

Kapitel 3

Rasterkraftmikroskopie im Ultrahochvakuum

Nur wenige Jahre nach der Entwicklung des Rastertunnelmikroskops (STM) [14,15] und des Rasterkraftmikroskops (AFM) [13] durch Binnig et al. haben sich diese Techniken zu weitverbreiteten Methoden für die Oberflächencharakterisierung auf der Nanometer-Skala entwickelt. Entsprechend sind in den letzten Jahren zahlreiche Bücher und Übersichtsartikel zur Raster-sondenmikroskopie erschienen (z.B. [103,149,164,177]). Es wird deshalb zunächst nur kurz die grundlegende Funktionsweise des AFM im *contact*-Modus erläutert, bevor in dem darauf folgenden Abschnitt detaillierter das Prinzip des *non-contact* (NC)-AFM im Ultrahochvakuum (UHV) beschrieben wird [3,105]. Anschließend wird eine kurze Beschreibung der im jeweiligen Abbildungsmodus relevanten Kräfte gegeben. Speziell die elektrostatische Wechselwirkung wurde in dieser Arbeit mit Hilfe der Kelvinsondenkraftmikroskopie (KPFM) gezielt untersucht. Für die Anwendung im Ultrahochvakuum mußte diese 1991 von Weaver und Abraham [176] erstmals vorgestellte Methode weiterentwickelt werden. Die in dieser Arbeit durchgeführte experimentelle Realisierung eines UHV-*non-contact*-Kelvinsondenkraftmikroskops ist deshalb zentraler Bestandteil dieses Kapitels.

3.1 Contact-AFM

Der schematische Aufbau eines Rasterkraftmikroskops ist in Abb. 3.1 dargestellt. Der Abbildungsmechanismus beruht auf der Kraftwechselwirkung zwischen der Probenoberfläche und einer Spitze, welche sich am Ende eines elastischen Biegebalkens, des Cantilevers, befindet. Im *contact*-Modus wird die statische Verbiegung des Cantilevers über die Reflexion eines Laserstrahls an der Cantileverrückseite mit Hilfe einer 4-Quadranten-Photodiode gemessen. Bei kleinen Auslenkungen Δz ist die Normalkraft F_N proportional zur Federkonstante k des Cantilevers, welche sich aus der Geometrie und dem Elastizitätsmodul des Cantilevermaterials berechnen läßt. Die Normalkraft F_N erhält man somit in dem in Abb. 3.1 dargestellten Aufbau aus dem Differenzsignal $(A+B)-(C+D)$ der 4-Quadranten-Photodiode. Analog ergibt sich die Lateralkraft F_L , d.h. die Torsion des Cantilevers, aus dem Differenzsignal $(A+C)-(B+D)$. Zur Topographieabbildung, d.h. zur Einstellung eines definierten Spitzen-Probenabstandes z , legt die Regelelektronik an den Piezo eine Spannung U_z an, so daß die gemessene Normalkraft einem voreingestellten Sollwert $F_{N,Soll}$ entspricht. Die Spannung U_z wird gleichzeitig von einem Rechner eingelesen und als Topographiebild dargestellt. Das Abrastern der Oberfläche erfolgt dabei ebenfalls rechnergesteuert durch Anlegen der Spannung U_x bzw. U_y an den Piezo.

Anhand der Kraft-Abstandskurven in Abb. 3.2 sollen die verschiedenen Arbeitsbereiche eines AFM's näher erläutert werden. Das Messen von Kraft-Abstandskurven ermöglicht weiterhin

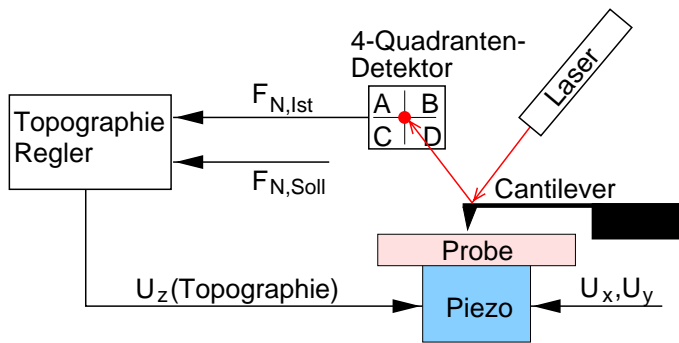


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops (AFM) mit optischer Detektion der Cantileverauslenkung.

die Kalibrierung der Cantileverauslenkung, d.h. eine Umrechnung des Signals der Photodiode in eine Auslenkung des Cantilevers, und somit bei bekannter Federkonstante k auch die Umrechnung in die Normalkraft. Die Kraft-Abstandskurve in Abb. 3.2(a) stellt das Normalkraftsignal eines typischerweise im *non-contact*-Modus verwendeten Silizium-Cantilevers beim Annähern (1)-(3) und beim Zurückziehen (3)-(5) der Spitze gegenüber der Probenoberfläche dar. Nähert sich die Spitze der Oberfläche an, so treten zunächst langreichweitige attraktive Kräfte auf und die Spitze verbiegt sich leicht zur Probe hin (1) bis die attraktiven Kräfte die Rückstellkraft des Cantilevers übertreffen und die Spitze bei (2) sprunghaft in den Kontakt mit der Probe kommt (*jump-to-contact*). Nähert man die Spitze weiter an, so dominieren die repulsiven Wechselwirkungen, und der Cantilever verbiegt sich in die umgekehrte Richtung (3). Zieht man die Spitze wieder zurück (3)-(4), so bleibt diese aufgrund der auftretenden attraktiven Adhäsionskräfte im Vergleich zur Annäherung länger in Kontakt mit der Probe, bis schließlich bei (4) die Adhäsionskräfte überwunden werden und der Cantilever von der Oberfläche zurückschnellt. Die in Abb. 3.2(b) dargestellte Kurve wurde mit den im *contact*-Modus üblicherweise verwendeten weichen Cantilevern ($k \leq 0.1 \text{ N/m}$) aufgenommen und zeigt das Auftreten der freien gedämpften Schwingung des Cantilevers (5) nach dem Loslösen von der Probenoberfläche.

Der typische Arbeitsbereich im statischen *contact*-Modus liegt im Bereich der repulsiven

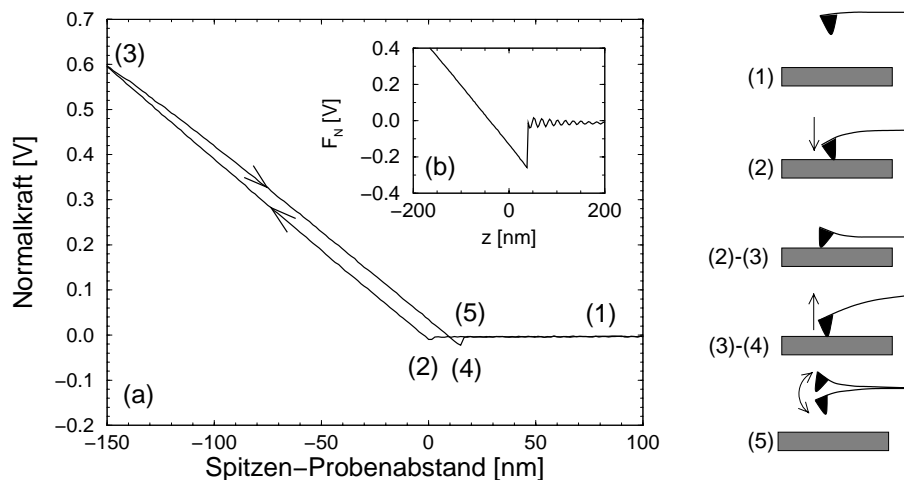


Abbildung 3.2: (a) Kraft-Abstandskurve der im folgenden verwendeten Silizium-Cantilever (PSI-Ultralevers, $k \approx 3 \text{ N/m}$). Die in (b) dargestellte Kurve wurde mit einem Cantilever kleinerer Federkonstante ($k \approx 0.1 \text{ N/m}$) aufgenommen und zeigt deutlicher die freie Schwingung (5) beim Loslösen von der Probenoberfläche.

Kräfte, d.h. entsprechend Abb. 3.2 in dem Bereich (2)-(3). Weiterhin existieren spezielle Abbildungsmethoden, welche z.B. die Adhäsion im Bereich (4), die Steigung im Bereich (2)-(3), d.h. die Elastizität der Probe, oder die laterale Verbiegung, d.h. die Reibung zwischen Spitze und Probe orts aufgelöst messen [177]. Die attraktiven Kräfte im Bereich (1)-(2) sind im *contact*-Modus aufgrund einer zu geringen Kraftempfindlichkeit bzw. des experimentell nur schwer kontrollierbaren *jump-to-contact*-Bereichs kaum zugänglich. Dagegen erlaubt der im folgenden diskutierte dynamische *non-contact*-Modus ein kontrolliertes Abbilden der Oberfläche im Bereich der attraktiven Wechselwirkungen.

3.2 Non-contact-AFM

Zur Abbildung der Oberflächentopographie im dynamischen *non-contact*-Modus regt man den Cantilever mechanisch zu Schwingungen bei seiner ersten Resonanzfrequenz f_1 an. Die Resonanzfrequenz berechnet sich aus der Federkonstanten k und der effektiven Masse m^* des Cantilevers, welche die genaue Cantilevergeometrie berücksichtigt [53]:

$$f_1 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m^*}}. \quad (3.1)$$

Die Kraft F , welche zwischen der Cantileverspitze und der Probe auftritt, bewirkt für kleine Oszillationsamplituden in erster Näherung eine Modifikation der effektiven Federkonstante [105, 110]:

$$k_{eff} = k - \frac{\partial F}{\partial z}. \quad (3.2)$$

Nach Gleichung (3.1) ändert sich damit auch die Resonanzfrequenz f_1 . Für kleine Kraftgradienten $F' = \frac{\partial F}{\partial z} \ll k$ erhält man eine Resonanzfrequenzverschiebung

$$\Delta f_1 = -\frac{f_1 F'}{2k}, \quad (3.3)$$

d.h. attraktive Kräfte mit $F' > 0$ bewirken eine Verschiebung der Resonanzfrequenz zu kleineren Werten, während repulsive Kräfte die Resonanzfrequenz vergrößern.

Ein Bild der Oberflächentopographie erhält man entweder durch Einregeln des Spitzen-Probenabstandes z auf eine vorgegebene Oszillationsamplitude bei konstanter Anregungsfrequenz und Anregungsleistung (Amplitudenmodulations-Detektion (AM)) oder durch Vorgabe einer definierten Resonanzfrequenzverschiebung bei konstanter Oszillationsamplitude (Frequenzmodulations-Detektion (FM)) [3,105]. Wie von Albrecht et al. [3] gezeigt wurde, ist im Vakuum die FM-Detektion der AM-Detektion bezüglich Bandbreite und dynamischem Detektionsbereich deutlich überlegen.¹ Der minimale Kraftgradient F'_{min} , welcher detektiert werden kann, ist gegeben durch

$$F'_{min} = \sqrt{\frac{k B k_B T}{\pi A^2 f_1 Q}} \quad (3.4)$$

wobei k_B die Boltzmannkonstante, T die Temperatur, A die Oszillationsamplitude des Cantilevers, Q die Güte der Schwingung und B die Bandbreite der Detektion bezeichnen [3]. Für typische experimentelle Bedingungen liegt der minimale Kraftgradient bei Raumtemperaturmessungen im UHV im Bereich von $F'_{min} = 10^{-4}$ – 10^{-5} N/m, was bei Spitzen-Probenabständen von wenigen Nanometern einer Kraft von $F_{min} \approx 10^{-13}$ N entspricht [177]. Ursache für die hohe Empfindlichkeit des dynamischen *non-contact*-Modus im Vergleich zum statischen *contact*-Modus ($F_{min} \approx 10^{-9}$ – 10^{-10} N) ist insbesondere die hohe Güte Q , d.h. die Resonanzüberhöhung

¹Hierauf wird in Abschnitt 4.1.3 nochmals detaillierter eingegangen.

der Cantileveroszillation im Vakuum [126]. Um im *non-contact*-Modus einen unkontrollierbaren Spitzen-Probenkontakt zu vermeiden, werden härtere Cantilever ($k \approx 1\text{--}50\text{ N/m}$) verwendet. Außerdem wird die Abbildung durch eine große Oszillationsamplitude ($A \approx 5\text{--}50\text{ nm}$) stabilisiert [44]. Für eine hohe Empfindlichkeit dieser Methode werden nach Gleichung (3.4) hohe Resonanzfrequenzen f_1 benötigt. Dies ist nach Gleichung (3.1) bei vorgegebener Federkonstanten gleichbedeutend mit einer kleinen effektiven Masse m^* . Die im *non-contact*-Modus typischerweise verwendeten mikrofabrizierten Cantilever auf Silizium-Basis besitzen Resonanzfrequenzen im Bereich von 50–350 kHz. Die obere Grenze der Frequenz wird dabei durch die endliche Bandbreite der 4-Quadranten-Detektion gegeben.

Anhand von Abbildung 3.3 soll die Bildaufnahme im FM-*non-contact*-Modus näher beschrieben werden. Durch Anlegen einer Wechselspannung an den Cantileverpiezo wird dieser mechanisch zur Oszillation bei seiner Resonanzfrequenz angeregt. Über einen Regelkreis (*automatic gain control* (AGC)) wird die gemessene Oszillationsamplitude A_{Ist} einem voreingestellten Sollwert A_{Soll} angeglichen. Gleichzeitig wird mit einem Frequenzdetektor die Frequenz f_1 dieser Oszillation bestimmt. Der Cantilever dient also als frequenzbestimmendes Element entsprechend seiner momentanen Resonanzfrequenz. Analog zur Normalkraft F_N im *contact*-Modus (Abb. 3.1) wird die Resonanzfrequenzverschiebung Δf_1 als Regelsignal für den Topographieregler verwendet. Nach Gleichung (3.3) entspricht die Topographie somit der Kontur eines konstanten Kraftgradienten. Gleichzeitig zur Topographie kann die Ausgangsamplitude der AGC eingelesen werden. Dieses Signal entspricht der Anregungsleistung welche nötig ist, um die Oszillationsamplitude konstant zu halten und wird im folgenden als Dämpfungssignal D bezeichnet, da sie ein Maß für die lokale Energiedissipation darstellt.

Analog zu den Kraft-Abstandskurven in Abb. 3.2 kann im *non-contact*-Modus die Spitzen-Probenwechselwirkung mit Hilfe von Frequenz-Abstandskurven untersucht werden. In Abb. 3.4 ist zusätzlich zur Frequenzverschiebung Δf_1 auch die Abstandsabhängigkeit des Dämpfungssignals D und des Tunnelstroms I_t für verschiedene Oszillationsamplituden A und Probenspannungen U_{dc} dargestellt. Die Messungen wurden mit einem hochdotierten Silizium-Cantilever ($k \approx 3\text{ N/m}$) auf der (111) Oberfläche eines Kupfereinkristalls durchgeführt. Zur Messung des Tunnelstroms wurde zuvor die natürliche Oxidschicht des Cantilevers mittels Argon-Ionensputtern entfernt.

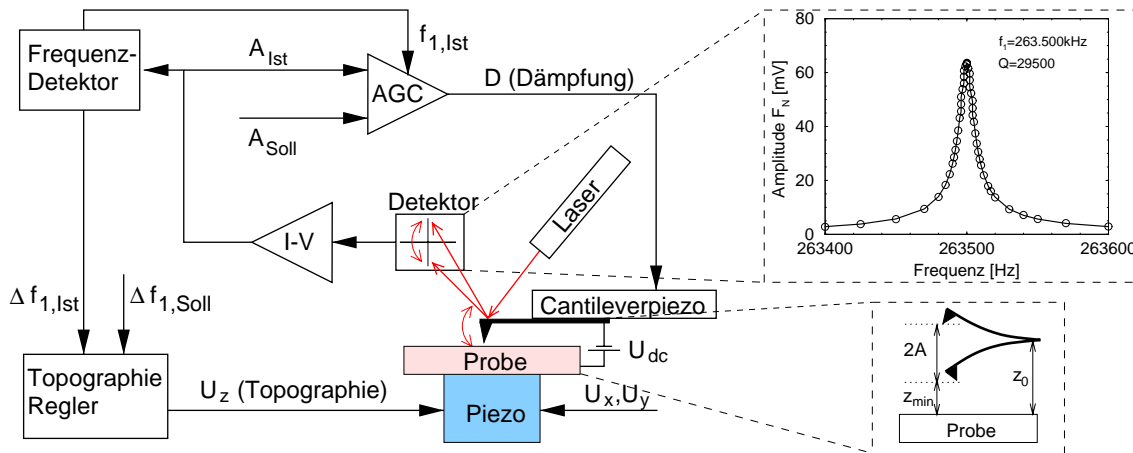


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau eines UHV-*non-contact* (NC)-Rasterkraftmikroskops mit Frequenzmodulations (FM)-Detektion bei konstanter Oszillationsamplitude (AGC). Die dargestellte Resonanzfrequenzkurve entspricht der Grundschwingung eines NC-Cantilevers im UHV ($k \approx 40\text{ N/m}$), aufgenommen mit einem Lock-In-Verstärker bei externer Anregung des Cantileverpiezos mit einem Funktionsgenerator.

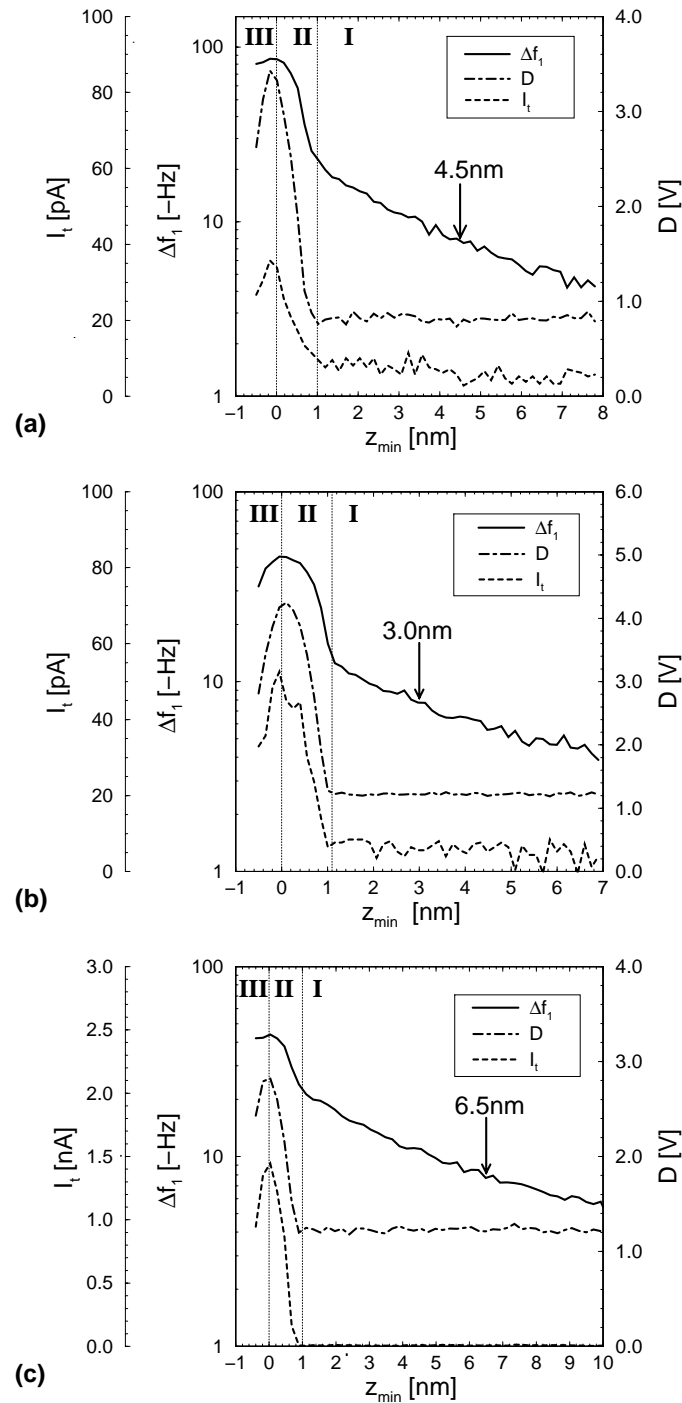


Abbildung 3.4: Abstandsabhängigkeit der Frequenzverschiebung Δf_1 , der Dämpfung D und des Tunnelstroms I_t auf einer UHV-präparierten Cu(111)-Oberfläche (Silizium-Cantilever mit $k \approx 3$ N/m). Der Nullpunkt der x-Achse wurde durch das Maximum in der Verschiebung der Resonanzfrequenz, d.h. dem Auftreten von repulsiven Wechselwirkungen festgelegt. Der Spitzen-Probenabstand, welcher durch die Frequenzverschiebung von $\Delta f_{1,Soll} = -8$ Hz eingestellt wurde, ist jeweils durch einen Pfeil markiert. (a) $A \approx 13$ nm, $U_{dc} = 0.5$ V; (b) $A \approx 19$ nm, $U_{dc} = 0.5$ V; (c) $A \approx 19$ nm, $U_{dc} = 1.0$ V.

Da alle Messungen in Abb. 3.4 mit großen Oszillationsamplituden $A > z$ durchgeführt wurden, dominiert die Spitzen-Probenwechselwirkung im Umkehrpunkt der Oszillation die gemessene Frequenzverschiebung, so daß der Spitzen-Probenabstand in Abb. 3.4 am anschaulichsten mit z_{min} korreliert werden kann (siehe auch Abb. 3.3). Der Nullpunkt der x-Achse wurde in dieser Abbildung durch das Maximum in der Verschiebung der Resonanzfrequenz, d.h. dem Auftreten von repulsiven Wechselwirkungen im Umkehrpunkt der Cantileveroszillation, festgelegt. Der Spitzen-Probenabstand, welcher durch den in allen 3 Abbildungen konstanten Sollwert der Frequenzverschiebung von $\Delta f_{1,Soll} = -8$ Hz eingestellt wurde, ist jeweils durch einen Pfeil markiert. Zur Berechnung der Oszillationsamplitude A aus dem Detektorsignal F_N wurden die Kraft-Abstandskurve aus Abb. 3.2(a) verwendet (250 nm/V).

Anhand von Abb. 3.4(a) sollen nun die verschiedenen Arbeitsbereiche im *non-contact*-Modus näher erläutert werden. Nähert sich die Cantileverspitze an die Oberfläche an so treten zuerst die langreichweitigen Komponenten der attraktiven Kräfte auf und die negative Frequenzverschiebung nimmt zunächst langsam zu (Bereich I, $|\Delta f_1| \leq 20$ Hz). Die Dämpfung zeigt in diesem Bereich keine signifikante Abstandsabhängigkeit und es kann kein Tunnelstrom gemessen werden. Ab einem bestimmten Abstand (Bereich II) ändert sich jedoch dieses Verhalten deutlich: Die Abstandsabhängigkeit der Frequenzverschiebung zeigt in der logarithmischen Darstellung eine größere Steigung, d.h. die attraktive Wechselwirkung nimmt stark zu, und die Dämpfung steigt sprunghaft an. Das Auftreten eines endlichen Tunnelstroms zeigt zudem, daß sich die Spitze im Umkehrpunkt der Oszillation (z_{min}) im Abstand von wenigen Å zur Probenoberfläche befinden muß. Nähert man die Spitze weiter an, so treten am Umkehrpunkt der Oszillation immer stärkere repulsive Wechselwirkungen auf, wodurch der Betrag der Frequenzverschiebung wieder abnimmt (Bereich III). Eine stabile Abbildung der Oberfläche ist in den Bereichen I und II möglich. Im Bereich III kommt es dagegen durch den Kontakt zwischen Spitze und Probe im Umkehrpunkt der Oszillation häufig zu Modifikationen der Spitze bzw. der Probe und die Oszillation des Cantilevers läßt sich insbesondere bei Cantilevern mit kleinen Federkonstanten kaum kontrolliert aufrechterhalten. Außerdem zeichnet sich der Übergang von Bereich II nach III durch eine Instabilität aus, da für eine vorgegebene Frequenzverschiebung $\Delta f_{1,Soll}$ zwei mögliche Spitzen-Probenabstände existieren. In Bereich II wurden 1995 erstmals *non-contact*-AFM-Messungen mit echter atomarer Auflösung erzielt (*true-atomic-resolution-mode* [42,86,171]). Messungen in diesem Bereich können aufgrund der für die atomare Auflösung notwendigen kurzreichweitigen Wechselwirkungen allerdings im eigentlichen Sinne nicht mehr als Messungen im *non-contact*-Modus bezeichnet werden [136–138,150,157,158]. Der für die atomare Auflösung verantwortliche Abbildungsmechanismus wird in der Literatur noch sehr kontrovers diskutiert [1,4,100,112,114,117,121,154].

Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung der langreichweitigen elektrostatischen Wechselwirkung. Folglich wurden alle Messungen in dieser Arbeit im Bereich I bei Spitzen-Probenabständen von $z_{min} = 1\text{--}5$ nm durchgeführt (*true-non-contact*-Modus). Wie aus Abb. 3.4 zu erkennen ist, ermöglicht die Kontrolle des Dämpfungssignals D während dem Abbilden der Oberfläche eine genaue Unterscheidung zwischen den Bereichen I und II.

Eine quantitative Interpretation der Frequenz-Abstandskennlinien setzt ein genaueres Verständnis des Einflusses der Spitzen-Probenwechselwirkung auf die Bewegungsgleichung des Cantilevers und damit die Frequenzverschiebung voraus. So gelten Gleichung (3.2) und (3.3) nur für $A \ll z_{min}$, was nicht der experimentellen Situation entspricht. Für $A \geq z_{min}$ muß die Frequenzverschiebung dagegen durch Integration über die gesamte Oszillationsamplitude berechnet werden [43,44,47,61]. Ein Vergleich von Abb. 3.4(a) und Abb. 3.4(b) verdeutlicht diesen Sachverhalt: Bei größerer Oszillationsamplitude A ist die Spitze im Mittel weniger nah an der Probenoberfläche, so daß die effektive Wechselwirkung verkleinert wird. Dies wiederum bedeutet, daß sich bei gleicher Frequenzverschiebung von $\Delta f_{1,Soll} = -8$ Hz der eingestellte Arbeitsabstand von 4.5 nm auf 3.0 nm verkleinert.

Der Einfluß der elektrostatischen Wechselwirkung wird in Abb. 3.4(c) deutlich. Gegenüber der Darstellung in Abb. 3.4(b) wurde die Spannung U_{dc} zwischen Spitze und Probe von 0.5 V auf 1.0 V erhöht. Durch die zunehmende attraktive elektrostatische Kraft vergrößert sich der eingestellte Arbeitsabstand bei der gleichen Frequenzverschiebung von $z_{min} = 3.0$ nm zu $z_{min} = 6.5$ nm.

Die Kelvinsondenkraftmikroskopie ermöglicht neben der Bestimmung der Kontaktpotentialdifferenz zwischen Spitze und Probe auch die Minimierung dieser elektrostatischen Wechselwirkung in *non-contact*-AFM-Messungen. Bevor diese Methode in Abschnitt 3.4 vorgestellt wird, soll im folgenden noch kurz auf die für die verschiedenen Arbeitsbereiche des AFM's relevanten Kräfte zwischen Spitze und Probenoberfläche eingegangen werden.

3.3 Kräfte zwischen Spitze und Probenoberfläche

Bei Spitzen-Probenabständen im Bereich weniger Å dominieren die kurzreichweitigen Kräfte im Umkehrpunkt der Cantileveroszillation die gemessene Frequenzverschiebung. Dabei können sowohl attraktive Kräfte aufgrund kovalenter Bindungen als auch repulsive Kräfte aufgrund der Pauliabstoßung von überlappenden Elektronenwellenfunktionen die für die atomare Auflösung notwendige kurzreichweitige Wechselwirkung bewirken (Bereich II und III in Abb. 3.4).

Die langreichweitigen Kräfte, welche die Frequenzverschiebung im *true-non-contact*-Modus (Bereich I in Abb. 3.4) dominieren, beinhalten die van der Waals, die elektrostatische und die magnetische Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe. Letztere kann bei den im folgenden verwendeten unmagnetischen Spitzen und Proben vernachlässigt werden. Die van der Waals-Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe ist im Vakuum grundsätzlich von attraktiver Natur. Die Größe der van der Waals Kraft hängt von den dielektrischen Eigenschaften von Spitze und Probe ab, welche in der Hamaker-Konstanten C_H enthalten sind. Nähert man die Spitze durch eine Kugel mit einem Radius R an, so erhält man für die van der Waals-Wechselwirkung mit einer unendlich ausgedehnten ebenen Probe

$$F_{vdW} = -\frac{C_H R}{6z^2}, \quad (3.5)$$

wobei Retardationseffekte, welche für Abstände $z \geq 10$ nm die Wechselwirkung abschwächen, hier nicht berücksichtigt sind [70].

Liegt zwischen Spitze und Probe eine Potentialdifferenz U an, welche sowohl die Spitzen-Probenspannung als auch die Kontaktpotentialdifferenz beinhaltet, so treten zusätzlich langreichweitige attraktive elektrostatische Wechselwirkungen auf. Die elektrostatische Kraft ist gegeben durch

$$F_{es} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} U^2, \quad (3.6)$$

wobei $\partial C/\partial z$ die Ableitung der Kapazität nach dem Abstand des von Cantileverspitze und Probe gebildeten Kondensators bezeichnet und somit die Abstandsabhängigkeit der elektrostatischen Kraft beinhaltet [11,49,133,167]. Gleichung (3.6) ist exakt gültig für $\partial C/\partial U = 0$, d.h. Spitzen und Proben mit metallischem Charakter. Bei Halbleitern muß dagegen die Bandverbiegung an der Halbleiteroberfläche und somit eine nichtlineare Beziehung zwischen der Oberflächenladung und der angelegten Spannung mitberücksichtigt werden [66]. Dies wird in Kapitel 4 nochmals diskutiert, wobei sich jedoch zeigen wird, daß mit dem realisierten Aufbau diese nichtlinearen Effekte in Zusammenhang mit der Kelvinmethode weitgehend vermieden werden können.

3.4 Kelvinsondenkraftmikroskopie

Grundlage der Kelvinsondenkraftmikroskopie ist die elektrostatische Kraftmikroskopie (EFM). Neben der reinen Abbildung der Morphologie ermöglicht diese Methode, mit einem AFM auch die lokalen elektronischen Eigenschaften der Probenoberfläche zu untersuchen. Durch Anlegen einer Gleich- und Wechselspannung zwischen Spitze und Probe kann die elektrostatische Wechselwirkung getrennt von der van der Waals-Wechselwirkung und somit unabhängig von topographischen Effekten untersucht werden [104,167]. Schönberger und Alvarado gelang es mit dieser Methode erstmals, den zeitlichen Zerfall von lokalisierten Ladungen auf Isolatoren mit Einzelelektronenauflösung nachzuweisen [153]. Die in der Praxis wohl wichtigste Anwendung ist in dem Abbilden und der Manipulation von ferroelektrischen Domänen zu sehen [30,63,82,89,102,151,180]. Weiterhin wurden geladene Punktdefekte auf Halbleiteroberflächen und Isolatoren [6,165], p/n-Übergänge auf Silizium [123,124] sowie Oberflächenzustände auf Halbleiteroberflächen [18,19] untersucht. In Anlehnung an die makroskopische Kelvinmethode [79,181] zur Bestimmung der Austrittsarbeit bzw. der Kontaktpotentialdifferenz (CPD) zwischen einer Referenzsonde und der Probe wurde das EFM von Weaver und Abraham [176] zum KPFM weiterentwickelt. Bisherige Anwendungen beschränkten sich jedoch fast ausschließlich auf Untersuchungen unter Umgebungsbedingungen. Da die Austrittsarbeit einer Oberfläche sehr sensitiv auf Adsorbate und chemische Reaktionen ist, sollte für eine quantitative Analyse der CPD sowohl die Präparation als auch die Untersuchung der Oberflächen im UHV stattfinden. Gegenüber der unter Umgebungsbedingungen im *non-contact*-AFM verwendeten AM-Detektion erfordert die FM-Detektion im UHV auch für das KPFM neue Realisierungskonzepte.

Die im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten und verwendeten Möglichkeiten zur UHV-Kelvinsondenkraftmikroskopie werden nach einer Einführung zu den Grundlagen der Kelvinmethode in diesem Abschnitt beschrieben.

3.4.1 Prinzip eines Kelvinsondenkraftmikroskops

In Abb. 3.5 ist das Energieniveaudiagramm für zwei Metalle mit unterschiedlicher Austrittsarbeiten Φ_1 und Φ_2 dargestellt. Die Austrittsarbeit ist eine für jedes Material und Oberflächenstruktur charakteristische Größe. Sie entspricht der energetischen Differenz von Fermienergie und Vakuumniveau und kann für Metalle als diejenige Energie definiert werden, welche benötigt wird, um ein Elektron aus dem Festkörper ins Vakuum zu überführen [62]. Zur absoluten Messung der Austrittsarbeit von Metallen können daher Elektronenemissionsmessungen durchgeführt werden, wobei die Emission der Elektronen thermisch, optisch oder durch ein elektrisches Feld induziert werden kann [24,62]. Bei nichtentarteten Halbleitern liegt das Fermienergielevel dagegen in der für Elektronen energetisch verbotenen Bandlücke. Die Austrittsarbeit wird hier in analoger Weise als die Differenz von Fermienergie zum Vakuumniveau definiert. Sie hängt somit von der Bandverbiegung an der Oberfläche und der Dotierung des Halbleiters ab. In den Experimenten zur Bestimmung der Austrittsarbeit muß sie von der Elektronenemissionschwelle, welche durch die Differenz von Valenzbandoberkante zum Vakuumniveau gegeben ist, unterschieden werden [115].

Die Kelvinmethode erlaubt im Gegensatz zu den Elektronenemissionsmessungen nur eine relative Bestimmung der Austrittsarbeit gegenüber einer Referenzsonde [79,181]. Das Prinzip der makroskopischen Kelvinmethode sowie die Erweiterung des Prinzips zur Verwendung in einem Rasterkraftmikroskop soll anhand von Abb. 3.5 dargestellt werden. Bringt man zwei Metalle oder Halbleiter in elektrischen Kontakt, so gleichen sich die Fermienergielevels E_F der beiden Materialien an, indem Elektronen vom Material mit der kleineren Austrittsarbeit zum Material mit der größeren Austrittsarbeit fließen. Die in Abb. 3.5(b) dargestellte Situation entspricht somit einem geladenen Kondensator. Die durch den Ladungstransfer entstehende Kontaktpotentialdifferenz

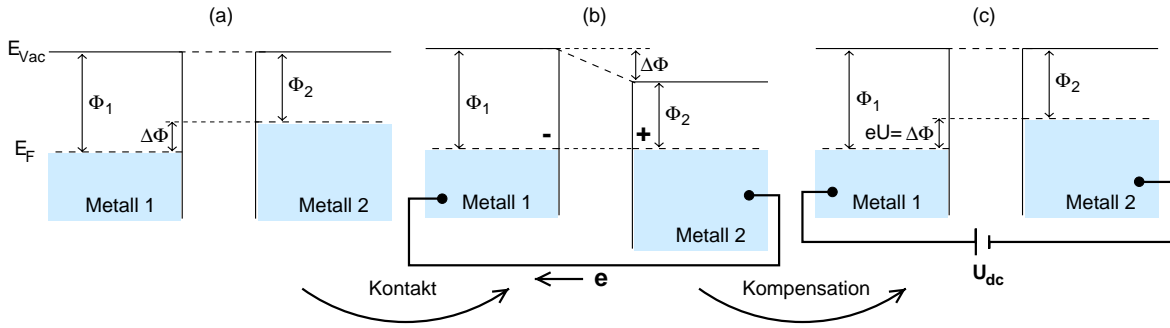


Abbildung 3.5: Energieniveaudiagramm von zwei Metallen unterschiedlicher Austrittsarbeit Φ : (a) ohne Kontakt, (b) nach externem elektrischem Kontakt und (c) nach dem Anlegen einer Gleichspannung U_{dc} zur Kompensation der Austrittsarbeitdifferenz $\Delta\Phi$.

$\Delta\Phi/e$ kann durch eine externe Spannung $U_{dc} = \Delta\Phi/e$ kompensiert werden,² wodurch man einen ungeladenen Kondensator erhält, d.h. die elektrostatische Wechselwirkung wird minimiert (Abb 3.5(c)).

In der makroskopischen Kelvinsonde wird die Potentialdifferenz gemessen, indem der Abstand zwischen einer metallischen Referenzsonde und der Probe moduliert wird. Die hierdurch induzierten Verschiebestrome werden durch das Einregeln der Gleichspannung auf die Kontaktpotentialdifferenz minimiert.

In einem Kelvinsondenkraftmikroskop wird eine hochleitende Cantileverspitze als eine metallische Sonde zur Bestimmung der Kontaktpotentialdifferenz verwendet. Als Meßsignal werden im Gegensatz zur makroskopischen Sonde nicht die Verschiebestrome sondern die auf den Cantilever wirkenden elektrostatischen Kräfte gemessen [176]. Zur Unterscheidung der elektrostatischen Wechselwirkung von der van der Waals-Wechselwirkung legt man zusätzlich zur Gleichspannung U_{dc} eine Wechselfspannung U_{ac} der Frequenz f_2 zwischen Spitze und Probe an. Aus der Potentialdifferenz

$$U = (U_{dc} - \Delta\Phi/e) + U_{ac} \sin(2\pi f_2 t) \quad (3.7)$$

erhält man nach Gleichung (3.6) die elektrostatische Kraft zu

$$F_{es} = F_{es}(dc) + F_{es}(f_2) + F_{es}(2f_2) \quad (3.8)$$

mit

$$F_{es}(dc) = -\frac{\partial C}{\partial z} \left(\frac{1}{2}(U_{dc} - \Delta\Phi/e)^2 + \frac{U_{ac}^2}{4} \right) \quad (3.9)$$

$$F_{es}(f_2) = -\frac{\partial C}{\partial z} (U_{dc} - \Delta\Phi/e) U_{ac} \sin(2\pi f_2 t) \quad (3.10)$$

$$F_{es}(2f_2) = +\frac{\partial C}{\partial z} \frac{U_{ac}^2}{4} \cos(4\pi f_2 t). \quad (3.11)$$

Zur Bestimmung der Kontaktpotentialdifferenz wird mit einem Lock-In-Verstärker die erste Harmonische der elektrostatischen Kraft $F_{es}(f_2)$ gemessen (Gleichung (3.10)). Die Kontaktpotentialdifferenz erhält man über einen Nullabgleich dieser Kraft durch Anlegen einer entsprechenden Gleichspannung U_{dc} zu

$$CPD = \Delta\Phi/e = U_{dc}. \quad (3.12)$$

²Das Vorzeichen der Kontaktpotentialdifferenz wurde so gewählt, daß eine negativere Probenspannung einer kleineren Kontaktpotentialdifferenz bzw. niedrigeren Austrittsarbeit der Probe entspricht.

Die zweite Harmonische der elektrostatischen Kraft $F_{es}(2f_2)$ (Gleichung (3.11)) beinhaltet den Kapazitätsgradienten und kann somit zur Kapazitätsspektroskopie, d.h. der lokalen Bestimmung von $\partial C/\partial z(U, z)$, und zur Charakterisierung der Spitzen-Probengeometrie verwendet werden [16,104].

Bisherige Anwendung der Kelvinsondenkraftmikroskopie beschränkten sich weitgehend auf Untersuchungen unter Umgebungsbedingungen. Aufgrund der Dämpfung der Cantileveroszillation durch die Luftatmosphäre werden im Vergleich zu Vakuumanwendungen die Resonanzfrequenzen stark verbreitert. Im topographischen *non-contact*-Modus wird deshalb ausschließlich mittels Amplitudenmodulations-Detektion gearbeitet [105]. Dabei wird der Cantilever typischerweise leicht oberhalb der eigentlichen Resonanzfrequenz mechanisch zur Oszillation angeregt, da dort bei Verschiebungen der Resonanzfrequenz die maximale Empfindlichkeit im Amplitudensignal zu erreichen ist (*slope-detection*). Um diese Topographiemessung von der simultan durchgeführten Messung der elektrostatischen Kraft zu trennen, bieten sich mehrere Möglichkeiten bei der Auswahl der Frequenz f_2 der angelegten Wechselspannung an: Im quasistatischen Modus wird die Frequenz f_2 weit unterhalb der Resonanzfrequenz aber oberhalb der Abschneidefrequenz des Topographiereglers gewählt [176]. Damit ist die gleichzeitige Detektion der ersten und zweiten Harmonischen der elektrostatischen Kraft bei gleicher Empfindlichkeit möglich [16,55,56,96,118,172]. Eine höhere energetische Empfindlichkeit in der Bestimmung der Kontaktpotentialdifferenz erreicht man aber, wenn f_2 auf die Resonanzfrequenz des Cantilevers eingestellt wird [127,128,130].

3.4.2 Experimentelle Realisierungen im UHV

Obwohl eine quantitative Bestimmung der Kontaktpotentialdifferenz die Präparation und Untersuchung der Oberflächen unter UHV-Bedingungen erforderlich macht, sind bisher erst wenige, parallel zu dieser Arbeit entstandene KPFM-Messungen im UHV durchgeführt worden [83,84]. Ursache dürfte einerseits das erst nach der Demonstration echter atomaren Auflösung [42] ansteigende Interesse an *non-contact*-AFM-Messungen im UHV sein. Andererseits können die oben beschriebenen Meßmethoden an Luft im UHV nicht übernommen werden, da die hohe Güte der Cantileveroszillation im Vakuum die FM-Detektion zur Topographiebestimmung bedingt [3] (vgl. Abschnitt 3.2). Eine erste Methode zur Realisierung eines Kelvinsondenkraftmikroskops unter Vakuumbedingung wurde von Kikukawa et al. [80,81] vorgestellt und im Rahmen dieser Arbeit im UHV realisiert. Der Aufbau beruht auf einer Amplitudenmodulations-Detektion der elektrostatischen Kräfte (AM-KPFM) bei hohen Frequenzen. Eine zweite, erstmals von Kitamura et al. vorgestellte Methode [83], basiert dagegen auf einer elektrostatisch induzierten niederfrequenten Modulation der Frequenzverschiebung (FM-KPFM).

3.4.2.1 Frequenzmodulations-Detektion (FM-KPFM)

Zur Detektion der elektrostatischen Kräfte wird zwischen Spitze und Probe eine Wechselspannung der Frequenz f_2 angelegt. Die elektrostatische Wechselwirkung kann mit einem Lock-In-Verstärker dann als Modulation der Frequenzverschiebung Δf_1 bei der Frequenz f_2 gemessen werden ($\Delta f_1(f_2)$). Für $z \gg A$ detektiert man somit nach Gleichung (3.3) nicht die elektrostatische Kraft sondern den elektrostatischen Kraftgradienten

$$\frac{\partial F_{es}(f_2)}{\partial z} = \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} (U_{dc} - \Delta\Phi/e) U_{ac} \sin(2\pi f_2 t) \propto \Delta f_1(f_2). \quad (3.13)$$

Das Kontaktpotential erhält man wie zuvor beschrieben durch einen Nullabgleich dieses Signals bei $U_{dc} = \Delta\Phi/e$.

Das typische Frequenzfenster für die angelegte Wechselspannung ist bei dieser Methode auf einen Bereich von $f_2 \approx 1\text{--}3$ kHz eingeschränkt. Die obere Grenze ergibt sich aus der Bandbreite

des Frequenzdetektors, während kleinere Frequenzen zu einem Übersprechen des Topographie-reglers in die elektrostatische Messung führen können [6]. Außerdem wird die Rastergeschwindigkeit durch die resultierenden großen Zeitkonstanten des Lock-In-Verstärker und des Kelvinreglers limitiert. Diese Nachteile können mit der im folgenden präsentierten Amplitudenmodulations-Detektion vermieden werden. Ein großer Vorteil der Frequenzmodulations-Detektion ist jedoch in der Detektion des Kraftgradienten anstelle der elektrostatischen Kraft selbst zu sehen. Die gemessene Wechselwirkung zwischen Cantilever und Probe ist damit kurzreichweitiger und erlaubt somit eine höhere laterale Auflösung. Außerdem können die im *non-contact*-Modus üblichen Silizium-Cantilever mit großer Federkonstante und hoher Resonanzfrequenz verwendet werden, was eine höhere Stabilität des z-Regelkreises bei kleinen Spitzen-Probenabständen bewirkt.

3.4.2.2 Amplitudenmodulations-Detektion (AM-KPFM)

Anhand von Abb. 3.6 und Abb. 3.7 soll der in dieser Arbeit hauptsächlich verwendete Aufbau zur Messung der Kontaktpotentialdifferenz näher beschrieben werden. Die Topographieaufnahme erfolgt, wie bereits in Abschnitt 3.2 dargestellt, mittels Frequenzmodulations-Detektion bei konstanter Oszillationsamplitude.

Um die Messung der elektrostatischen Wechselwirkung simultan aber möglichst unabhängig zur Topographieaufnahme durchführen zu können, wird die Frequenz der angelegten Wechselspannung f_2 auf die zweite Resonanzfrequenz der Cantilever eingestellt. Abb. 3.6 zeigt die gemessenen Resonanzkurven der Grundschwingung und der ersten Oberschwingung der im folgenden hauptsächlich verwendeten Cantilever (PSI, siehe Tab. A.1). Zur Messung dieser Resonanzkurven wurde mit einem Funktionsgenerator eine konstante Wechselspannung an den Cantileverpiezo angelegt, d.h. die *automatic-gain-control* (siehe Abb. 3.3) wurde überbrückt. Die in Abb. 3.6 dargestellte Amplitude der Cantileveroszillation entspricht dem mit einem Lock-In-Verstärker gemessenen Signal der Normalkraftauslenkung. Die erste Oberschwingung tritt im Vergleich zur Grundschwingung bei einer ca. 6-fach höheren Frequenz auf und zeichnet sich durch einen Knoten im vorderen Drittel des Cantilevers aus [53,64,163]. Die aus den in Abb. 3.6 dargestellten Resonanzkurven berechneten Güten liegen in einem Bereich von $Q = 13000$ – 17000 , d.h. die Resonanzüberhöhung läßt auf eine hohe Empfindlichkeit bei der Amplitudendetektion schließen. Ein Vergleich der Größe der Oszillationsamplitude von Grund- und Oberschwingung ist dagegen nur eingeschränkt möglich. Einerseits wird mit der Laserstrahlablenkung nicht die Auslenkung sondern die Verbiegung des Cantilevers gemessen, andererseits liegt die erste Oberschwingung schon oberhalb der Bandbreite der 4-Quadranten-Detektion von ca. 250 kHz.

Die erste Oberschwingung ist ca. 6 mal weniger empfindlich gegenüber Frequenzverschiebungen als die Grundschwingung bei f_1 [81]. Wie in Abb. 3.7 dargestellt, wird deshalb die

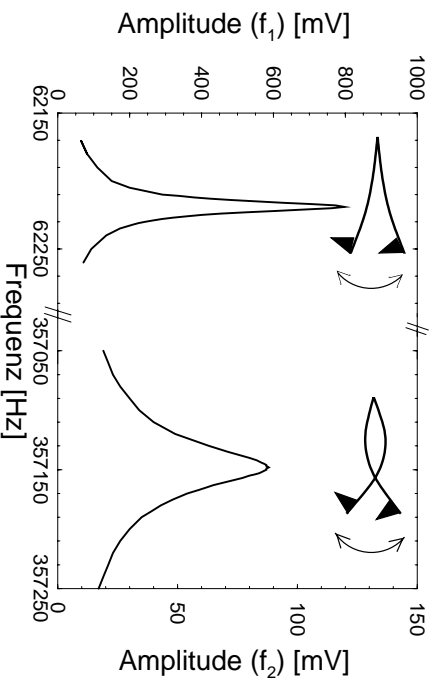


Abbildung 3.6: Typische Kurven der ersten und zweiten Resonanzfrequenz der im folgenden hauptsächlich verwendeten Silizium-Cantilever (PSI, siehe Tab. A.1).

dem bestehenden kommerziellen Aufbau wurden die Detektorleitungen und die Probenkontaktierungen durch UHV-kompatible Koaxialkabel ersetzt. Außerdem wurden die Detektorstromleitungen von den Leitungen für Probenspannung und Tunnelstrom im Vakuum räumlich getrennt und durch eine separate Vakuumdurchführung in eine zusätzliche Vorverstärkereinheit geführt.

Die Beleuchtung des Cantilevers erfolgt mit einer Leuchtdiode (LED) im UHV bei einer Lichtwellenlänge von $\lambda = 820$ nm. Die unzureichende Fokussierung der LED (Durchmesser des Lichtflecks ≈ 150 μm beim Cantilever) und die damit verbundene Beleuchtung der Probe schränkt die Untersuchung von Photospannungseffekten auf Halbleiter mit $E_g > 1.51$ eV ein. Um auch Halbleiter kleinerer Bandlücke untersuchen zu können, wurde die UHV-LED durch eine Lichtfaser mit einer UHV-Durchführung ersetzt, so daß extern Licht mit einer größeren Wellenlänge eingekoppelt werden kann. Verwendet wurde hierzu eine Laserdiode mit 980 nm (1.27 eV). Dieser Umbau war für die quantitative Analyse von Photospannungen notwendig und betrifft nur die Messungen in Abschnitt 4.3.3 und Kapitel 6.

Durch den kleineren Öffnungswinkel bei der Auskopplung des Lichtes aus der Faser wurde mit der gleichen Optik im UHV eine deutlich bessere Fokussierung des Lichtflecks auf dem Cantilever möglich. Der erreichte Spotdurchmesser von ca. 30 μm entspricht der typischen Breite der Cantileverbalken, d.h. bei der Verwendung von Cantilevern mit einer rückseitigen Reflexbeschichtung ist die Probe weitgehend abgeschattet. Damit besteht die Möglichkeit Halbleiter mit beliebiger Bandlücke auf Photospannungseffekte hin zu untersuchen.

Weiterhin wird durch die bessere Fokussierung die Empfindlichkeit der AFM-Lichtzeigerdetektion deutlich verbessert. Abb. 3.8 zeigt zwei Kraft-Distanzkurven, welche vor und nach dem Umbau auf die Lichtfaser gemessen wurden. Da die Normalkraft-Empfindlichkeit linear von der Lichtintensität, d.h. vom Summensignal $\Sigma = A + B + C + D$ der 4-Quadranten-Photodiode abhängt, wurden beide Kurven bei einem gleichem Summensignal von $\Sigma = 1.5$ V aufgenommen. Das Summensignal und somit die Empfindlichkeit in der Detektion der Normalkraftauslenkung kann über die Laserleistung erhöht werden. Eine obere Grenze ergibt sich aus der Sättigung der Operationsverstärker der Photodioden bei $\Sigma = 10$ V. Nach Abb. 3.8 wurde durch den Umbau auf die Lichtfaser die Empfindlichkeit von 2.5 $\text{\AA}/\text{mV}$ auf 0.7 $\text{\AA}/\text{mV}$ verbessert. Bei einem Rauschen von 3 mV_{rms} in der AFM-Detektionselektronik entspricht dies einer Reduzierung des Rauschens von $A = 7.5$ \AA_{rms} auf $A = 2.1$ \AA_{rms} . Die theoretische Grenze für das Rauschen in der Normalkraftauslenkung läßt sich aus dem thermisch induzierten Rauschen abschätzen [105]. Für die verwendeten Cantilever ($k \approx 2$ N/m) ergibt sich dieses zu 0.5 \AA_{rms} . Mit der Lichtfaserbeleuchtung kann dieser Grenzwert bei einem Summensignal von $\Sigma \approx 6$ V tatsächlich auch erreicht werden.

Eine möglichst konstante Oszillationsamplitude ist Voraussetzung für die genaue Frequenz-

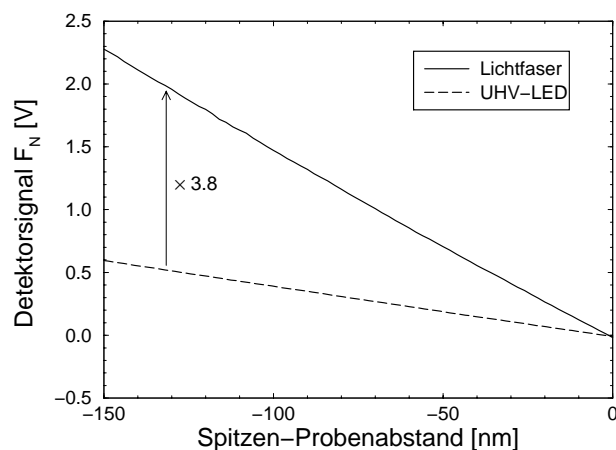


Abbildung 3.8: Vergleich der Empfindlichkeit im Normalkraftsignal bei Beleuchtung mit der UHV-LED und der Lichtfaser. Beide Messungen erfolgten bei einem Summensignal der 4-Quadranten-Photodiode von $\Sigma = 1.5$ V.

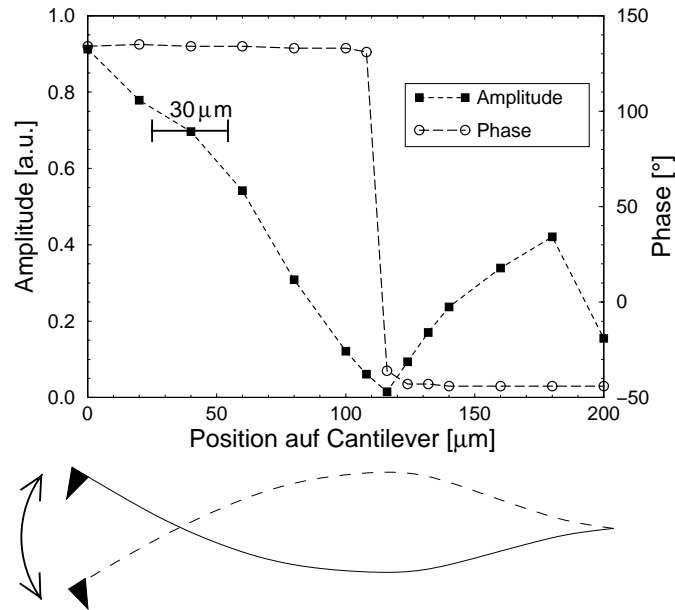


Abbildung 3.9: Amplitude und Phase der ersten Oberschwingung der Cantileveroszillation als Funktion der Position des Lichtflecks (Durchmesser $30\ \mu\text{m}$) auf dem Cantilever. Das freie Ende des Cantilevers wird bei $0\ \mu\text{m}$ erreicht (Summensignal gegenüber dem Balken bereits um 5% reduziert.); $200\ \mu\text{m}$ entsprechen dem festen Ende des Cantilevers.

detektion und ermöglicht eine größere Verstärkung und kleinere Zeitkonstante des Topographie-reglers. Durch den Einsatz der Lichtfaser anstelle der ursprünglichen LED wurde die stabile Abbildung der rauen Oberflächen in Kapitel 6 mit Cantilevern kleiner Federkonstante im *non-contact*-Modus entscheidend verbessert.

Für die zur Messung der elektrostatischen Kräfte verwendete erste Oberschwingung ist der Gewinn in der Empfindlichkeit noch stärker ausgeprägt. Bei einer Verschiebung des Lichtflecks längs des Cantilevers treten zwei gegenphasige Maxima und ein Minima in der Normalkraftauslenkung auf (Abb. 3.9). Ein Maxima in der Lichtzeigerdetektion entspricht einer maximalen lokalen Verbiegung des Cantilevers, während das Minima dem Bauch des in Abb. 3.9 skizzierten Schwingungsmodus entspricht. Während mit der UHV-LED die Normalkraftauslenkung nur über einen Bereich von $\approx 150\ \mu\text{m}$ gemittelt gemessen werden konnte, ermöglichte der Umbau auf die Faseroptik, den Lichtfleck gezielt auf den vorderen Bereich des Cantilevers und damit auf maximale Empfindlichkeit zu justieren.