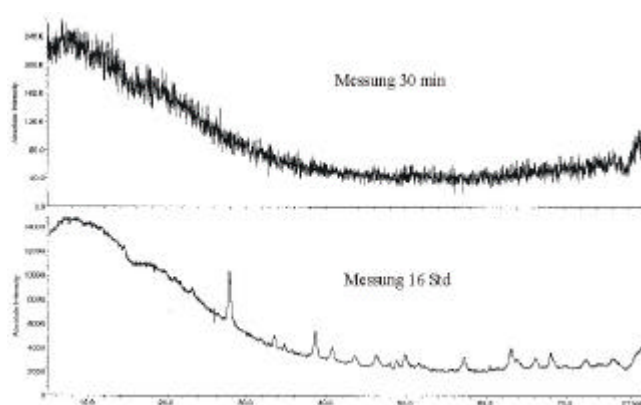


Abb. 4.27: Die XRD-Messung an der TeCl-Probe bestätigt nach 16 Stunden Meßzeit den offenbar während des Herstellungsprozesses teilkristallin gewordenen Zustand.

Infolge wurde in dieser Aufnahme eine statistische Verteilung der Atompaaarabstände durch eine Paarabstandsverteilungsfunktion bestimmt (Abb. 4.26). Aufgrund fehlender Referenzdaten zum TeCl-System in der Literatur werden zur Interpretation der AFM-Ergebnisse näherungsweise korrelierbare Daten aus den verwandten Tellurhalogeniden bezogen (Tab. 1).

Die Röntgenbeugungsuntersuchungen an glasigem  $\text{Te}_2 \text{Br}_{0,75} \text{I}_{0,25}$  zeigen beispielsweise, dass im Glas Kettenfragmente erhalten sind, deren Struktur der des kristallinen  $\text{Te}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) ähnlich sind. Die Strukturuntersuchungen an Tellurhalogeniden ergeben weiterhin, dass im  $\text{Te}_3\text{Cl}_2$  die kürzesten Atomabstände zwischen benachbarten Bauelementen der Kettenstruktur 0,34 nm betragen, und im  $\text{Te}_2\text{Cl}$  ist der Abstand zwischen verschiedenen Ketten 0,38-0,42 nm [99,101].

Der Peak bei 0,28 nm entspricht näherungsweise der Te-Te Bindungslänge des kristallinen und glasigen Tellurs. Der Abstand bei 0,38 nm entspricht wahrscheinlich der Bindungslänge zwischen verschiedenen Ketten, die basierend auf Daten der verwandten Tellurhalogenide identifiziert werden konnten. Die Existenz von Ketten bildet ebenso wie in anderen Tellurhalogeniden die wesentliche Bauelementstruktur. Die Peaks bei 0,59, 0,74 und 0,82 nm können Abständen Te-Te aus der mittelreichweitigen Koordinationssphäre zugeordnet werden, zumal in der Tabelle 1 übereinstimmend ähnliche Werte gefunden werden.

Bindungslänge	TeCl- Glas (AFM)	Te- Glas [102]	kristallines $\text{Te}_2\text{X}$ ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ) [99]	kristallines $\text{Te}_3\text{Cl}_2$ [101]	$\text{Te}_2 \text{Br}_{0,75} \text{I}_{0,25}$ - Glas [100]
<i>Te-I</i>	-		0,31	-	0,322
<i>Te-Br</i>	-		0,29	-	0,29
<i>Te-Cl</i>	-		-	0,25	-
<i>Te-Te</i>	0,28	0,277	0,29	0,28	0,276
	0,38	0,425	0,41		0,407
	0,59	0,65	0,64		0,611
	0,74	0,75	0,82		0,748

Tabelle 1: Vergleich der Abstände [nm] von TeCl-Glas unter den verwandten (amorphen und kristallinen) Tellurhalogeniden.



#### 4.2.4 Zusammenfassung

Es konnten AFM-Untersuchungen auf Nanometer- und atomarer Skala an einem neuen, jedoch metastabilen Tellurchlorid-Glas der Formel  $\text{TeCl}$  durchgeführt werden. Dabei wurde neben der Charakterisierung von auftretenden Clusterstrukturen eine spitzeninduzierte Erosion der Glasoberflächen beobachtet und dadurch das Wechselwirkungsverhalten der Probenoberfläche zur Spitze als Funktion der zunehmenden Auflagekräfte untersucht. Weiterhin konnte trotz des hohen Schwierigkeitsgrads der Messung auf Tellurchlorid-Gläsern die Abbildung der atomaren Struktur einer teilkristallinen Probe erzielt werden, deren teilkristalliner Zustand durch Röntgenbeugungsmessung bestätigt wurde. Die Ergebnisse der Paarabstandsmessung konnten trotz fehlender Referenzmessung annähernd mit Daten von verwandten Tellurhalogeniden korreliert werden.

### 4.3 Kaliumchlorid (100)-Oberfläche

In dem abschließenden Kapitel werden die Strukturen von KCl (100)-Spaltoberflächen sowie deren topographische Entwicklung infolge thermischer Behandlung beschrieben. Die AFM-Untersuchungen an KCl (100)-Oberflächen wurden erstmals sowohl im „contact“- als auch im „non-contact“-Modus durchgeführt [72]. Dazu werden Beobachtungen zur elastischen und inelastischen Verformung der Kaliumchloridoberfläche, d.h. einer kristallinen Oberfläche, vorgestellt. Die Untersuchungen wurden im Rahmen einer Zusammenarbeit mit dem Mineralogischen Institut der Universität Bonn durchgeführt, das die Materialproben zur Verfügung stellte.

In der Literatur sind nur wenige Hinweise auf derartige AFM-Untersuchungen der (100)-Oberfläche von KCl bekannt. Vergleichende Untersuchungen der Verdampfungstopographien sowie Bildung von Wachstumsspiralen und Keimen auf KCl (100) wurden lediglich mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) in den 80er Jahren am Mineralogischen Institut der Universität Bonn [112-114] sowie auf NaCl (100) von Bethge et al. durchgeführt [108].

Wie schon u.a. im Kap. 4.2.1 erläutert wurde, besitzt AFM einige Vorteile gegenüber TEM, wie z.B. bei der Bestimmung kristallographischer Richtungen der Oberflächenstufen, Vermessung der Stufenhöhen sowie Auflösung atomarer Oberflächenstrukturen. Zu den bisher bekannten rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen an KCl (100) zählt einzig die Arbeit von Matsushige et al. mit atomarer Auflösung der Oberfläche [103]. Hingegen gibt es genügend Referenzen über andere AFM-Untersuchungen auf Alkalihalogeniden [38, 41, 104-107] oder Erdalkalihalogeniden [109].

Zu den wichtigsten Verbindungen der Alkalimetalle zählen die Chloride, von denen NaCl (Steinsalz) und KCl (Sylvin) mineralisch vorkommen. Kaliumchlorid ist wie die übrigen Chloride der Alkalimetalle ein Salz mit relativ hohem Schmelzpunkt (772°C) und hohem Siedepunkt (1500°C) sowie guter Wasserlöslichkeit. Hydrate werden von KCl nicht gebildet. KCl kommt in den Kalisalz-Lagerstätten, im Meerwasser sowie in Salzseen vor und wird technisch z.B. aus Rohsalzen wie „Carnallit“  $\text{KMgCl}_3$  durch Löseverfahren, d.h. Nutzung unterschiedlicher Salzlöslichkeiten, gewonnen. Verwendung findet KCl-Mineral als Härtesalz, wegen seiner IR-Lichtdurchlässigkeit als Prismen und am wichtigsten als kalihaltiges Düngemittel.

Kaliumchlorid kristallisiert in der Natriumchloridstruktur (Abb. 4.28). Da die negativen Anionen wesentlich größer sind als die positiven Kationen, wird die kubisch dichteste Packung von den Chlorid-Ionen gebildet, während die Kalium-Ionen die Oktaederlücken besetzen. Die Kantenlänge der Einheitszelle ist 0,629 nm. Die Bindungslänge Cl-Cl beträgt 0,445 nm [58, 61].

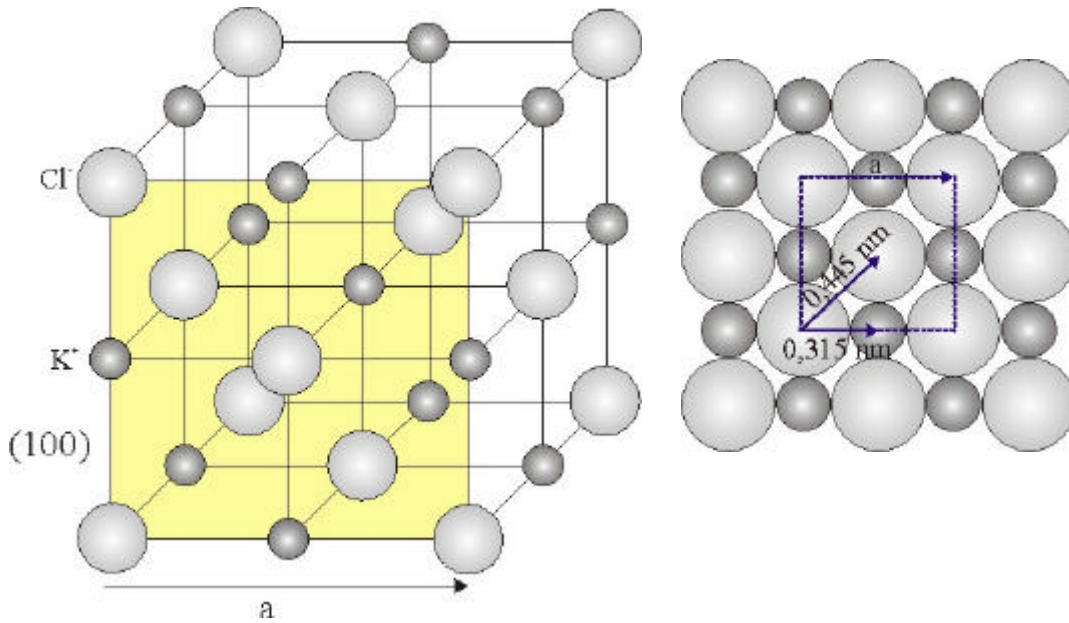


Abb. 4.28: Die Kristallstruktur von Kaliumchlorid besteht aus  $K^+$ - und  $Cl^-$ -Ionen, die abwechselnd auf die Gitterpunkte eines einfach kubischen Gitters gesetzt sind. Das Raungitter ist kubisch flächenzentriert. Jedes Ion ist von sechs nächsten Nachbarn der entgegengesetzten Ladung umgeben. Die (100)-Fläche ist durch die gelbe Fläche gekennzeichnet. Die Kantenlänge  $a$  der Elementarzelle beträgt 0,629 nm mit einem Cl-Cl Abstand von 0,445 nm.

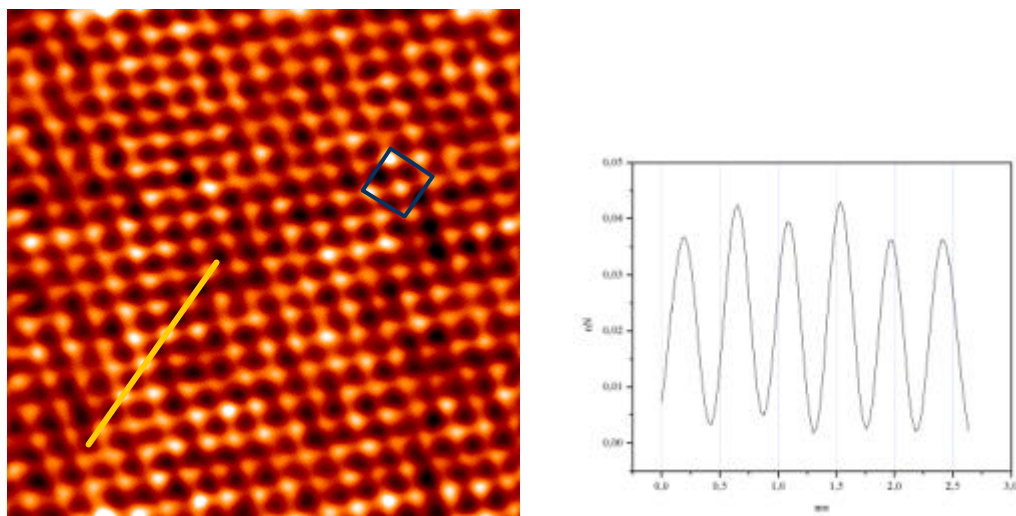


Abb. 4.29: 6 nm x 6 nm, Kraftaufnahme zeigt die atomar aufgelöste Struktur der KCl (100)-Oberfläche mit kubisch primitiver Symmetrie. Rechts, ein Linienprofil entlang der Markierung mit einem Cl-Cl Abstand von etwa 0,44 nm. Die Korrugation beträgt 0,024 nm.

Die Abbildung 4.29 zeigt eine AFM-Aufnahme der KCl (100)-Oberfläche im „contact“-Modus bei einer Auflagekraft von 2,8 nN. Die Aufnahme zeigt die Abbildung der quadratischen Anordnung der größeren Chlorid-Ionen. Die kleineren, in den Lücken zwischen den Chlorid-Ionen liegenden Kalium-Ionen können aufgrund des fehlenden Kontrastes nicht abgebildet werden. In dem Linienprofil findet man einen relevanten Abstand mit 0,44 nm, der in guter Übereinstimmung mit der Cl-Cl Bildungs-länge von 0,445 nm ist.

Kristalle enthalten verschiedene Arten von Gitterfehlern. Man unterteilt sie je nach ihrer räumlichen Ausdehnung in punktförmige, linienförmige und flächenhafte Gitterfehler. Zu den punktförmigen Fehlstellen zählen die Leerstellen und Zwischengitteratome. Eindimensionale Gitterfehler sind die Versetzungen, während die Korngrenzen die Gruppe der zweidimensionalen Gitterfehler bilden. Bei den Versetzungen handelt es sich um Gitterfehler mit einer linienförmigen Ausdehnung [98].

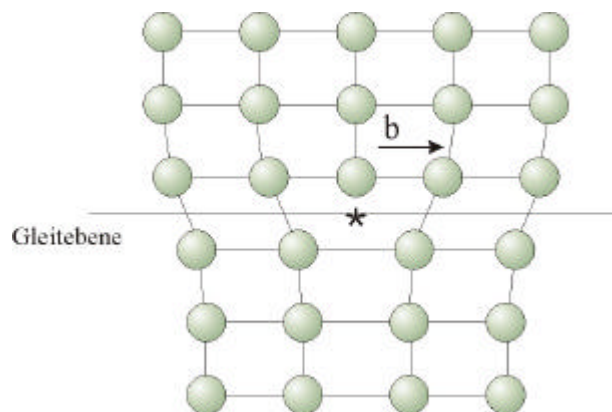


Abb. 4.30: Schematische Darstellung der Struktur einer Stufenversetzung.

Man unterscheidet zwischen Stufen- und Schraubenversetzungen. Stufenversetzungen können durch eine oder mehrere eingeschobenen Halbebenen im Gitter charakterisiert werden. Sie ermöglichen ein energetisch günstiges Gleiten des Kristalls entlang einer Gleitebene. Je nach Zahl der zusätzlichen Halbebenen hat der Burgersvektor  $b$  ganzzahlige Werte. Der Burgers-Vektor  $b$ , der den Betrag der Abgleitung bei Wanderung der Versetzung durch den Kristall angibt, steht senkrecht auf der Versetzungslinie (Abb. 4.30). Die Versetzungslinie steht dabei senkrecht zur Zeichenebene am Punkt zwischen eingeschobener Halbebene und Gleitebene (markiert durch \*).

Einen anderen Versetzungstyp stellt die Schraubenversetzung dar, in der die senkrecht zur Versetzungslinie stehenden Netzebenen nicht mehr voneinander getrennte

Netzebenen bleiben, sondern zu einer Schraubenfläche werden. Der Burgers-Vektor  $b$  liegt hier parallel zur Versetzungslinie (Abb. 4.31). Die beobachteten Oberflächen-Topographien, die durch eindimensionale Gitterfehler induziert wurden, werden im Kapitel 4.3.2 beschrieben.

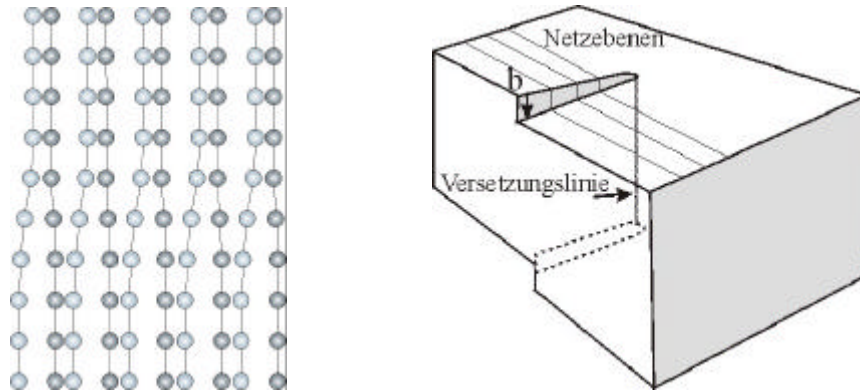
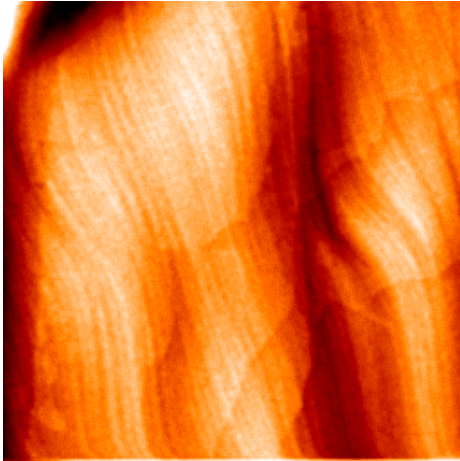


Abb. 4.31: Links ist die Struktur einer Schraubenversetzung als spiralförmige Anordnung von Netzebenen gezeigt. Nach einem vollständigen Umlauf um die Versetzungslinie wird die benachbarte Ebene erreicht. Rechts ist eine weitere Ansicht zur Veranschaulichung einer Schraubenversetzung [61].

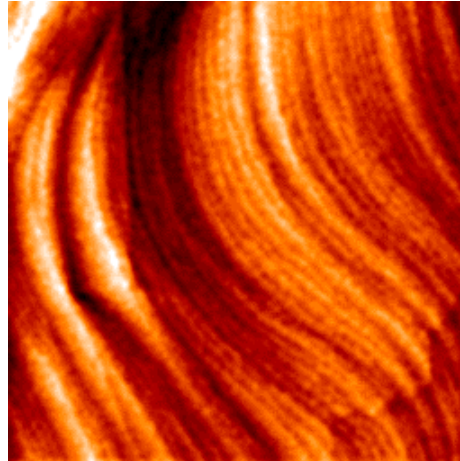
### 4.3.1 Spaltstrukturen an Luft und im UHV

Zur Charakterisierung der Spaltstrukturen von KCl (100) wurden Einkristalle sowohl an Luft als auch im UHV gebrochen, deren Oberflächen dann in beiden AFM-Modi untersucht werden konnten. Die Proben lassen sich parallel zur (100)-Fläche sehr leicht spalten, was an Luft durch einen leichten Schlag auf ein auf die Kristallkante gesetztes Skalpell erfolgen konnte. Es zeigt sich in den Untersuchungen, dass die an freier Atmosphäre hergestellten Spaltflächen bezogen auf ihre Oberflächenstruktur mehr oder weniger rekonstruiert sind. Dabei werden häufig geschlängelte Stufen (Bild 1, 2) mit seitlich verlaufenden Unterbrechungen von ebenfalls geschwungenen Terrassen beobachtet (Abb. 4.32). Weiterhin werden in der Abbildung (Bild 3, 4) abgerundete Terrassen aus ineinander übergehenden, monoatomaren Stufen festgestellt. Die Höhe der Monostufe beträgt 0,315 nm. Das Linienprofil zeigt die Stufenhöhe von 0,31 nm an der markierten Stelle im Bild 4.

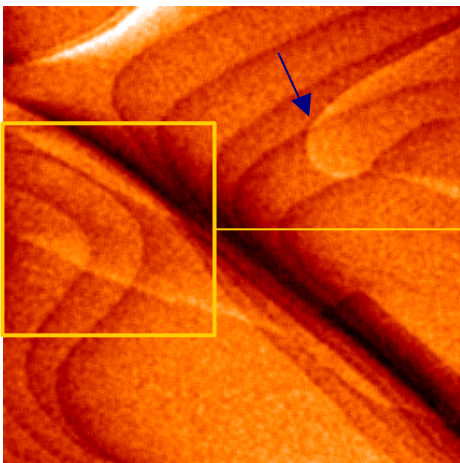
Der Grund für die Bildung dieser Stufenanordnung ist sehr wahrscheinlich die Adsorption von Wasser aus der Atmosphäre an der Oberfläche, in dem sich Kaliumchlorid löst. Im Vakuum -begünstigt durch schwaches Heizen- verdampft das Wasser, während das Kaliumchlorid rekristallisiert.



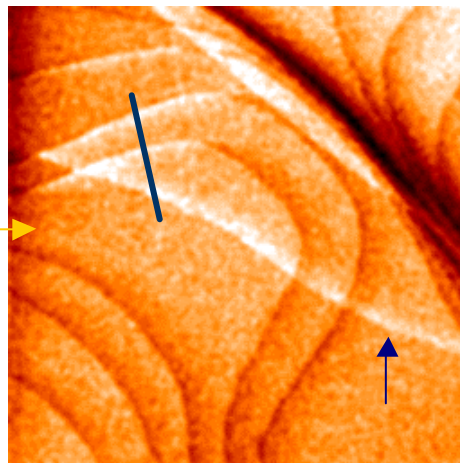
1: 1500 nm x 1500 nm



2: 1000 nm x 1000 nm

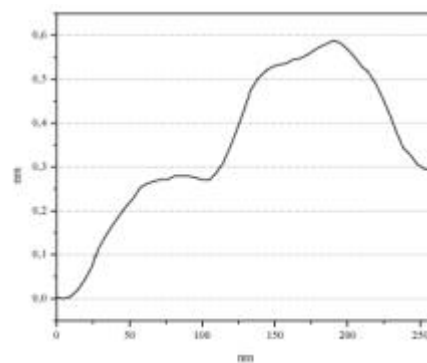


3: 1500 nm x 1500 nm



4: Offset, 1200 nm x 1200 nm

Abb. 4.32: *Geschwungene Stufenstrukturen, gebildet durch Rekristallisation der Oberfläche nach Verdampfung der Wasseradsorbatschicht. Rechts ein Linienprofil entlang der markierten Stelle im Bild 4 verdeutlicht etwa die monoatomare Höhe der Stufen.*

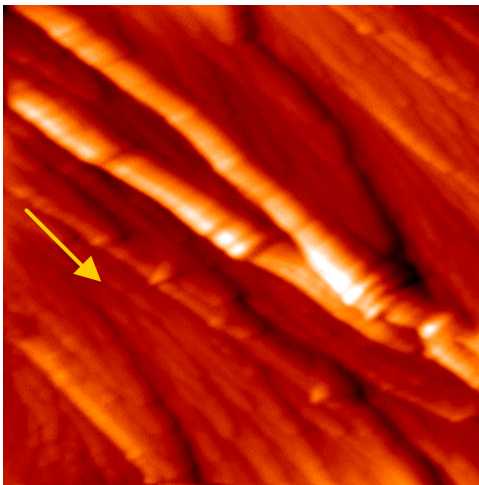


Neben der hohen Stufendichte in den Bildern 1 und 2 beobachtet man außerdem in den Bildern 3 und 4 einen unerklärlichen „Schleier“ (ca. 0,28 nm hoch) über Stufen hinweg, der in der Abbildung 4.32 mit Pfeilen versehen ist.

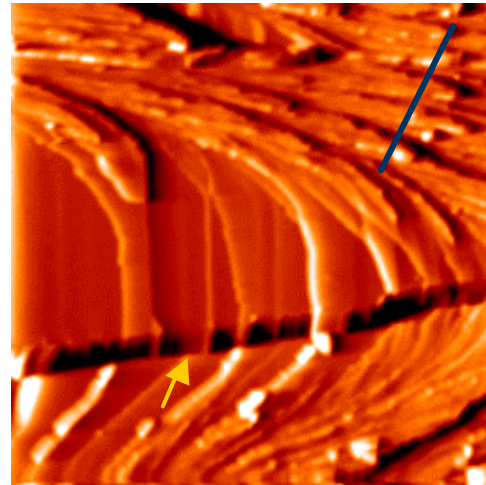


Um den Einfluss der Wasseradsorption auf die Spaltoberfläche zu minimieren, wurden UHV-gebrochene Proben vermessen. Dabei zeigten sich charakteristische Stufen in Form von Zacken (Abb. 4.33). Diese sind sehr rau und bilden meist höhere Stufen. Diese Zackenstufen, die in die Richtung der durch den Spaltvorgang verursachten Krafteinwirkung verlaufen, sind bis zu etwa 50 nm hoch. Interessant ist insbesondere das Auftreten von Zackenstufen und Terrassen im Bild 2, in dem die Terrassen etwa senkrecht zu den Zackenstufen verlaufen. Diese setzen sich über die 120 nm hohe Stufe (Pfeil) fort, die sich vor der Entstehung dieser Stufe durchgehend auf einer „Ebene“ befanden.

Inelastische Verformung des Kristalls (thermische Verformung und Spalten) erfolgt durch Wandern bzw. Erzeugung von Versetzungen. Wird dabei eine Schraubenversetzung, welche die Oberfläche durchstößt, in Bewegung gesetzt, so hinterlässt sie eine Stufe. Diese durch Gleiten der Schraubenversetzung erzeugte Stufe kann sowohl durch mechanische Erschütterung (Spalten) als auch durch thermische Spannung beim Abkühlen der Probe entstehen.

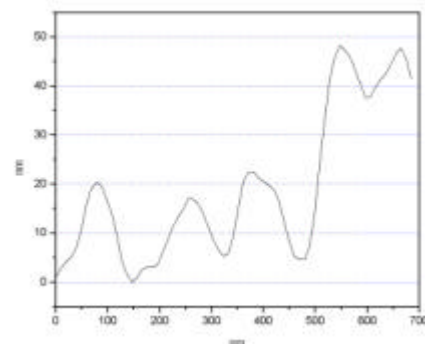


1: 1000 nm x 1000 nm



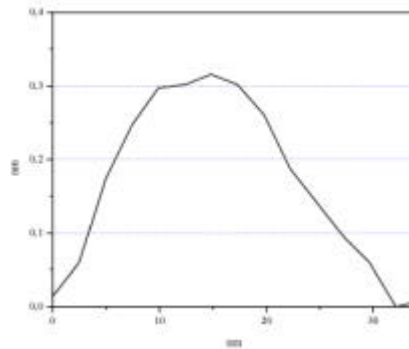
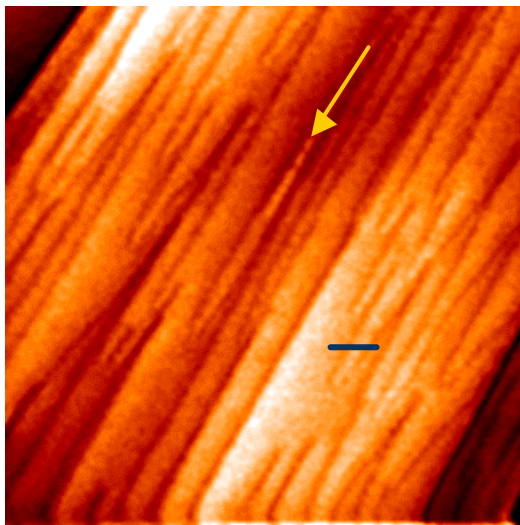
2: 2200 nm x 2200 nm

Abb. 4.33: Im UHV erzeugte KCl-Bruchstrukturen. Der Pfeil im Bild 1 gibt die Spaltrichtung an. Der Pfeil im Bild 2 deutet auf eine 120 nm hohe Stufe hin, die nach dem Bruchvorgang nachträglich entstanden ist. Das Linienprofil entlang der blauen Markierung im Bild 2 zeigt die hohe Korrugation der Bruchstufen.



Weiter kennzeichnend für die KCl-Bruchstrukturen sind die monoatomaren spitzen Stufen, die ebenfalls in Bruchrichtung parallel verlaufen (Abb. 4.34). Sie sind vorwiegend schmal und bilden einen Winkel bis zu etwa  $10^\circ$ .

Die Stufendichte sowie die Winkel der Spitzstufen hängen sehr von der Bruchgeschwindigkeit ab. Um eine Bruchfläche mit einer geringen Dichte von Stufen zu erzeugen, muß der Bruchvorgang sehr schnell und „glatt“ erfolgen. Dies lässt sich jedoch mit der vorgegebenen UHV-Brucheinrichtung nicht ganz realisieren.



580 nm x 580 nm

Abb. 4.34: Im „non-contact“-Modus gemessene Topographie-Aufnahme einer Bruchstruktur. Die spitzen Stufen sind in Richtung der mit einem Pfeil angedeuteten Spaltrichtung orientiert. Das Linienprofil zeigt die Höhe und Breite einer monoatomaren, schmalen Stufe.

Bei der Auflösung der atomaren Struktur von KCl (100) Oberfläche konnte im Abbildungsprozeß ebenfalls die „stick-slip“-Bewegung der Spitze in Scanrichtung beobachtet werden. Das richtungsabhängige Reibungsbild, das in einem Winkel von  $0^\circ$  aufgenommen wurde, zeigt hier die nahezu quadratische Symmetrie der atomaren Anordnung (Abb. 4.35). Deutlich sind im Profildiagramm die Unstetigkeiten beim Überspringen der einzelnen Atome zu sehen. Die Lateralkraft steigt zunächst während des Scanvorschubs an, bis ein Schwellwert zur Überwindung der „stick“-Position erreicht wird. Nach dem Erreichen dieses Punktes überquert die Spitze das Atom sprunghaft und entspannt sich dabei teilweise, so dass die Lateralkraft sprunghaft zurückgeht (Kap. 3.1.4). Durch diesen Reibungsverlust wird die potentielle



Energie in Wärmeenergie dissipiert. Die eingesetzte Spitze, mit der die „stick-slip“-Bewegung beobachtet werden konnte, hatte eine geringe Federkonstante von 0,1 N/m. Neben der Federkonstante hat auch das Material der Spitze einen Einfluß auf diesen Prozeß. Denn je nach Material können starke Adhäsionen und destruktive Vorgänge während der Abbildung zwischen Spitze und Oberfläche stattfinden [111]. Damit lässt sich also die Realisierung des Oberflächenprofils durch den „stick-slip“-Effekt auch am Beispiel von KCl (100) zeigen. Ähnliches Wechselwirkungsverhalten wurde unter den Alkalihalogeniden auch auf NaF beobachtet und mittels Simulationen analysiert [110].

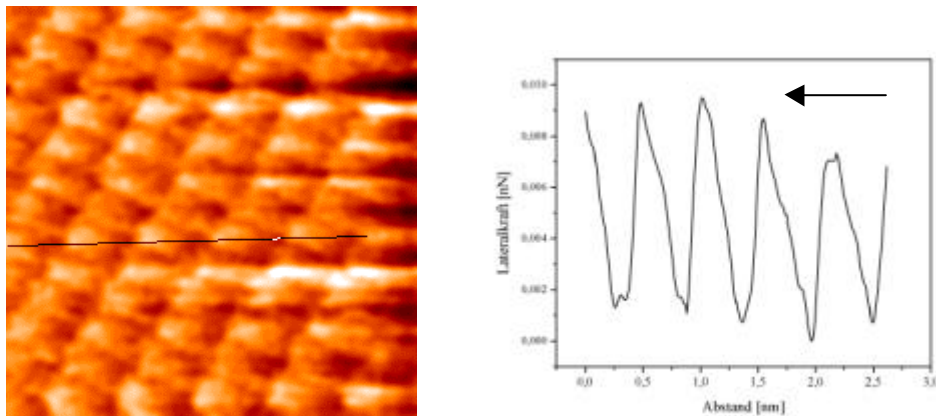
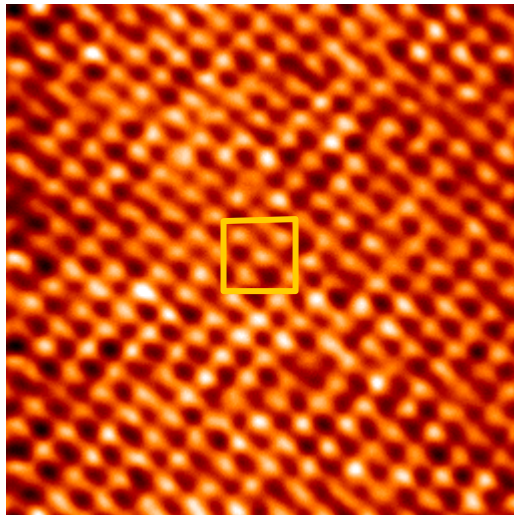


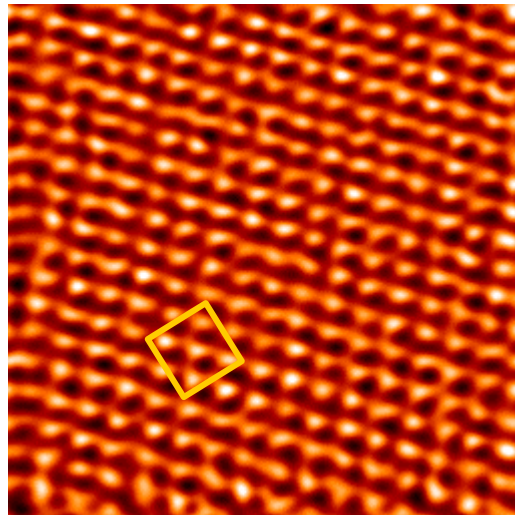
Abb. 4.35: *Lateralkraft-Bild, 3 nm x 3 nm. Darstellung des beobachteten atomaren „stick-slip“-Prozesses auf KCl (100) mit einem Linienprofil in x-Richtung aus dem Scanrücklauf. Bildlich wird das „stick-slip“-Verhalten durch unterschiedliche Farbkontraste an den einzelnen Atomen deutlich. Hell entspricht den hohen Reibungskräften, dunkel den niedrigen Reibungskräften. Entsprechend steigt die Kraft im Profildigramm langsam an bzw. sinkt schnell ab. Der Pfeil gibt die Scanrichtung an.*

Zum besseren Abbildungsverständnis wurde bei der atomaren Strukturauflösung auch auf der KCl (100)-Oberfläche eine Meß-Studie in Abhängigkeit von Scanwinkel durchgeführt (Abb. 4.36) und dabei der Einfluß der Drift untersucht. Die Oberfläche wird bei der Winkeländerung in einem definierten Steigungswinkel zur Horizontalen gerastert.

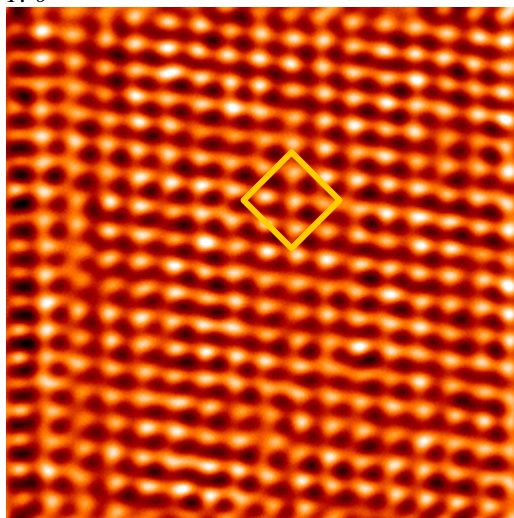
Die Drift-Verzerrungen sind häufig richtungsabhängig und können manchmal eine Oberflächen-Rekonstruktion vortäuschen. Dabei unterscheidet man zwischen thermischer Drift und durch die Regelungstechnik bedingter Drift. Bei jedem neuen Rastervorgang eines Bildes relaxieren die Piezokristalle in x- und y- Richtung unterschiedlich schnell (creep), woraus die Verzerrungen wie Stauchung und Streckung in den Bildern resultieren.



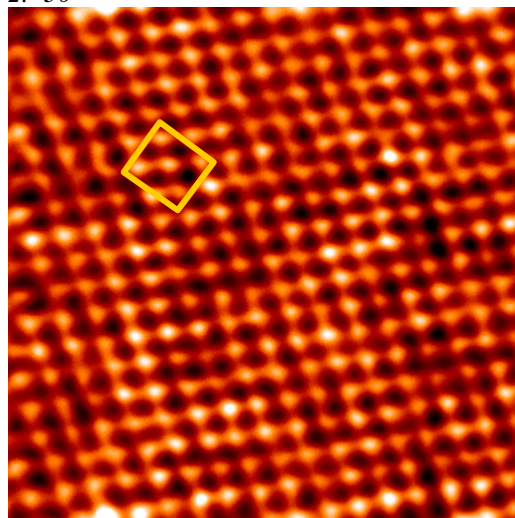
1: 0°



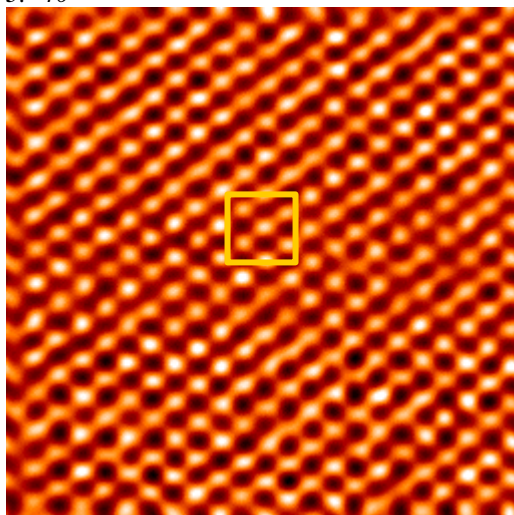
2: -30°



3: -40°



4: -60°



5: -90°

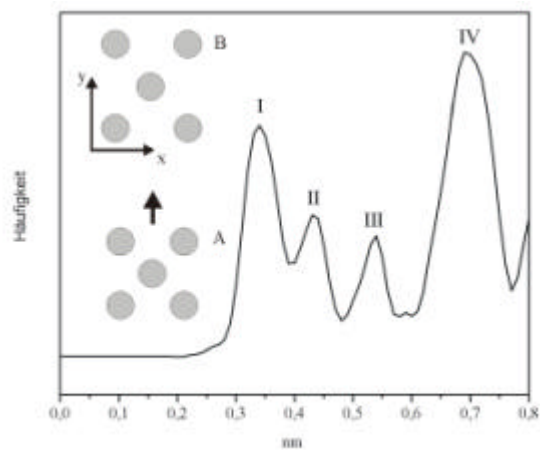
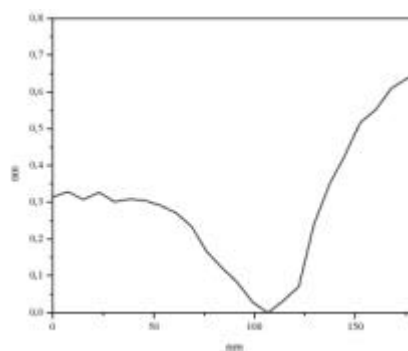
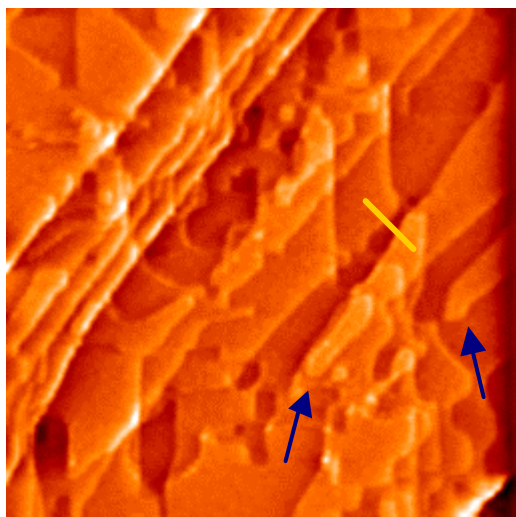


Abb. 4.36: 6 nm x 6 nm große Kraftbilder (1-5) zeigen die Änderung der Symmetrierichtung der Atome in Abhängigkeit vom Scanwinkel. Anhand eines Paarkorrelationsdiagramms soll beispielsweise die Auswirkung der Drift auf die Cl-Cl Abstände und die Verzerrung (Modell B) der kubisch primitiven Symmetrie in x- und y-Richtung verdeutlicht werden. (Modell A stellt die unverzerrte Struktur dar).

Die atomare Struktur der KCl-Oberfläche bleibt bei Variation des Scanwinkels von  $0^\circ$  bis  $-90^\circ$  bestehen. Das steht im Gegensatz zur Winkelstudie bei der Messung auf der amorphen Lithosilglas-Oberfläche (Kap. 4.1.4), in der die atomare Strukturauflösung entscheidend vom Scanwinkel abhängt. Bei Änderung des Winkels dreht sich die verzerrt-aufgelöste kubische Oberflächensymmetrie entsprechend mit (gelbe Kästchen). Der mittlere Cl-Cl Abstand, wie man es im Paarverteilungsdiagramm finden kann, beträgt 0,43 nm (II). Die beiden Abstände bei 0,34 nm (I) und 0,54 nm (III) sind durch die Verzerrungen der Struktur in x- und y-Richtung (Streckung) zu erklären (Modell B im Paarverteilungsdiagramm). Der Abstand bei 0,69 nm (IV) folgt aus der Überlagerung der Abstände von (I). Für die Driftkorrekturen bedarf es in der Regel längerer Relaxationszeit der Piezoelemente. Solche drift-bedingten Abbildungsfehler wie die unterschiedlich gemessenen Gitterabstände von Cl-Ionen (I, III) lassen sich dagegen korrigieren, indem man eine hohe Scan-Geschwindigkeit wählt. Rastert man jedoch mit niedriger Scan-Geschwindigkeit, so erhält man einen hohen Kontrast aber stattdessen eine größere Drift. Das hat zur Folge, daß man sich bei den Experimenten häufig für eine Mittelstellung in der Wahl der Scanparameter entscheidet.

### 4.3.2 Charakterisierung der Verdampfungstopographien

Die Gestaltänderungen der Spaltstufen an der Oberfläche während der Temper-Experimente sind eine Folge von Sublimation sowie Diffusion der KCl-Moleküle über Terrassen oder an Stufen. Bei der thermischen Behandlung von Kaliumchlorid zeigt sich bereits bei  $120^\circ\text{C}$  die erste deutliche Topographieänderung an der Oberfläche (Abb. 4.37). Man erkennt eine Abrundung der monoatomaren Spitzstufen, die in der Abbildung mit Pfeilen angedeutet sind. Man findet neben diffusionsbedingter „Auflösung“ von Stufen auch geometrisch geformte Vertiefungen bzw. Gruben. Das Linienprofil zeigt senkrecht zu parallel verlaufenden Stufen an einer Übergangsstelle zwischen den Stufenreihen den Verlauf von ca. 0,6 nm Höhe (doppelte Stufe) zu 0,3 nm (einfache Stufe), wobei der letztere Wert der Höhe einer Monostufe entspricht. Die Abbildung 4.38 zeigt weiterhin an einer anderen Stelle der Oberfläche eine Struktur, die sich durch Lochkeimbildung gebildet hat. Der Ursprung der Lochkeimbildung wird an einem punktuellen Gitterfehler an der Kristalloberfläche hervorgerufen.



1800 nm x 1800 nm

Abb. 4.37: Erstes Stadium der topographischen Entwicklung nach thermischer Behandlung bei 120°C/4h. Die Stufen haben sich an der Spitze abgerundet, so daß stellenweise nur der vordere Teil der Spitzen zurückgeblieben ist. Das Linienprofil (gelbe Linie) zeigt die Stufenhöhe an einer Übergangsstelle von einer doppelten zur einfachen Stufe.

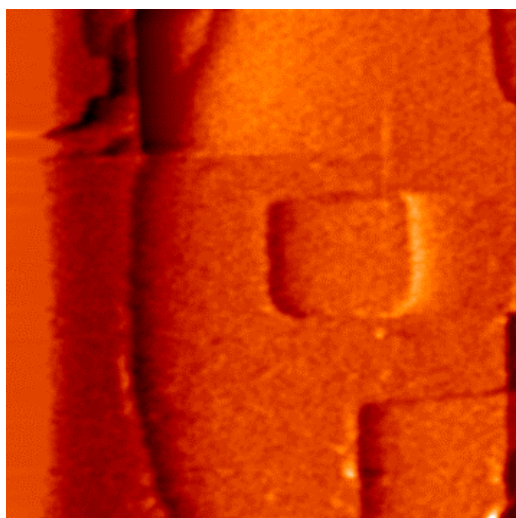
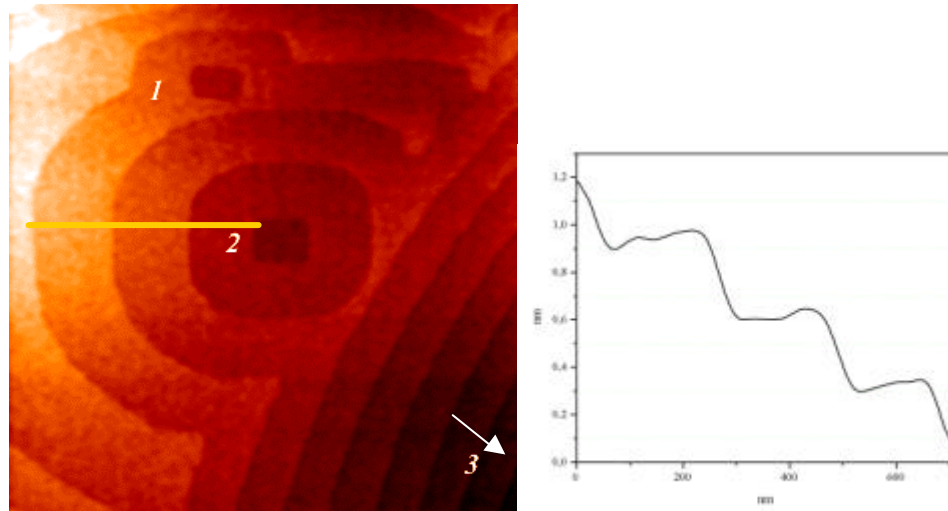


Abb. 4.38: Die Aufnahme zeigt an einer Stelle der KCl-Oberfläche die Lochkeimbildung nach thermischer Behandlung nach 120°C.

600 nm x 600 nm

Mit zunehmender Verdampfung lassen sich verschiedene Typen von Topographien zeigen, die vor allem durch Versetzungen im Kristall induziert werden. Nach einem Fortschritt in der thermischen Behandlung bis zu einer Temperatur von 400°C für etwa eine Stunde lassen sich typische topographische Verdampfungsstrukturen beobachten, die im Folgenden näher beschrieben werden.





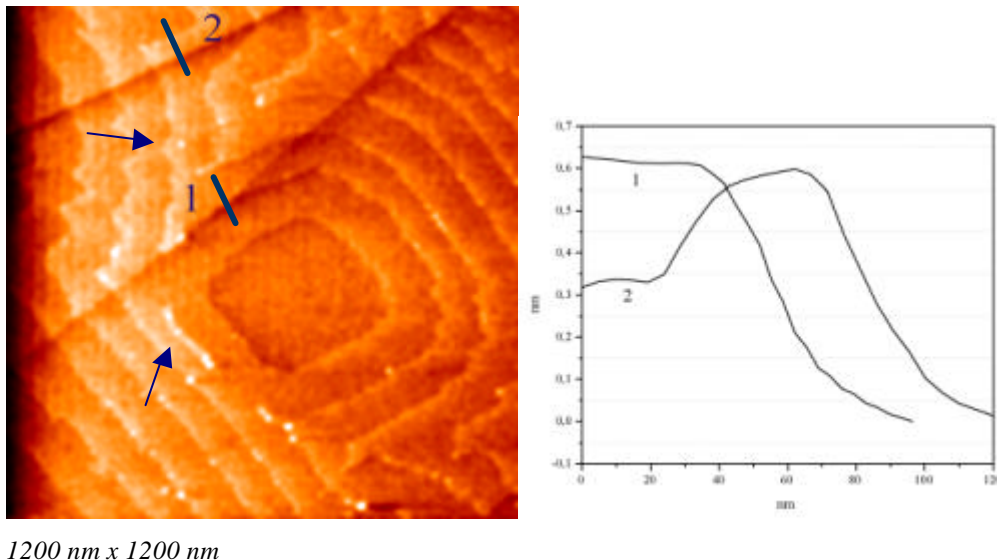
1500 nm x 1500 nm

Abb. 4.39: Im „non-contact“-Modus aufgenommene Topographie einer Verdampfungsgrube mit konzentrischen Stufen. Das Linienprofil (rechts) verdeutlicht die Höhe von monoatomaren Stufen.

Es ließen sich auf der Kaliumchloridoberfläche Verdampfungsgruben mit einer konzentrischen Stufenanordnung finden (Abb. 4.39). Die Stufen haben meist monoatomare Stufenhöhe. Solche Verdampfungstopographien können auf wiederholte Lochkeimbildung an einer Stufenversetzung und Auswachsen der Lochkeime zu zweidimensionalen Löchern zurückgeführt werden. Die Stufen umgeben drei Lochgruben. Die erste (2) in der Mitte des Bildes bildet eine nahezu quadratische Form, die sich jedoch vom Zentrum nach außen links hin zunehmend zu einer Kreisform entwickelt. Diese Ringe verschmelzen dann mit Stufen einer weiteren Verdampfungsgrube, deren Zentrum sich rechts unten (3) außerhalb des Bildes befindet. Die obere Lochgrube (1) hat eher eine verzerrte Quadratform, die ein drittes Zentrum darstellt, von dem aus die Verdampfung erfolgt ist.

Interessanterweise ließ sich an einer anderen Stelle der Oberfläche eine ähnliche Verdampfungsgrube finden, die hier von zwei auseinander laufenden Stufen geschnitten wird (Abb. 4.40). Die monoatomaren Stufen setzen sich angrenzend beim Übergang zur jeweilig nächsten Terrasse entsprechend fort. Die Linienprofile senkrecht zum Verlauf der Terrassen zeigen beide eine Stufenhöhe von ca. 0,62 nm. Wahrscheinlich handelt es sich hier um niedrige Gleitstufen, die beim Abkühlen des Kristalls nach der Verdampfung erzeugt wurden. Es sind außerdem bei genauer Betrachtung des Bildes unmittelbar auf der ersten Stufe um die Grube noch Reste (kleine Pfeile) zu erkennen, die von einer aufgelösten bzw. verschobenen Stufe zurückgeblieben sein

können. Ähnliche Spuren sind als runde Partikel an anderen Stufen zu erkennen. Am zackigen Verlauf der Monostufen im oberen linken Bereich ist zu erkennen, dass die Stufen teilweise an diesen Partikeln hängen geblieben sind. Wahrscheinlich handelt es sich um Verunreinigungen, die bei der Verdampfung an die Oberfläche gelangt sind.



1200 nm x 1200 nm

Abb. 4.40: Kraftaufnahme von einer durch Stufen unterbrochenen Verdampfungsgrube. Die zwei Gleitstufen bilden zu den monoatomaren Stufen, welche die Grube umgeben bzw. sich von ihr wegbewegen, eine Höhe von etwa 0,62 nm (Linienprofile 1 und 2).

In der Abbildung 4.41 beobachtet man ein aus monoatomaren Stufen bestehendes lamellares System (Bild 1). Die Mitte des Bildes bildet etwa den Bereich, in dem zwei Verdampfungsgruben aneinander stoßen. Die Stufenstruktur scheint in diesem Bild in zwei Richtungen (gelbe Pfeile) zu verlaufen. Folgt man im unteren, linken Bildbereich der Pfeilrichtung, findet man eine aus monoatomaren Stufen bestehende Verdampfungsgrube mit einer Quelle (Bild 2), an der eine Stufe entsteht. Der Ursprung einer solchen Grubenform an der Oberfläche wird durch eine Schraubenversetzung hervorgerufen. Wie durch Linienprofile bestätigt werden kann, haben diese Stufen ebenfalls eine monoatomare Höhe von etwa 0,31 nm (Bild 3). Insbesondere kann mittels mehrerer Linienprofile am Zentrum der Verdampfungsgrube gezeigt werden, wie die Ursprungsstufe aus der Oberfläche hervorgeht.

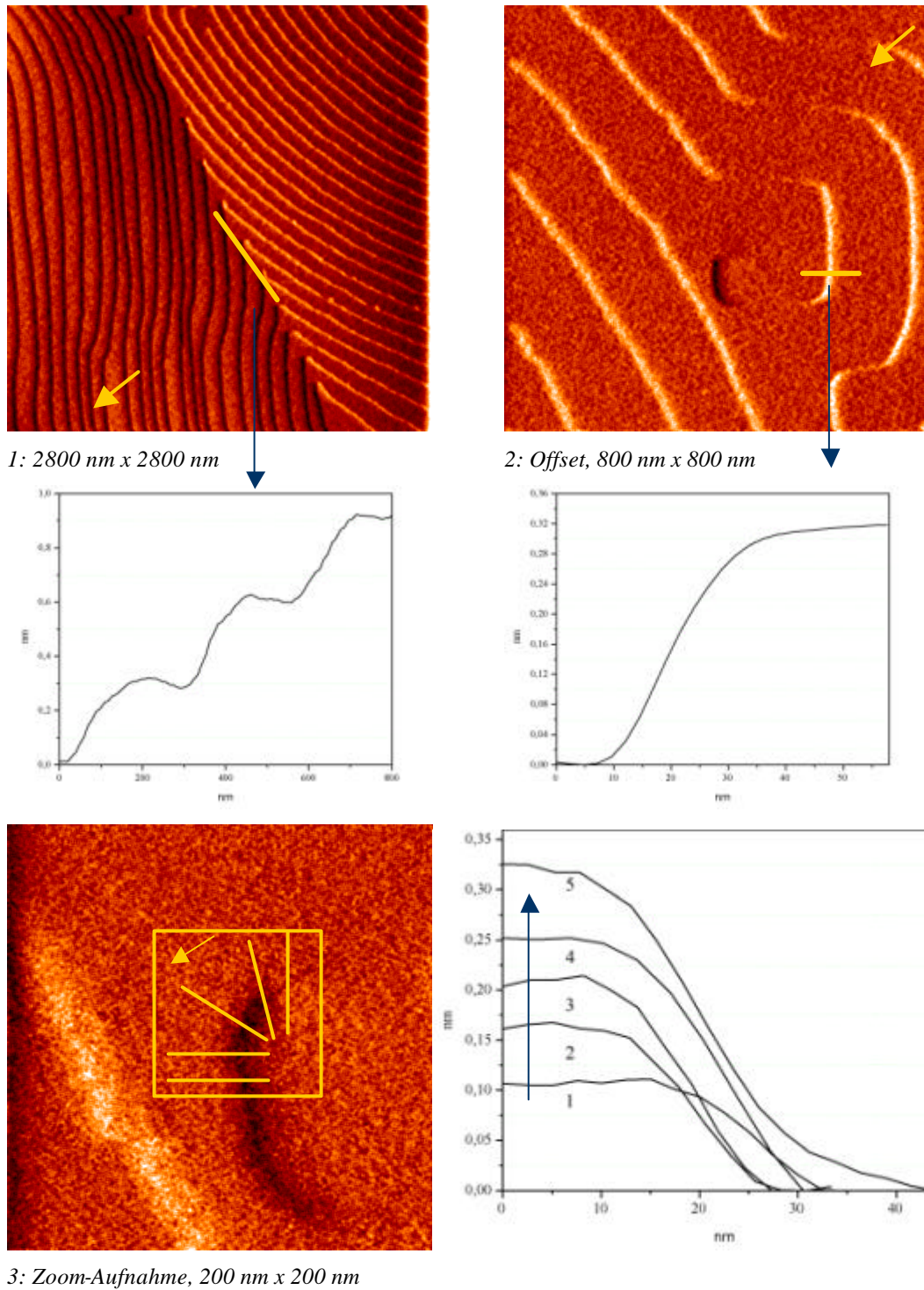
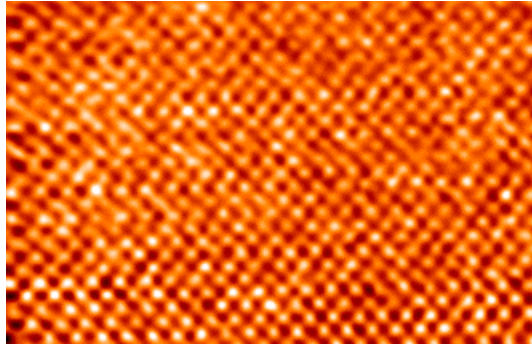


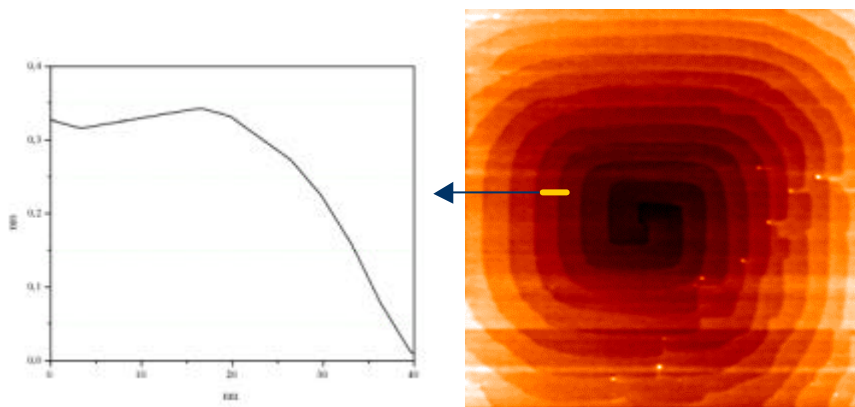
Abb. 4.41: Kraftaufnahmen nach dem Tempern bei 400°C. Hier ist ein aus monoatomaren Stufen (Linienprofile) bestehendes lamellares System mit einer durch Schraubenversetzung erzeugten Verdampfungsgrube dargestellt. Der gelbe Pfeil im Bild 1 deutet auf den Richtungsverlauf der Stufen zum Grubenzentrum im Bild 2 hin, welches aus einer Schraubenversetzung an der Oberfläche hervorgeht. Die Linienprofile zeigen in der Zoom-Aufnahme (Bild 3) fortlaufend (Pfeilrichtung) die Änderung der Stufenhöhen an den entsprechenden Markierungen (gelbe Linien) bis zur vollständigen Höhe einer Monostufe.



4: 11 nm x 7 nm, atomare Auflösung der Oberfläche am Stufenursprung im Bild 3.

Eine Hochauflösung am Zentrum der Grube zeigt außerdem die quadratische Strukturordnung der Chlorid-Ionen (Bild 4). Es sind insgesamt zahlreiche atomare Abbildungen in der Nähe von verschiedenen Verdampfungszentren erzielt worden, die keine atomare Versetzung finden ließen.

Zu den aus monoatomaren Stufen bestehenden Verdampfungsgruben gehören auch die runden Verdampfungsspiralen (Abb. 4.42). Diese Doppelspiralen werden durch zwei benachbarte Schraubenversetzungen gleichen Windungssinns im Gitter gebildet. Wie es in der Abbildung weiter erkennbar wird, sind manche Stufen während der Verdampfung an Verunreinigungen hängen geblieben und nehmen nach außen hin eine zunehmend runde Form an.

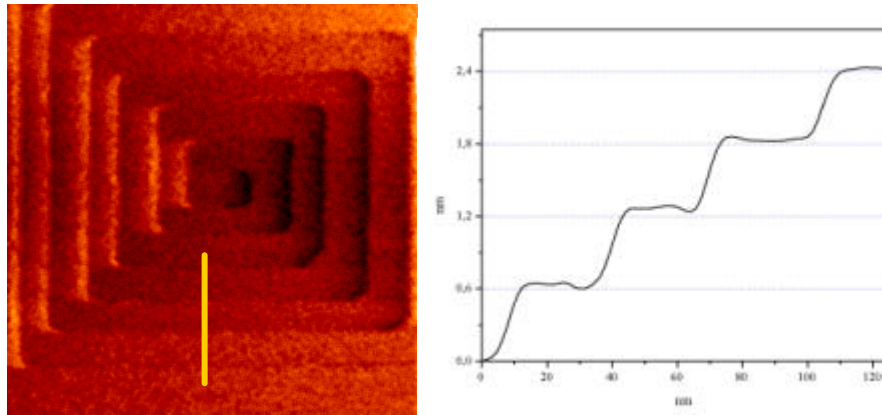


1100 nm x 1100 nm

Abb. 4.42: Im „non-contact“-Modus aufgenommene Topographie einer Verdampfungsgrube mit einer Doppelspirale aus monoatomaren Stufen (Linienprofil).



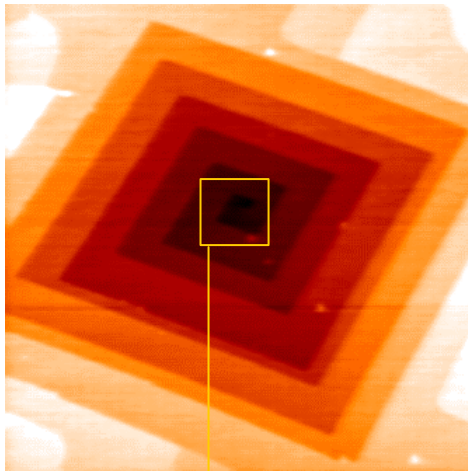
Es wurden bei weiteren AFM-Untersuchungen der Kaliumchloridoberfläche ferner Verdampfungsrillen gefunden, die durch Schraubenversetzungen mit dem Burgersvektor 2 erzeugt worden sind. Dazu gehört, wie die Abbildung 4.43 zeigt, die eckige Verdampfungstopographie mit der Einfachspirale. Die Stufen haben eine Höhe von ca. 0,62 nm. Die Stufen verlaufen dabei in [100] Richtungen.



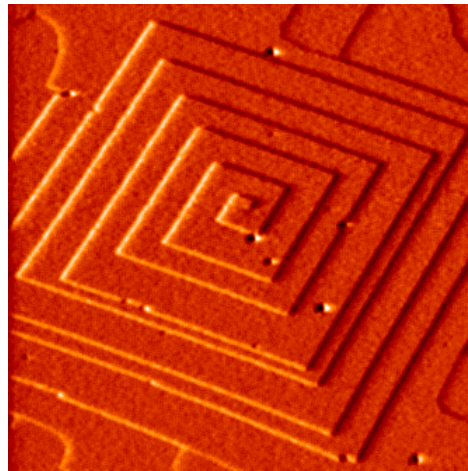
400 nm x 400 nm

Abb. 4.43: Im „contact“-Modus aufgenommene Verdampfungstopographie mit einer Einfachspirale mit doppelter Stufenhöhe.

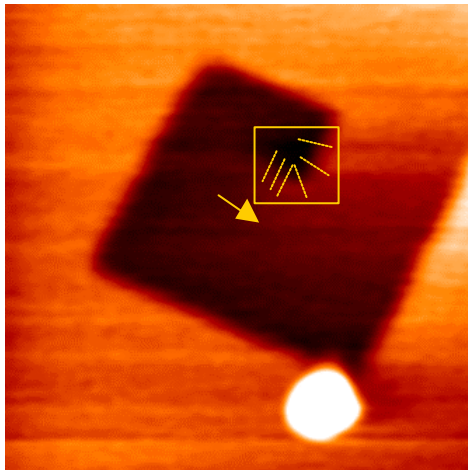
Die Abbildung 4.44 zeigt weiterhin eine im „non-contact“-Modus aufgenommene, eckige Verdampfungsspirale. Auch hier wird eine doppelte Stufenhöhe gefunden. Die Stufen verlaufen hier quadratisch um ein an einer Schraubenversetzung entspringendes Spiralenzentrum. Die Kantenecken der Stufen bilden aufgrund einer größeren Bild-Drift in y-Richtung einen Winkel von ca.  $104^\circ$  statt  $90^\circ$ , weil der Scanner in diese Richtung langsamer scant. Mittels der Linienprofile kann man zusätzlich auch hier darstellen, wie die doppelte Stufe aus der Oberfläche austritt.



Topographie-Bild, 600 nm x 600 nm



Frequenz (df)-Bild



Zoom-Bild, 100 nm x 100 nm

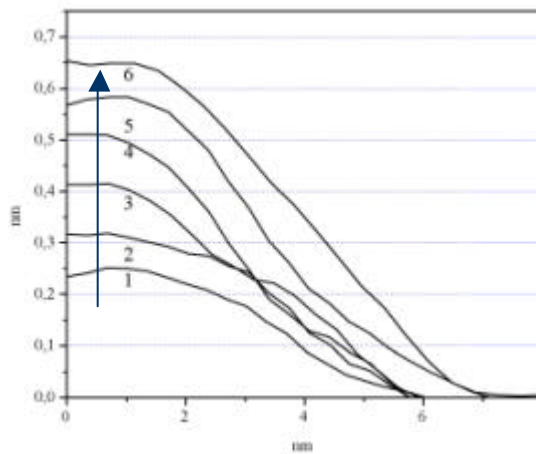
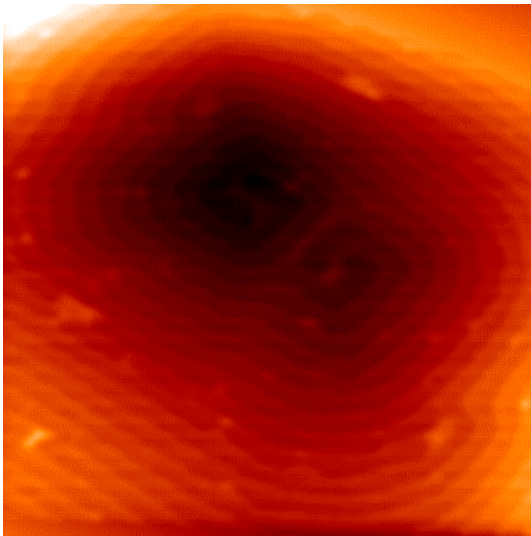
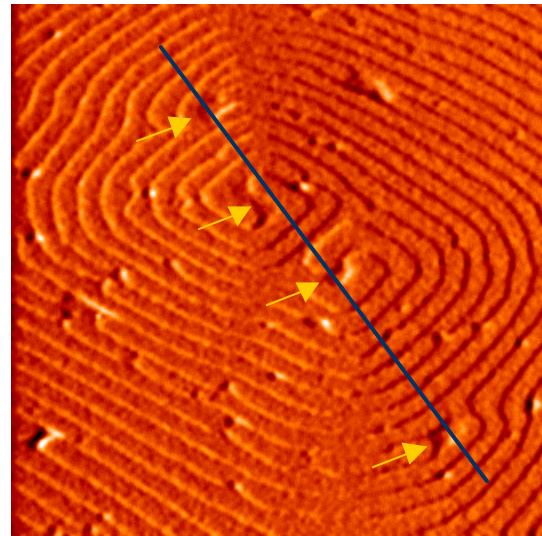


Abb. 4.44: Im „non-contact“-Modus aufgenommene Topographie- und Frequenzbilder von einer aus einer Schraubenversetzung entstandenen, nahezu quadratischen Verdampfungsspirale. Die Linienprofile zeigen im Zoom-Bild von links nach rechts gehend (Pfeilrichtung), wie die 0,62 nm hohe Doppelstufe aus dem Zentrum der Spirale heraustritt.

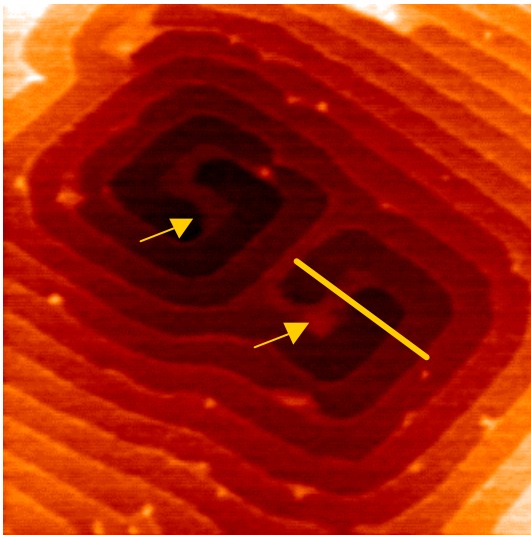
Eine weitere Verdampfungsrube stellt die aus Doppelspiralen bestehende Topographieaufnahme in der Abbildung 4.45 dar. Hier liegt wahrscheinlich eine sogenannte „twist boundary“ mit mehreren Schraubenversetzungen auf einer Reihe vor (Linie im df-Bild). Diese Kleinwinkelkorngrenzen sind Kristallbereiche, die gegeneinander verdreht sind („twist“), im Gegensatz zu anderen Bereichen, die zu einander verkippt sind („tilt“). Die Stufen sind hier monoatomar hoch.



Topographie-Aufnahme, 1500 nm x 1500 nm



Frequenz (df)-Aufnahme



Zoom-Bild, 1000 nm x 1000 nm

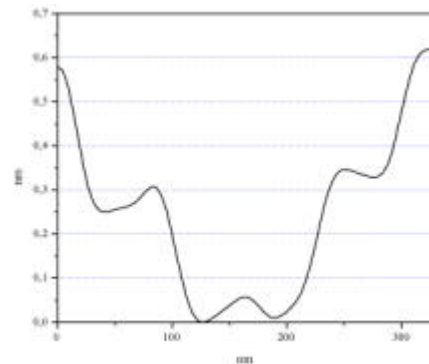
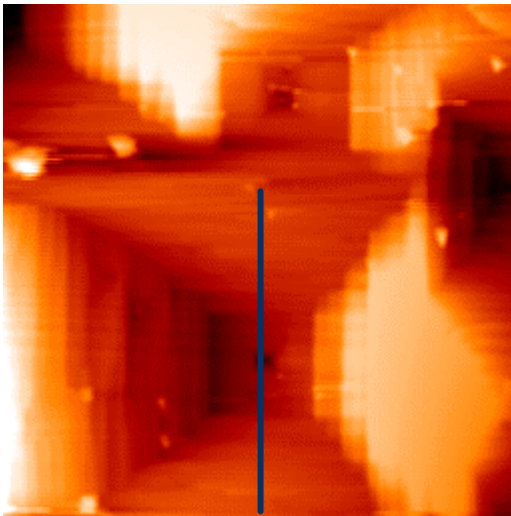


Abb. 4.45: Im „non-contact“-Modus abgebildete Verdampfungsstruktur mit „twist boundary“ (df-Bild), die durch mehrere Schraubenversetzungszentren (gelbe Pfeile) charakterisiert ist. Das Zoom-Bild zeigt zwei Zentren mit jeweils zwei Schraubenversetzungen gleichen Windungsinns. Das Linienprofil zeigt die monoatomaren Stufenhöhen.

Eine Erhöhung der Verdampfungstemperatur auf 500°C ergab für eine Stunde, dass die Oberfläche bis zu etwa 35 nm tiefe Verdampfungsgruben bildet und sich dabei stärker aufraut (Abb. 4.46). Dazu werden auf der Oberfläche immer seltener solche Verdampfungsstrukturen, aber mehr Stufen gefunden.

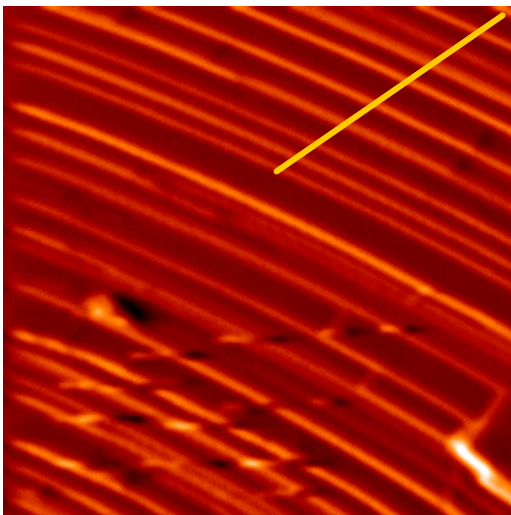
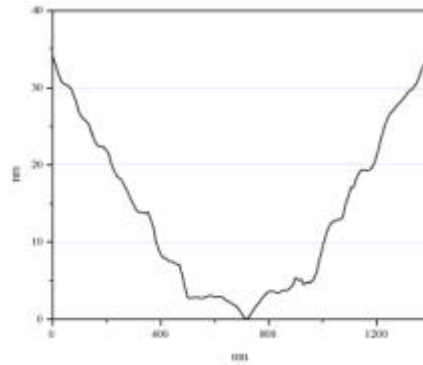
Die in den Abbildungen dargestellten Mikrographen zeigen zudem einige Oberflächen-Topographien, die nach Verdampfung bei einer Temperatur von 600°C für zwei Stunden (Abb. 4.47) bzw. 740°C für zwei Minuten (Abb. 4.48) gemessen wurden. Die Oberfläche zeigt nach 600°C vorwiegend die parallelen und hohen Stufen mit

einer maximalen Höhe von etwa 20 nm, die auch bei 500°C auftreten. Offensichtlich scheint bei höheren Temperaturen eine Tendenz zur Bildung von Makrostufen, die vorwiegend in [100]-Richtung verlaufen, vorzuliegen. Im letzten Temper-Experiment bei 740°C wurde die Probe kurz bis zu einer Oberflächenschmelze geführt. Die vermessenen Stufen in der Topografie-Aufnahme ergeben jedoch sehr geringe Höhen bis zu monoatomarem Maßstab, die durch Rekristallisation der Oberfläche nach der Abkühlung entstanden sind.



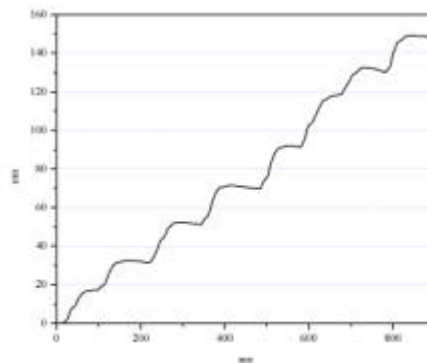
2500 nm x 2500 nm

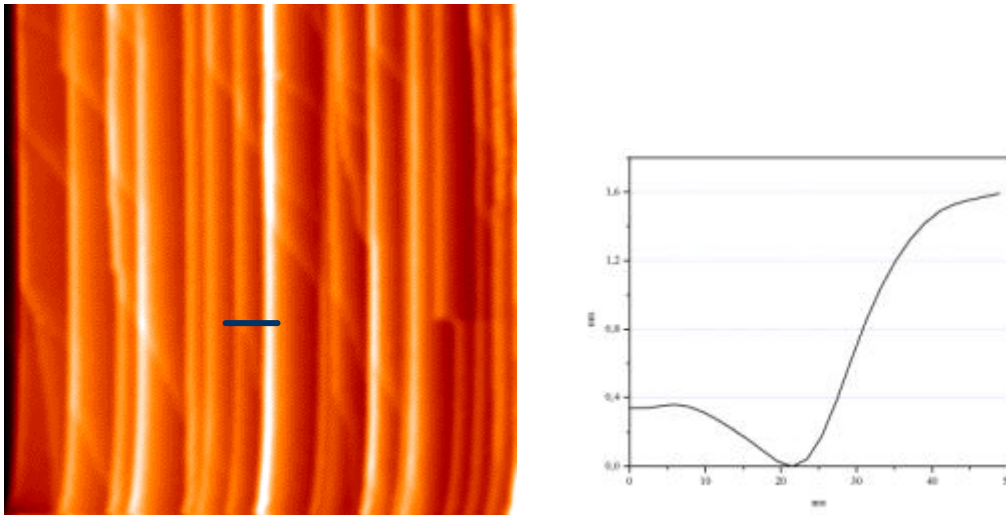
Abb. 4.46: Kraftaufnahme von Verdampfungsstruktur der KCl-Oberfläche nach 500°C/1h.



1800 nm x 1800 nm

Abb. 4.47: Kraftaufnahme von Makrostufen auf der Kaliumchloridoberfläche nach 600°C/2h.





500 nm x 500 nm

Abb. 4.48: Kraftaufnahme der Mikrostrukturen auf Kaliumchloridoberfläche nach 740°C/2Min..

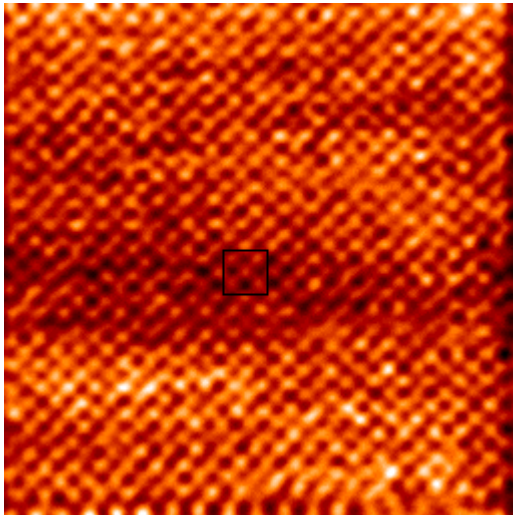
### 4.3.3 Elastische und inelastische Deformation

Im Einkristall sind die elastischen Eigenschaften aufgrund der Anisotropie in verschiedenen kristallographischen Richtungen unterschiedlich. Zur Beschreibung des elastischen und inelastischen Verhaltens sind in der Regel eine Reihe von Größen wie beispielsweise Elastizitäts- und Schubmodul erforderlich. Die inelastische bzw. plastische Verformung von Einkristallen erfolgt besonders durch Gleitung längs bestimmter Netzebenen des Kristalls, besonders solcher mit kleinen Miller-Indizes, deren Betrag von Spannung bzw. ausgeübter Kraft abhängig ist [75]. Eine andere Ursache stellen die Platzwechselfvorgänge von eingelagerten Atomen wie die der Spitzenatome dar.

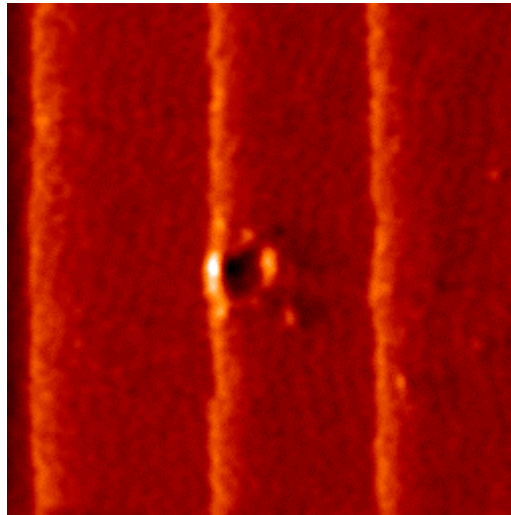
Auf der Oberfläche des relativ weichen Kaliumchlorid-Kristalls konnten sowohl elastische als auch inelastische Deformationen der Oberfläche studiert werden (Abb. 4.49). In der oberen Bildreihe wurde die atomare Struktur einer Stufenoberfläche mit einer Auflagekraft von 1,2 nN aufgelöst. Eine Vergrößerung des Scanbereichs zeigt dann im Anschluß deutlich die destruktive Wirkung der Spitze nahe der Stufenkante. Nach einer Studie wurde dann eine Kraftauflage von unterhalb 1,2 nN als elastisch wirkender Parameter auf der KCl-Oberfläche identifiziert, wie es in der unteren Bildreihe deutlich wird.



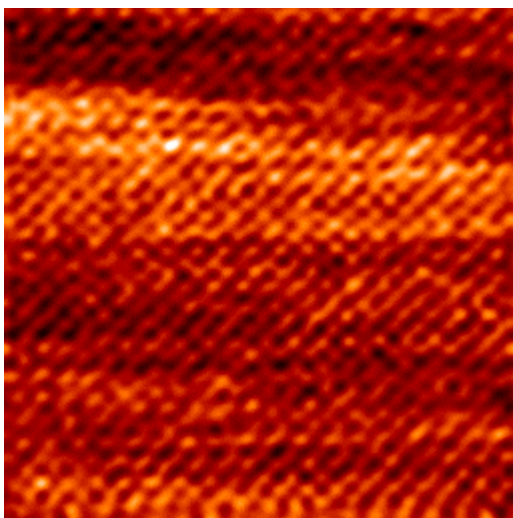
Es konnte ferner unter häufiger Reproduktion trotz einer induzierten Deformation der Oberfläche durch die härtere Si-Spitze erstmals beobachtet werden, wie die aufgelöste kubische Struktursymmetrie der Atome unter diesem Prozeß fehlerfrei erhalten bleibt.



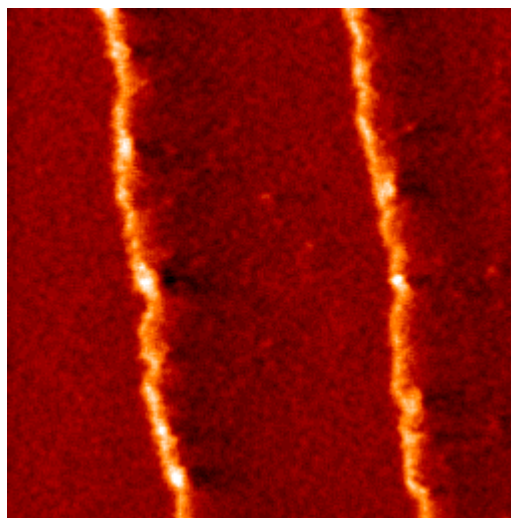
Kraftbild, 10 nm x 10 nm,  $F = 1,2$  nN



Kraftbild, 200 nm x 200 nm,  $F = 1,1$  nN



Kraftbild, 10 nm x 10 nm,  $F = 1,1$  nN



Kraftbild, 150 nm x 150 nm,  $F = 1,1$  nN

Abb. 4.49: Inelastisches (obere Bildreihe) und elastisches (untere Bildreihe) Wechselwirkungsverhalten zwischen der Spitze und der KCl-Oberfläche mit atomarer Auflösung der gescannten Strukturfläche an zwei unterschiedlichen Stufen. Die Deformationsgrenze der KCl-Oberfläche liegt bei 1,2 nN. Die quadratische Symmetrie (Quadrat im Bild der oberen Reihe) wird trotz der starken Wechselwirkungen beibehalten.

Selbst der interatomare Cl-Cl Abstand von 0,45 nm kann gemessen werden. Obwohl man theoretisch erwarten könnte, dass die atomare Struktur unter den gegebenen

Kraftwechselwirkungen ebenfalls deformiert bzw. ungeordnet abgebildet werden sollte. Es liegt nahe, dass die Atome durch das Scannen Lage für Lage weg erodiert werden, so daß das Gitter weiter erhalten bleibt.

Auch unter einem elastischen Effekt der Kraftwechselwirkung lassen sich kaum Qualitätsunterschiede in der atomaren Auflösung und dem gemessenen Abstand feststellen. Die Elastizitätsgrenze liegt nach diesen Versuchen offenbar bei Auflagekraft von 1,1 nN. Die Deformation (Kap. 4.2.2) tritt empirisch ab 1,2 nN ein.

Aus Experimenten an unpräparierten Proben wurde zusätzlich erkennbar, dass Proben am häufigsten durch Readsorption von Wasser auf der Oberfläche wie nach längerem Aussetzen der Vakuumatmosphäre zu Verformungen bzw. plastischem Verhalten neigen. Die Bedeckung der Oberfläche mit einer Wasseradsorbatschicht bewirkt insofern infolge der Lösungsreaktion eine zusätzliche Erweichung der Oberfläche.

#### **4.3.4 Zusammenfassung**

In den AFM-Untersuchungen der Kaliumchlorid (100)-Oberfläche konnten neben der Charakterisierung der Spalt- bzw. Bruchstrukturen Versuche zum Wechselwirkungsverhalten zwischen der Spitze und der kristallinen Oberfläche wie Messungen bei verschiedenen Winkeln durchgeführt werden, die zum Verdeutlichen der Abbildungseigenschaften auch im Hinblick auf den „stick-slip“-Effekt geführt haben.

Die thermische Behandlung der KCl-Einkristalle bei unterschiedlichen Temperaturen von 120°C bis 740°C führte zu einer Entwicklung von verschiedenen Verdampfungstopographien, die vor allem durch Gitterfehler wie Schrauben- und Stufenversetzungen induziert wurden. Die Verdampfungstopographien konnten dabei mittels Stufenvermessungen quantifiziert werden. Ferner konnte das Verhalten der Kraftwirkung der Spitze auf die relativ weiche KCl (100)-Oberfläche als kristalline Referenz im Vergleich zu den zuvor behandelten Gläsern überprüft werden. Es konnte sowohl das elastische als auch das inelastische Verformen der Oberfläche untersucht werden. Als ein neues Phänomen ergibt sich noch die Beobachtung der atomaren Strukturen, die unter diesen Umständen fehlerfrei aufgelöst werden konnten.

## 5 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Studien war die Untersuchung amorpher und kristalliner Oberflächen mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) zur Gewinnung neuer Kenntnisse über Nano- und atomare Strukturen sowie deren Abbildungseigenschaften und -verhalten. Hierzu wurden sowohl Glas-Proben der Firma Schott als auch Proben aus einer Kooperation mit den Instituten für Anorganische Chemie und Mineralogie der Universität Bonn untersucht.

Die vorhandene UHV-Kammer wurde im Rahmen dieser Arbeit in ein neues UHV-Kammersystem umkonstruiert, was über einen zweiten Manipulator zusätzlich einen flexiblen Transport sowie eine genaue Positionierung der Proben zur Präparation ermöglicht. Die vielseitigen Transportmöglichkeiten zwischen den verschiedenen Kammerkomponenten gehören zu den Vorzügen des neuen UHV-Systems. Darüber hinaus bietet die neue Kammer die Möglichkeit, weitere Methoden wie LEED oder AES anzubringen. Zur optimalen Steuerung der Mess-Parameter wurde außerdem ein neuer Messrechner inklusive der Steuerungselektronik angeschafft.

Im Mittelpunkt des Interesses lagen vor allem die unterschiedlichen Aspekte der Wechselwirkung an der Kontaktfläche zwischen der Spitze und der Oberfläche von Gläsern und Alkalihalogeniden.

Es ist in der vorliegenden Dissertation gelungen, die atomare Struktur amorpher Festkörperoberflächen am Beispiel des Quarzglases Lithosil abzubilden und systematisch zu charakterisieren. Die neu erzielten lateralkraft-aufgelösten Strukturen konnten bei Anwendung niedriger Auflagekräfte gezeigt werden. Überdies wurden die atomaren Abbildungen hinsichtlich einer quantitativen Interpretation und Statistik in ihren signifikanten Strukturelementen und Abständen im übereinstimmenden Vergleich mit Ergebnissen der Beugungsmethoden diskutiert. Die Ergebnisse der Rasterkraftmikroskopie am Quarzglas belegen demzufolge die Präsenz einer Nahordnung im Bereich von 0,166 nm bis 0,52 nm. Die interatomaren Abstände von O-O und Si-O Bindungen, sowie aus  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder bestehende Ringe und Ketten konnten quantifiziert werden.

Die vorliegenden Ergebnisse ähneln molekular-dynamischen Simulationen der Glasoberfläche und unterstützen danach das Netzwerkstruktur-Modell von Zachariasen.



Es konnte außerdem gezeigt werden, dass die Oberfläche eines amorphen Glases wie hier im Falle des Quarzglases Lithosil rekonstruieren kann. Hinzu wurden auf der Quarzglasoberfläche Wechselwirkungsprozesse wie Diffusion und Relaxation von Atomen beobachtet. Nach einer thermischen Behandlung bei 1000°C konnte ferner auf der Glasoberfläche eine strukturelle Cluster-Entwicklung beobachtet werden.

Ebenso wurden die nanostrukturellen Oberflächeneigenschaften des Quarzglases bei verschiedenen Auflagekräften untersucht.

Als ein weiterer amorpher Festkörper wurde ein neues, metastabiles Tellurchlorid-Glas auf Nanometer- und atomarer Skala untersucht. Auf den Oberflächen der TeCl-Gläser wurde neben charakteristischen Clusterstrukturen eine spitzeninduzierte Oberflächen-Erosion beobachtet, die auf der härteren Quarzglasoberfläche nicht auftrat. Bei den Messungen auf Tellurchlorid-Gläsern konnte auch hier die Abbildung der atomaren Struktur einer teilkristallinen Probenoberfläche erzielt werden. Die teilweise periodischen Bereiche in der atomaren Abbildung wurden durch die Erkenntnis über den teilkristallinen Zustand der Probe mittels Röntgenbeugungsmessung bestätigt. Die Werte der Paarabstandsberechnung konnten annähernd mit Referenzdaten der verwandten Tellurhalogenide korreliert werden.

Abschließend wurde mit an Luft und im UHV hergestellten Kaliumchlorid (100)-Spaltoberflächen ein kristalliner Festkörper untersucht. Dabei wurden die verschiedenen Spalt-Topographien charakterisiert. Die Messungen zum atomaren Abbildungsverhalten der Spitze auf der kristallinen Oberfläche, die bei verschiedenen Scan-Winkeln durchgeführt werden konnten, haben u.a. zur Verdeutlichung der Abbildungseigenschaften über die Winkelabhängigkeit der atomaren Strukturauflösung vom amorphen Glas geführt. Ebenso konnte das „stick-slip“-Verhalten auf der KCl (100)-Oberfläche gezeigt werden.

Die AFM-Untersuchungen an KCl-Oberfläche zeigten in den verschiedenen Temper-Experimenten zwischen 120°C bis 740°C eine Entwicklungsvielfalt von Verdampfungsstrukturen, die durch Gitterfehler wie Schrauben- und Stufenversetzungen induziert wurden. Das Kraftwechselwirkungsverhalten zwischen der Spitze und der Kaliumchloridoberfläche zeigte sowohl elastische als auch inelastische Änderungen in der Struktur. Die Untersuchungen dieser Oberflächen wurden selbst unter Auflösung von atomaren Strukturen durchgeführt.

Nach der Intensivierung von „non-contact“-Messungen werden künftig an der Apparatur außerdem genauere Messungen durch einen neu angeschafften externen Demodulator zur Stabilität und Erhöhung der Frequenzauflösung möglich sein.

Von weiterem Interesse sind insofern Untersuchungsentwicklungen auf die Glassysteme sowie die Einführung einer kombinierten AFM/STM-Messung auf halbleitenden- und leitenden Gläsern oder Metallkristallen. Es sind weiterhin neue theoretische Modelle zur Beschreibung der Kraftwechselwirkungen im AFM unter Berücksichtigung der beobachteten Vorgänge zum erweiterten Verständnis des Abbildungsmechanismus notwendig. Die bisherigen Modelle negieren unterdessen eine echte atomare Auflösung im „contact“-Modus. Andererseits zeigen die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen deutlich, dass dies insbesondere auf den amorphen Oberflächen gelungen ist.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] J.A. Moulijn, P.W.N.M. van Leeuwen, R.A. van Santen, *Catalysis: An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis*, NIOK, Elsevier, Amsterdam (1993).
- [2] U. Staufer, L. Scandella, R. Wiesendanger, *Z. Phys. B- Condensed Matter* **77** (1989) 281.
- [3] P. Zeppenfeld, M. Hohage, *Physikalische Blätter*, **11** (2000) 33.
- [4] W. Allers, A. Schwarz, U.D. Schwarz, R. Wiesendanger, *Appl. Surf. Sci.* **140** (1999) 247.
- [5] M.A. Schneeweiss, D.M. Kolb, *Chemie in unserer Zeit* **34** (2000) 72.
- [6] Y. Maeda, T. Matsumoto, T. Kawai, *Appl. Surf. Sci.* **140** (1999) 400.
- [7] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge (1994).
- [8] E.L. Florin, V. Moy, H. Gaub, *Science* **264** (1994) 415.
- [9] P. Lunkenheimer, U. Schneider, A. Loidl, *Phys. Bl.* **6** (2000) 35.
- [10] Schott Info., *Das Spezialmagazin*, No. **98** (2001).
- [11] L. Holland, *The Properties of Glass Surfaces*, Chapman & Hall, London (1966).
- [12] G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 930.
- [13] V. Barwich, M. Bammerlin, A. Baratoff, R. Bennewitz, M. Guggisberg, C. Loppacher, O. Pfeiffer, E. Meyer, H.J. Güntherodt, J.P. Salvetat, J.M. Bonard, L. Forro, *Appl. Surf. Sci.* **157** (2000) 269.
- [14] A.I. Livshits, A.L. Shluger, *Appl. Surf. Sci.* **141** (1999) 274.
- [15] S.N. Magonov, M-H. Whangbo, *Surface Analysis With STM and AFM*, VCH, Weinheim (1996).
- [16] C.M. Lieber, J. Liu, P.E. Sheehan, *Angew. Chem.* **108** (1996) 748.
- [17] Y. Martin, CC. Williams, H.K. Wickramasighe, *J. Appl. Phys.* **61** (1987) 4723.
- [18] H. Hölscher, U.D. Schwarz, R. Wiesendanger, *Appl. Surf. Sci.* **140** (1999) 344.

- [19] H. Hölscher, W. Allers, U.D. Schwarz, A. Schwarz, R. Wiesendanger, *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 4780.
- [20] The UHV AFM/STM User`s Guide Omicron, Vers. **1.4** (1999).
- [21] M. Bammerlin, H.-J. Güntherodt, Homepage des Phys. Instituts, Universität Basel (2001).
- [22] F.J. Giessibl, H. Bielefeldt, S. Hembacher, J. Mannhart, *Appl. Surf. Sci.* **140** (1999) 352.
- [23] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, VCH, Weinheim (1987).
- [24] J. Israelachvili, *Intermolecular & Surface Forces*, Academic Press INC, San Diego (1992).
- [25] B. Cappella, G. Dietler, *Surf. Sci. Rep.* **34** (1999) 1-104.
- [26] C.M. Mate, V.J. Novotny, *J. Chem. Phys.* **94** (1991) 8420.
- [27] S. Fujisawa, Y. Sugawara, S. Morita, S. Ito, S. Mishima, T. Okada, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12** (1994) 1635.
- [28] S. Fujisawa, E. Kishi, Y. Sugawara, S. Morita, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 7849.
- [29] C.M. Mate, G. McClelland, R. Erlandsson, S. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 1942.
- [30] D. Tomanek, W. Zhong, H. Thomas, *Europhys. Lett.* **15** (1991) 887.
- [31] H. Hölscher, W. Raberg, U.D. Schwarz, A. Hasbach, K. Wandelt, R. Wiesendanger, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 1661.
- [32] K. Komatsu, T. Nagamiya, *J. Phys. Soc.* **6** (1951) 438.
- [33] G.J. Germann, S.R. Cohen, G. Neubauer, G.M. McClelland, D. Coulman, *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 163.
- [34] U.D. Schwarz, O. Zwörner, P. Köster, R. Wiesendanger, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 6987, 6997.
- [35] D. Thomanek, W. Zhong, H. Thomas, *Europhys. Lett.* **15** (1991) 887.
- [36] S. Morita, S. Fujisawa, Y. Sugawara, *Surf. Sci. Rep.* **23** (1996) 3.
- [37] H. Hertz, *J. Reine Angew. Math.* **92** (1882) 156.
- [38] E. Gnecco, R. Bennewitz, T. Gyalog, Ch. Loppacher, M. Bammerlin, E. Meyer, H.J. Güntherodt, *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000) 1172.
- [39] M.H. Whangbo, W. Liang, J. Ren, S.N. Magonov, A. Wawkuszewski, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 7602.
- [40] H. Bengel, H.J. Cantow, S.N. Magonov, L. Monconduit, M. Evain, M.H. Whangbo, *Surf. Sci.* **321** (1994) L170.

- [41] M. Bammerlin, R. Lüthi, E. Meyer, A. Baratoff, J. Lü, M. Guggisberg, C. Loppacher, C. Gerber, H.-J. Güntherodt, *Appl. Phys. A* **66** (1998) 293.
- [42] Y. Sugawara, T. Uchihashi, M. Abe, S. Morita, *Appl. Surf. Sci.* **140** (1999) 371.
- [43] F.J. Giessibl, S. Hembacher, H. Bielefeldt, J. Mannhart, *Science* **289** (2000) 422.
- [44] R. Wiesendanger, H.-J. Güntherodt, *Scanning Tunneling Microscopy III*, Springer Verlag Berlin Heidelberg (1993).
- [45] U. Landman, W.D. Luedtke, M.W. Ribarsky, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7** (1989) 2829.
- [46] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982) 57.
- [47] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim (1990).
- [48] R. Wiesendanger, *Physik in unserer Zeit* **26** (1995) 206.
- [49] M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, B.G.Teubner, Stuttgart (1994).
- [50] J. Tersoff, D.R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 1998.
- [51] J. Tersoff, D.R. Hamann, *Phys. Rev. B* **31** (1985) 805.
- [52] R. Feenstra, J. Stroscio, A. Fein, *Surf. Sci.* **181** (1987) 295.
- [53] W.L. Bragg, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **17** (1913) 43.
- [54] W. Kleber, *Einführung in die Kristallographie*, Verlag Technik, Berlin (1990).
- [55] H. Krischner, *Einführung in die Röntgen-Feinstrukturanalyse*, Vieweg, Braunschweig (1990).
- [56] A.H. Ostadrahimi, Diplomarbeit, Universität Bonn (1999).
- [57] A.H. Ostadrahimi, B. Engelhardt, W. Raberg, M. Schmücker, H. Schneider, K. Wandelt, *Proc. 18<sup>th</sup> European Conference On Surface Science (ECOSS)*, Wien, Vol. **23G** (1999).
- [58] N. Wiberg, A.F. Holleman, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter New York, Berlin (1995).
- [59] W.H. Zachariasen, *J. Amer. Chem. Soc.* **54** (1932) 3841.
- [60] B.E. Warren, *J. Appl. Phys.* **8** (1937) 645.
- [61] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg, München (1999).
- [62] B.E. Warren, *Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr.* **86** (1933) 349.
- [63] G. Tammann, *Kristallisieren und Schmelzen*, Leipzig, Barth (1903).

- [64] V.M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*, I. Math. Naturwiss. Kl. **8** (1926) 7.
- [65] A. Dietzel, *Z. Elektrochem.* **48** (1942) 9.
- [66] A. Smekal, *Glastechn. Ber.* **22** (1949) 278.
- [67] J.M. Stevels, *Progress in the Theory of the Physical Properties of Glass*, Elsevier Publishing Comp. Inc. New York (1948).
- [68] A.A. Lebedew, *Trudy Cossud. Opt. Inst.* **2** (1921) 57.
- [69] N.N. Walenkow, E.A. Porai-Koshits, *Z. Krist.* **95** (1936) 195.
- [70] W. Vogel, *Glaschemie*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1992).
- [71] A.H. Ostadrahimi, M. Schmücker, H. Schneider, K. Wandelt (2002) in Vorbereitung.
- [72] A.H. Ostadrahimi, H. Dabringhaus, K. Wandelt (2002) in Vorbereitung.
- [73] A.H. Ostadrahimi, T. Kayser, K. Wandelt (2002) in Vorbereitung.
- [74] G.J. Simpson, D.L. Sedin, K.L. Rowlen, *Langmuir* **15** (1999) 1429.
- [75] Ch. Gerthsen, H. Kneser, H. Vogel, *Physik*, Springer Verlag, Berlin (1989).
- [76] C. Oligschleger, Fachbereich Biologie, Chemie und Werkstofftechnik, FH Bonn-Rhein-Sieg, persönliche Mitteilung (2002).
- [77] Schott Lithotec AG, Jena, PCT/ EP/ **10050**, Patent WO **40319** (1998) 8.
- [78] Schott AG, Fused Silica Catalog, Mainz (2002).
- [79] C. Oligschleger, *Phys. Rev. B*, **60** (1999) 3182.
- [80] M. Benoit, S. Ispas, P. Jund, R. Jullien, *Eur. Phys. J. B* **13** (2000) 631.
- [81] T.M. Schaub, D.E. Bürgler, C.M. Schmidt, H.-J. Güntherodt, *J. Non-Cryst. Solids* **205** (1996) 748.
- [82] H. Heinzelmann, E. Meyer, P. Grütter, H.-R. Hidber, L. Rosenthaler, H.-J. Güntherodt, *J. Vac. Sci. Technol. A* **6** (1988) 275.
- [83] R. Czajka, K. Trzebiatowski, W. Polewska, B. Koscielska, S. Kaszczyszyn, B. Susla, *Vacuum* **48** (1997) 213.
- [84] W. Raberg, V. Lansmann, M. Jansen, K. Wandelt, *Angew. Chem.* **109** (1997) 2760.
- [85] W. Raberg, K. Wandelt, *Appl. Phys. A* **66** (1998) 1143.
- [86] V.A. Bakaev, W.A. Steele, *J. Chem. Phys.* **111** (1999) 9803.
- [87] W. Jin, R.K. Kalia, P. Vashishta, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 118.
- [88] S.R. Elliott, *Nature* **354** (1991) 445.
- [89] F. Liebau, *Naturwissenschaften* **21** (1962) 481.

- [90] S.R. Elliott, J. Non-Cryst. Solids **182** (1995) 1.
- [91] R. Kerner, J. Non-Cryst. Solids **182** (1995) 9.
- [92] A.C. Wright, J. Non-Cryst. Solids **179** (1994) 84.
- [93] H.F. Poulsen, J. Neufeind, H.B. Neumann, J.R. Schneider, M.D. Zeidler, J. Non-Cryst. Solids **188** (1995) 63.
- [94] Arbeits- und Ergebnisbericht SFB 408, Universität Bonn (1998-2000).
- [95] W. Raberg, Dissertation, Universität Bonn (1998).
- [96] J.C. Phillips, Solid State Phys. **37** (1982) 93.
- [97] C.H.L. Goodman, Phys. Chem. Glasses **26** (1985) 1.
- [98] H. Böhm, *Einführung in die Metallkunde*, Bibliographisches Institut, Mannheim (1968).
- [99] R. Kniep, D. Mootz, A. Rabenau, Angew. Chem. **11** (1973) 504.
- [100] H. Schlenz, Mineralogisch-Petrologisches Institut, Universität Bonn, persönliche Mitteilung (2002).
- [101] J. Wells, W.J. Bresser, P. Boolchand, J. Lucas, J. Non-Cryst. Solids **240** (1996) 170.
- [102] T. Ichikawa, Phys. Stat. Sol. (b) **56** (1973) 707.
- [103] M.K. Bae, Y. Takebayashi, S. Taki, T. Horiuchi, K. Hara, Y. Ishibashi, K. Matsushige, Technol. Rep. Kyushu University **66** (1993) 115.
- [104] B. Such, P. Czuba, P. Piatkowski, M. Szymonski, Surf. Sci. **451** (2000) 203.
- [105] R. Bennewitz, S. Schär, V. Barwich, O. Pfeiffer, E. Meyer, F. Krok, B. Such, J. Kolodziej, M. Szymonski, Surf. Sci. **474** (2001) L197.
- [106] E. Meyer, H. Heinzelmann, D. Brodbeck, G. Overney, R. Overney, L. Howald, H. Hug, T. Jung, H.R. Hidber, H.J. Güntherodt, J. Vac. Sci. Technol. B **9** (1991) 1329.
- [107] M. Ohta, T. Konishi, Y. Sugawara, S. Morita, M. Suzuki, Y. Enomoto, Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) 2980.
- [108] H. Bethge, B. Mutaftschiev, *Interfacial Aspects of Phase Transformations*, Reidel Publishing Company (1982) 669.
- [109] J. Engelhardt, H. Dabringhaus, K. Wandelt, Surf. Sci. **448** (2000) 187.
- [110] H. Hölscher, U.D. Schwarz, R. Wiesendanger, Europhys. Lett. **36** (1996) 19.
- [111] R. Bennewitz, T. Gyalog, M. Guggisberg, M. Bammerlin, E. Meyer, H.J. Güntherodt, Phys. Rev. B **60** (1999) 301.

- [112] H.J. Meyer, H. Dabringhaus, A. Maas, B.J. Stein, *J. Cryst. Growth* **30** (1975) 225.
- [113] H. Frey, H.J. Meyer, *J. Cryst. Growth* **82** (1987) 435.
- [114] R. Helmrich, H. Dabringhaus, H. Frey, H.J. Meyer, *J. Cryst. Growth* **112** (1991) 824.
- [115] F. Ohnesorge, G. Binnig, *Science* **260** (1993) 1451.
- [116] Th. Schimmel, Th. Koch, J. Küppers, M. Lux-Steiner, *Appl. Phys. A* (1999) 1.



# *Danksagung*

Abschließend möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Zunächst möchte ich Herrn *Prof. Dr. Klaus Wandelt* für die wissenschaftliche Betreuung, die vielen anregenden Diskussionen und die Ermöglichung dieser Doktorarbeit danken.

Herrn *Prof. Dr. Karl Maier* danke ich ganz herzlich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Herrn *Prof. Dr. Johannes Beck* danke ich für die Bereitstellung der Tellurchlorid-Gläser und die Überlassung der XRD-Daten.

Herrn *Dr. Schneider-Stoermann* von der Firma Schott danke ich für die Bereitstellung des Lithosil-Quarzglases und die Substratinformationen.

Frau *Prof. Dr. Christa Oligschleger* danke ich besonders für die spontane Bereitschaft zu molekular-dynamischen Simulationsrechnungen zur Quarzglasoberfläche.

*Thomas Kayser* danke ich für die angenehme und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre. Bedanken möchte ich mich ebenfalls für die erfolgreiche Zusammenarbeit am SFB-Projekt und am Laborumbau sowie für die kritische Durchsicht der Arbeit.

Herrn *Dr. Heinz Dabringhaus* danke ich für die freundliche Bereitstellung der Alkalihalogenid-Proben sowie für die intensive Diskussion und die kritische Durchsicht der Ergebnisse.

Herrn *Dr. Hartmut Schlenz* danke ich für die aufschlussreichen Gespräche und Informationen über Beugungsmethoden.

*Jürgen Breitbach* möchte ich ebenfalls für die Durchsicht der Arbeit danken.

Einen besonderen Dank möchte ich Herrn *Peter Königshoven* für seine kompetente Unterstützung und die angenehme Zeit während der Arbeiten zum Kammerumbau aussprechen.

Hinzu gilt mein Dank der feinmechanischen und elektronischen Werkstatt.

Frau *Gauer* und allen anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe danke ich schließlich für die freundliche Atmosphäre.