

## Kapitel 4

# Grundlegende Untersuchungen zur Kelvinsondenkraftmikroskopie im UHV

In diesem Kapitel werden detaillierte Untersuchungen zur Funktionsweise und zum energetischen und lateralen Auflösungsvermögen des UHV-Kelvinsondenkraftmikroskops vorgestellt. Es wurden zunächst Punktspektroskopiemessungen durchgeführt, welche das allgemeine Meßprinzip und die Besonderheiten des realisierten Aufbaus näher erläutern. Diese Messungen wurden auf HOPG- (*highly oriented pyrolytic graphite*), GaAs- und WSe<sub>2</sub>-Einkristallen durchgeführt, da sich durch Spalten dieser Proben atomar glatte, weitgehend defektfreie Oberflächen herstellen lassen. Die Probenpräparation ist im Anhang A beschrieben. Neben einer gezielten Untersuchung der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Cantileverspitze und Probe als Funktion verschiedener AFM-Parameter, wie Beleuchtungsintensität, Spitzen-Probenabstand und angelegter Gleich- und Wechselspannung, ermöglichen diese Messungen eine Kalibrierung der Cantilever an den Referenzproben und somit ein Vergleich von relativem und absolutem energetischen Auflösungsvermögen. Erste lateral aufgelöste Messungen von C<sub>59</sub>N-Inseln auf HOPG und eine Diskussion zur Sensitivität und Einsatzmöglichkeit dieser Methode schließen dieses Kapitel ab.

### 4.1 Punktspektroskopie mittels AM-KPFM

Punktspektroskopieuntersuchungen sind Messungen der elektrostatischen Kräfte und der Kontaktpotentialdifferenz bei gezielter Variation typischer AFM-Parameter aber fixer Position der Cantileverspitze über der Probenoberfläche. Alle Messungen in diesem Unterkapitel wurden mit der in Abschnitt 3.4.2.2 beschriebenen Methode der Amplitudenmodulations-Detektion durchgeführt. Analog zu den in Abb. 3.2 und Abb. 3.4 diskutierten Abstandskennlinien in der Rasterkraftmikroskopie ermöglichen diese Messungen ein tieferes Verständnis der Meßdaten in der Kelvinsondenkraftmikroskopie und sind damit Voraussetzung für die nachfolgenden quantitativen und lateral aufgelösten Untersuchungen.

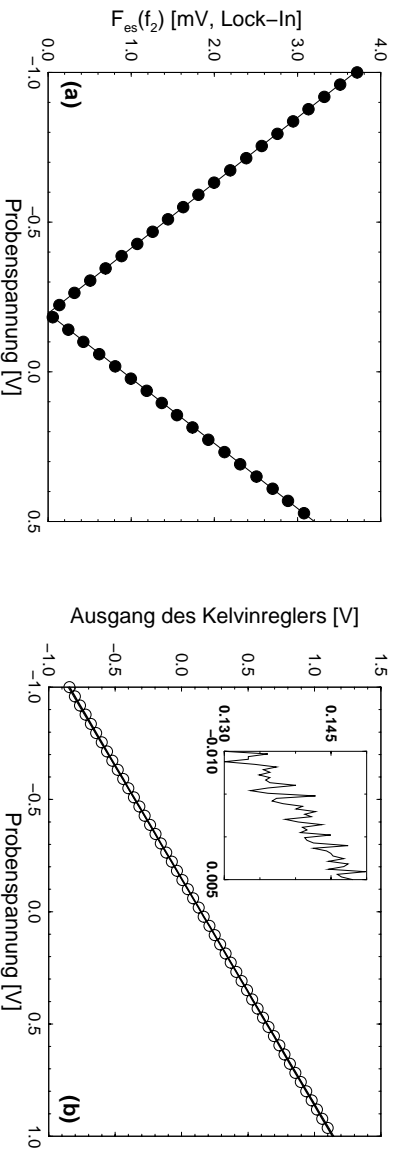
#### 4.1.1 Variation der Probenspannung

Durch Variation der Probenspannung  $U_{dc}$  läßt sich nach den Gleichungen (3.9)-(3.11) die Größe der elektrostatischen Wechselwirkung gezielt verändern. Bei gleichzeitig angelegter Wechselspannung  $U_{ac}$  kann mit einem Lock-In-Verstärker die Empfindlichkeit der Detektion deutlich erhöht und die elektrostatische Kraft getrennt von den anderen Wechselwirkungen gemessen werden.

In Abb. 4.1(a) ist das nach Gleichung (3.10) bestimmte Amplitudensignal  $F_{es}(f_2)$  als Funktion der Probenspannung  $U_{ac}$  dargestellt. Die Messung erfolgte bei einer Wechselspannung von  $U_{ac} = 0.1$  V bei der zweiten Resonanzfrequenz des Cantilevers von  $f_2 \approx 350$  kHz. Die Kontaktpotentialdifferenz zwischen Cantilever und der an Luft gespartenen HOPG-Probe erhält man aus dem Minimum dieser Kurve. Mit dem Lock-In-Verstärker im R- $\Theta$ -Modus springt an dieser Stelle auch die Phasenverschiebung zwischen der angelegten Wechselspannung und dem Amplitudensignal  $F_{es}(f_2)$  um  $180^\circ$ . Bei fester Phase von Lock-In-Verstärker, d.h. bei der für den Integrator im Kelvinregelkreis notwendigen vorzeichenbehafteten Messung im x-y-Modus, ergibt sich die Kontaktpotentialdifferenz, wie nach Gleichung (3.10) zu erwarten, aus dem Nulldurchgang der Kennlinie. Das Verschwinden des Amplitudensignals innerhalb des Rauschens der Lock-In-Detektion bei  $U_{ac} \approx -0.2$  V demonstriert, daß das kapazitive Übersprechen der Wechselspannung in die Meßleitungen und Verstärkereinheiten der 4-Quadranten-Photodiode durch die in Abschnitt 3.4.2.3 beschriebenen Abschirmmaßnahmen beseitigt wurde. Weiterhin zeigt dies, daß die mechanische Anregung der Cantileveroszillation bei der ersten Resonanzfrequenz  $f_1$  keine signifikante Oszillationsamplitude bei der ersten Oberschwingung induziert. Das Rauschen im Lock-In-Signal lag bei diesen Messungen im Bereich von  $0.05$  mV<sub>rms</sub>, was nach Abb. 3.2 einer Oszillationsamplitude von ca.  $0.1$  Årms entsprechen würde. Diese Angabe der Oszillationsamplitude ist jedoch nur eine Abschätzung, da die Detektion bei  $f_2$  nach Abb. 3.6 nicht der in Abb. 3.2 gemessenen statischen Verbiegung des Cantilevers entspricht. Außerdem liegt  $f_2$  schon leicht oberhalb der Bandbreite der 4-Quadranten-Detektion.

Die Variation der Gleichspannung  $U_{dc}$  ist nach Gleichung (3.10) äquivalent zu einer Variation der Kontaktpotentialdifferenz und kann somit auch zum Testen des Kelvinreglers verwendet werden. Abb. 4.1(b) zeigt das Ausgangssignals des Kelvinreglers bei Variation der Probenspannung  $U_{dc}$ . Man erhält einen linearen Zusammenhang mit der Steigung 1, d.h. die simulierte Kontaktpotentialvariation wird vom Kelvinregler exakt kompensiert. Die Detaildarstellung in Abb. 4.1(b) erlaubt eine Abschätzung der energetischen Auflösung: Bei einer Wechselspannungsamplitude von  $U_{ac} = 0.1$  V, einer Zeitkonstanten des Lock-In Verstärkers von  $1$  ms und einer Zeitkonstanten des Kelvinreglers von ca.  $50$  ms können Kontaktpotentialdifferenzen von  $5$  mV noch deutlich aufgelöst werden. Das Rauschen in der gemessenen Kontaktpotentialdifferenz liegt im Bereich von  $2\text{--}3$  mV<sub>rms</sub>.

Zur Abschätzung der theoretisch möglichen energetischen Auflösung kann man für kleine Spitzen-Probenabstände die Cantileverspitze als eine Kugel mit Spitzenradius  $R$  im Abstand  $z$



**Abbildung 4.1:** AM-KPFM: (a) Abhängigkeit des Lock-In-Signals  $F_{es}(f_2)$  von der Probenspannung  $U_{ac}$ . (b) Kompensation der zusätzlich angelegten Probenspannung durch den Kelvinregler. Beide Messungen erfolgten mit einem *non-contact*-Cantilever ( $k \approx 2$  N/m,  $f_2 \approx 350$  kHz) auf einer an Luft gespartenen HOPG-Probe bei  $U_{ac} = 0.1$  V.

über einer unendlich ausgedehnten Probe beschreiben. Diese Näherung ist für große Oszillationsamplituden  $A$  jedoch nur im Umkehrpunkt der Cantileveroszillation, d.h. bei  $z_{min}$  erfüllt. Für  $z_{min} \ll R$  erhält man für den Kapazitätsgradienten zwischen Spitze und Probe [11]

$$\frac{\partial C}{\partial z} \approx 2\pi\epsilon_0 \left( \frac{R}{z_{min}} \right)^2. \quad (4.1)$$

Nach Gleichung (3.6) läßt sich damit die elektrostatische Wechselwirkung berechnen. Bei angelegter Gleich- und Wechselspannung ergibt sich in diesem Modell die Oszillationsamplitude bei der Resonanzfrequenz  $f_2$  zu [127]

$$A = \pi\epsilon_0 U_{ac}(U_{dc} - CPD) \frac{QR}{k_2 z_{min}}, \quad (4.2)$$

wobei  $k_2$  die effektive Federkonstante bei  $f_2$  bezeichnet und gegenüber der fundamentalen Federkonstante bei  $f_1$  nach Gleichung (3.1) um  $(f_2/f_1)^2$  erhöht ist [81]. Durch einen Vergleich mit dem thermischen Rauschen [105] erhält man die minimal meßbare Kontaktpotentialdifferenz zu [127]

$$CPD_{min} = \sqrt{\frac{2k_B T k_2 B}{\pi^3 Q f_2}} \left( \frac{z_{min}}{\epsilon_0 U_{ac} R} \right). \quad (4.3)$$

Die minimal meßbare Kontaktpotentialdifferenz  $CPD_{min}$  hängt somit stark vom Verhältnis des Probenabstandes  $z_{min}$  zum effektiven Spitzenradius  $R$  ab. Beide Größen sind jedoch in AFM-Experimenten nicht direkt zugänglich. Der Spitzenradius liegt nach Herstellerangaben typischerweise im Bereich von  $R = 10\text{--}20$  nm, wobei jedoch alle Spitzen im UHV durch Argon-Ionensputtern nachpräpariert wurden. Unter einer deshalb relativ willkürlichen Annahme von  $z_{min}/R = 0.1$  erhält man für die in Abb. 4.1(b) durchgeführte Messung mit  $f_2 = 350$  kHz,  $k_2 = 65$  N/m,  $Q = 17000$ ,  $B = 20$  Hz und  $U_{ac} = 0.1$  V die minimale Kontaktpotentialdifferenz zu  $CPM_{min} \approx 0.75$  mV, was im Rahmen der beschriebenen Unsicherheiten des Modells gut mit der gemessenen Auflösung in Abb. 4.1(b) übereinstimmt. Damit liegt die erreichte Auflösung von 2–3 mV<sub>RMS</sub> zumindest nahe an dem thermischen Grenzwert.

Anhand von Gleichung (4.3) können die Möglichkeiten und Grenzen von hochempfindlichen Kontaktpotentialdifferenzmessungen diskutiert werden. Die Steigerung in der erreichten Empfindlichkeit gegenüber den bisher hauptsächlich an Luft durchgeführten KPFM-Messungen liegt vor allem in der hohen Cantilevergüte  $Q$  im Vakuum. Eine weitere Erhöhung der Güte ist jedoch nicht erstrebenswert, da sich dadurch, wie sich in Abschnitt 4.1.3 zeigen wird, die Zeitkonstanten der Messung deutlich vergrößern würden. Ein wesentlicher Beitrag spielt wie bei allen *non-contact*-AFM-Messungen die Temperatur. Durch die Verwendung eines Tieftemperatur-AFM's könnte die energetische Empfindlichkeit noch um eine weitere Größenordnung erhöht werden. Die Verwendung von Cantilevern mit kleineren Federkonstanten ist dagegen kritisch, da damit auch die Stabilität der Cantileveroszillation bei kleinen Spitzen-Probenabständen beeinträchtigt würde. Vorteilhaft wäre dagegen eine Erhöhung der Resonanzfrequenz  $f_2$ , wobei dies aber eine 4-Quadranten-Detektion mit größerer Bandbreite voraussetzen würde. Um bei möglichst kleinen Spitzen-Probenabständen  $z_{min}$  und kleinen Oszillationsamplituden  $A$  zu arbeiten, wäre nach einer Erhöhung der Bandbreite der 4-Quadranten-Detektion auch die Verwendung von steiferen Cantilevern aber mit dafür höheren Resonanzfrequenzen möglich. Eine Verbesserung der energetischen Auflösung erreicht man weiterhin durch die Verwendung von stumpfen Spitzen mit einem großen Spitzenradius  $R$ , wodurch sich jedoch die laterale Auflösung entsprechend verringert.

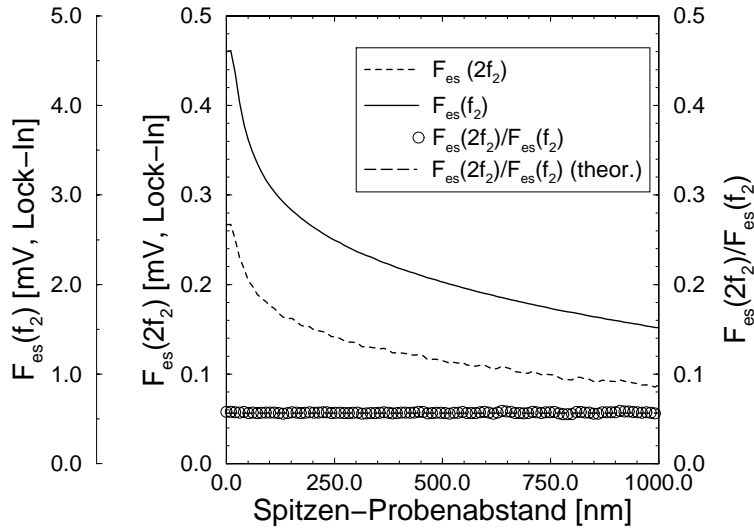
Eine Erhöhung der Wechselspannungsamplitude  $U_{ac}$  bedeutet dagegen nur eine scheinbare Verbesserung der energetischen Auflösung. Einerseits treten dadurch nach Gleichung (3.9) größere DC-Anteile der elektrostatischen Kraft auf, welche, wie bereits anhand von Abb. 3.4 diskutiert wurde, auch in der Topographieabbildung kompensiert werden müßten [170,178]. Andererseits

wird in Abschnitt 4.3 gezeigt werden, daß auf halbleitenden Proben eine quantitative Auswertung der gemessenen Kontaktpotentialdifferenz bei zu großen Wechselspannungsamplituden nicht möglich ist. Die bisher in der Literatur verwendeten Wechselspannungsamplituden waren vergleichsweise sehr hoch ( $U_{ac} = 0.75\text{--}10\text{ V}$ ). Bei Detektionsbandbreiten von 1–50 Hz konnten hiermit Energieauflösungen im meV-Bereich erreicht werden [16,25,27,71,72,83,97,118,127,129]. Aufgrund der hohen Güte der verwendeten Cantileveroszillation im Vakuum konnte in dem in dieser Arbeit realisierten Aufbau aber erstmals eine vergleichbare Auflösung von wenigen meV schon bei einer sehr kleinen Wechselspannungsamplitude von  $U_{ac} = 0.1\text{ V}$  erzielt werden.

#### 4.1.2 Abstandsabhängigkeit

Nach Gleichung (3.6) ist die Abstandsabhängigkeit der elektrostatischen Kraft durch den Kapazitätsgradienten  $\partial C/\partial z$  zwischen Spitze und Probe gegeben. Nach Gleichung (3.11) ermöglicht die zweite Harmonische der elektrostatischen Kraft  $F_{es}(2f_2)$  diesen direkt, d.h. unabhängig von der Gleichspannung  $U_{dc}$  und der Kontaktpotentialdifferenz  $\Delta\Phi/e$ , zu messen. In Abb. 4.2 ist deshalb neben  $F_{es}(f_2)$  auch  $F_{es}(2f_2)$  als Funktion des Spitzen-Probenabstandes aufgetragen. Um die gleiche Cantileverempfindlichkeit bei der Messung von  $F_{es}(2f_2)$  und  $F_{es}(f_2)$  zu gewährleisten, wurde zur Messung von  $F_{es}(2f_2)$  die Anregungsfrequenz  $f_2$  exakt auf die halbe Frequenz der zweiten Cantileverresonanz eingestellt. Entsprechend dem einfachen Kondensatormodell in Gleichung (3.10) und (3.11) sollte der Quotient  $F_{es}(2f_2)/F_{es}(f_2)$  dann unabhängig von  $\partial C/\partial z$  durch  $U_{ac}/4(U_{dc} - \Delta\Phi/e)$  gegeben sein. Mit der gemessenen Kontaktpotentialdifferenz von  $-100\text{ mV}$  zwischen dieser Spitze und der HOPG-Probe, einer Gleichspannung von  $U_{dc} = 1.0\text{ V}$  und einer Wechselspannung von  $U_{ac} = 0.25\text{ V}$  ergibt sich dieser Wert zu 0.057, was über den gesamten Spitzen-Probenabstand gut mit den experimentellen Werten übereinstimmt. Zusammen mit der linearen Abhängigkeit der elektrostatischen Signale von der angelegten DC-Spannung in Abb. 4.1(a) bestätigen diese Messungen, daß die hochdotierten gesputterten Siliziumspitzen als metallische Referenzsonden angesehen werden können. Bei einer halbleitenden Spitze mit einer hinreichend geringen Dichte von Oberflächenzuständen würde man aufgrund von Bandverbiegungseffekten an der Halbleiteroberfläche eine Abweichung von dem nach Gleichung (3.10) und (3.11) vorhergesagten Verhalten erwarten [66]. Auf den Einfluß des elektrischen Feldes bei quantitativen Messungen auf halbleitenden Proben wird in Abschnitt 4.3 noch näher eingegangen.

Unabhängig von einem genauen Modell der Spitzen-Probenkapazität können aus den Abstandskennlinien in Abb. 4.2 weitere wichtige Schlußfolgerungen für die quantitative Analyse von Austrittsarbeiten mit einem Kelvinsondenkraftmikroskop getroffen werden. Aufgrund der langreichweitigen elektrostatischen Kraft bleibt auch bei großen Probenabständen immer noch ein merklicher Teil der Wechselwirkung erhalten. Dies bedeutet, daß selbst bei den kleinen Abständen von wenigen Nanometern im AFM *non-contact*-Abbildungsmodus nicht nur die Spitze sondern auch der Cantileverbalken einen merklichen Beitrag zur gemessenen Kontaktpotentialdifferenz liefert. Die gemessenen lateralen Austrittsarbeitsvariationen werden aufgrund dieser Mittelung immer kleiner sein als die tatsächlich vorhandenen. Zur Korrektur dieses Fehlers wurden in der Literatur bisher 2 Ansätze vorgestellt: Durch einen Vergleich von gemessenen Austrittsarbeitsvariation auf Dotierprofilen mit den zu erwartenden Werten führten Henning et al. [56] einen empirischen Skalierungsfaktor ein, mit welchem die gemessenen Kontaktpotentialdifferenzen multipliziert wurden, um die tatsächlichen Austrittsarbeitsvariationen zu erhalten. Es ist jedoch offensichtlich, daß dieser Wert für jede Spitzengeometrie neu zu ermitteln ist und außerdem einen wohldefinierten Standard voraussetzt. Durch Anpassung der Abstandskennlinien der elektrostatischen Kraft und der gemessenen Kontaktpotentialdifferenz an ein analytisches Modell kann dies aber auch rein rechnerisch bei jeder Messung und unabhängig von der tatsächlichen Austrittsarbeit der Probe durchgeführt werden [16]. Diese *in situ* Kalibrrierung setzt jedoch eine Spitze mit homogener Austrittsarbeit voraus, d.h. auf einer ebenfalls homogenen Probe



**Abbildung 4.2:** Abstandsabhängigkeit der elektrostatischen Kräfte  $F_{es}(f_2)$  und  $F_{es}(2f_2)$  gemessen mit einem Silizium-Cantilever auf einer an Luft gespaltenen HOPG-Probe. Der theoretische Wert für den Quotienten  $F_{es}(2f_2)/F_{es}(f_2)$  wurde unter Berücksichtigung der gemessenen Kontaktpotentialdifferenz von  $\Delta\Phi/e = -100$  mV sowie  $U_{dc} = 1.0$  V und  $U_{ac} = 250$  mV bestimmt.

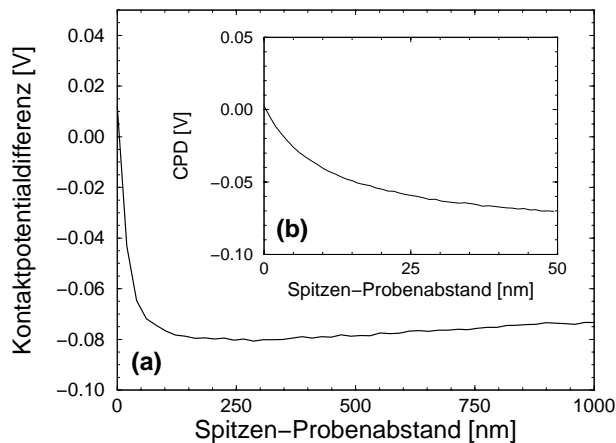
dürfte man keine Abstandsabhängigkeit in der Kontaktpotentialdifferenz beobachten. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Siliziumspitzen ist dies jedoch in der Regel nicht gewährleistet. Die Abstandsabhängigkeit der Kontaktpotentialdifferenz in Abb. 4.3 deutet auf eine kleinere Austrittsarbeit im vorderen Bereich der Spitze hin, welche ab einem Spitzen-Probenabstand von 50 nm die Messung zu dominieren beginnt. Für eine gesputterte Siliziumspitze ist dieser Effekt zu erwarten, da die Austrittsarbeit sehr stark von der kristallographischen Orientierung und elektronischen Struktur der Oberfläche abhängig ist [62,115].

Von Vatel und Tanimoto [172] wurde darauf hingewiesen, daß solch eine  $z$ -Abhängigkeit in der gemessenen Kontaktpotentialdifferenz durch einen Nullpunkts-Offset im Kompensationschaltkreis hervorgerufen werden kann. Bei einem von Null verschiedenen Lock-In-Signal  $F_{es}(f_2)$  (Gleichung (3.10)) würde die gemessene Kontaktpotentialdifferenz von dem Kehrwert von  $\partial C/\partial z$  abhängen. Durch ein genaues Einstellen des Kompensationsreglers sollte sich dieser Fehler jedoch auf das Rauschen im Lock-In-Signal reduzieren lassen. Ein Vergleich von Abb. 4.2 mit Abb. 4.3 zeigt, daß die  $z$ -Abhängigkeit der Kontaktpotentialdifferenz sich in unserem Fall nicht durch den Kehrwert von  $\partial C/\partial z$  anpassen läßt.

Bei beschichteten Cantilevern (ES-LOT,  $W_2C$ -MDT) lag die  $z$ -Abhängigkeit der Kontaktpotentialdifferenz im Bereich weniger meV und war somit deutlich schwächer ausgeprägt als bei gesputterten Silizium-Cantilevern. Nach Spitzen-Probenkontakten, welche beim Annähern oder beim Abbilden der Probenoberfläche auftreten können, wurde bei den beschichteten Cantilevern aber oftmals eine  $z$ -Abhängigkeit der Kontaktpotentialdifferenz im Bereich einiger 100 meV beobachtet. Dies deutet wiederum auf eine starke Inhomogenität des Cantilevermaterials im vorderen Bereich der Spitze hin. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von benützten Spitzen bestätigten, daß bei solchen Cantilevern eine auf mehreren 10 nm unbeschichtete Spitze vorliegen kann. Das Referenzpotential der gesputterten Siliziumspitzen war in der Regel unempfindlicher gegenüber Spitzen-Probenkontakten, weshalb diese, wenn möglich, bevorzugt wurden.<sup>1</sup>

Die unterschiedlichen Beiträge von Spitzenapex, Spitze und Cantileverbalken in elektrostati-

<sup>1</sup>Bei den Photospannungsmessungen in Abschnitt 4.3.3 werden verschiedene metallbeschichtete Cantilever mit unbeschichteten Siliziumcantilevern detaillierter verglichen.



**Abbildung 4.3:** Abstandsabhängigkeit der Kontaktpotentialdifferenz gemessen mit einem Silizium-Cantilever auf einer an Luft gespaltenen HOPG-Probe.

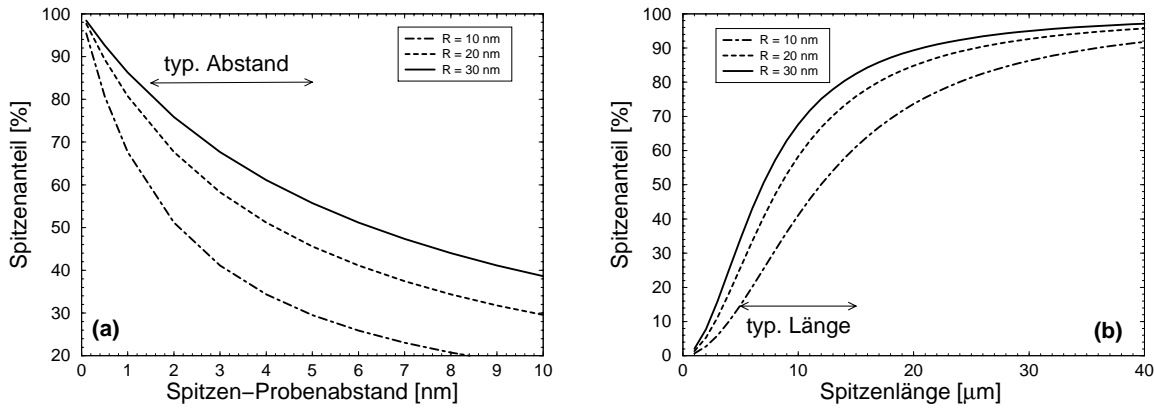
schen Messungen wurden in der Literatur mit analytischen [11,16] und numerischen [11,60,72,73] Modellen untersucht und an experimentelle Daten angepaßt. Analytische Modelle existieren für sphärische Spitzen mit  $z \ll R$  und  $z \gg R$  sowie für konischen Spitzen mit  $z \geq R$  [11]. Der Beitrag des Cantileverbalkens kann dagegen sehr einfach durch einen parallelgeschalteten Plattenkondensator beschrieben werden. Eine vollständige Simulation der Abstandskennlinien in Abb. 4.2 erschien im Rahmen dieser Arbeit vor allem aus den schwer simulierbaren experimentellen Gegebenheiten als nicht sinnvoll. So verschieben die bei kleinen Abständen auftretenden Wechselwirkungen entsprechend Abb. 3.4 die Resonanzfrequenz  $f_1$  und somit auch  $f_2$  kontinuierlich. Dadurch ändert sich bei fester Frequenz der Wechselspannung auch die Empfindlichkeit dieser Cantileveroszillation als Funktion des Abstandes. Erschwert wird die Auswertung außerdem durch die großen Cantileveroszillationsamplituden, so daß bei kleinen Abständen in der Näherung einer sphärischen Spitze ein kontinuierlicher Übergang von  $z \ll R$  über  $z \approx R$  zu  $z \geq R$  vorliegt.

Anhand eines einfachen analytischen Modell sollen für die im Abbildungsmodus realisierbare Bedingung  $z \ll R$  zumindest wichtige quantitative Trends festgehalten werden. Für den Spitzenapex wird der Kapazitätsgradient entsprechend Gleichung (4.1) als eine Kugel über einer unendlich ausgedehnten Ebene angenähert. Der restliche Cantilever wird als ein Plattenkondensator mit einer effektiven Fläche  $A^*$  angenähert zu

$$\frac{\partial C}{\partial z} = \pi\epsilon_0 \frac{A^*}{(L+z)^2} \approx \pi\epsilon_0 \frac{A^*}{L^2}, \quad (4.4)$$

wobei der Abstand dieses Plattenkondensators von der Probenoberfläche im wesentlichen durch die Spitzenlänge  $L$  wiedergegeben werden kann. Typische Spitzenlängen kommerzieller Cantilever liegen im Bereich von  $L = 5 - 15 \mu\text{m}$ ; die Cantileverfläche wurde zu  $A^* = 3 \times 10^{-9} \text{ m}^2$  angenommen. Abb. 4.4 zeigt den in diesem Parameterfenster berechneten relativen Spitzenbeitrag zum Gesamtkapazitätsgradienten für verschiedene Spitzenradien als Funktion des Spitzen-Probenabstands und der Spitzenlänge. In jedem Falle ist im relevanten Parameterbereich ein signifikanter Beitrag des Cantileverbalkens zu beobachten. In Übereinstimmung mit den numerischen Simulationen [73] sind bei typischen Spitzen-Probenabständen von wenigen Nanometern große Spitzenlängen von mehr als  $50 \mu\text{m}$  erforderlich, um den Beitrag des Cantileverbalkens deutlich zu unterdrücken. Im Falle großer Spitzenlängen mußte der Spitzenkonus berücksichtigt werden bzw. die Cantileverspitze sollte einen möglichst kleinen Öffnungswinkel besitzen.

Eine elegante Möglichkeit die Beiträge von Cantileverbalken und Spitzenkonus zu reduzieren, bietet die in Abschnitt 3.4.2.1 vorgestellte Frequenzmodulations-Detektion. Da nach Gleichung (3.13) für  $z \gg A$  bei dieser Methode der elektrostatische Kraftgradient anstelle der elektrostatischen Kraft selbst detektiert wird, ist im gesamten in Abb. 4.4 berücksichtigten Parameterbereich



**Abbildung 4.4:** Berechneter Spitzenbeitrag zum Gesamtkapazitätsgradienten. (a) Als Funktion des Spitzen-Probenabstands bei konstanter Spitzenlänge von  $L = 10 \mu\text{m}$ . (b) Als Funktion der Spitzenlänge bei konstantem Spitzen-Probenabstand von  $z = 3 \text{ nm}$ .

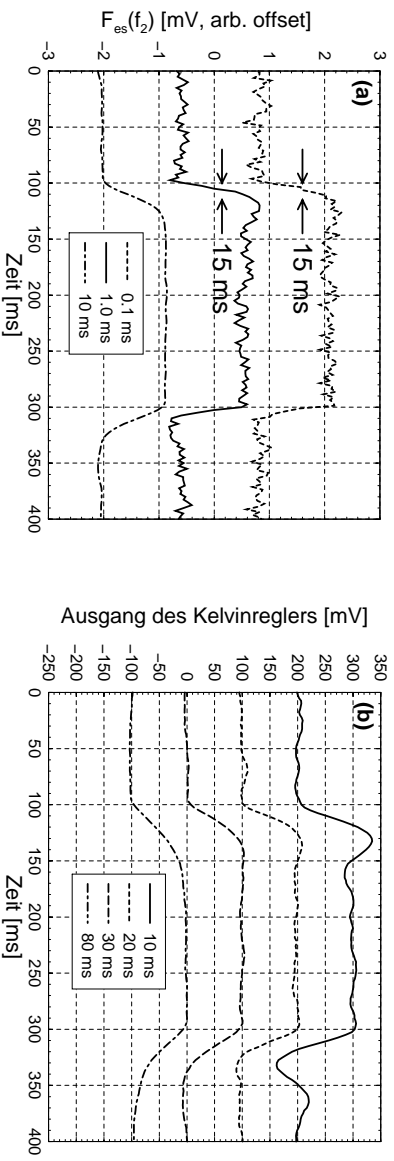
der Spitzenteil  $> 99 \%$ , d.h. der Beitrag vom Cantileverbalken kann vernachlässigt werden. Hierauf wird in Abschnitt 4.2 und in der dieses Kapitel abschließenden Diskussion nochmals eingegangen.

### 4.1.3 Zeitauflösung

Durch die geringe Dämpfung der Cantileveroszillation im Vakuum gegenüber Anwendungen unter Umgebungsbedingungen erhöht sich die Güte dieser Oszillation um ca. 2 Größenordnungen [126]. Dies bedingte einen Wechsel von Amplituden- zu Frequenzmodulations-Detektion zur Topographieabbildung mit einem UHV-*non-contact*-AFM [3]. Ursache hierfür ist die große Zeitkonstante  $\tau$  des Amplitudensignals eines nur schwach gedämpften Systems. So erreichen die Cantilever im Vakuum eine Güte von bis zu  $Q = 50000$ . Bei Resonanzfrequenzen von  $f_1 \approx 300 \text{ kHz}$  entspricht dies einer Zeitkonstanten von  $\tau = Q/\pi f_1 = 53 \text{ ms}$  bzw. einer Bandbreite von  $B = f_1/2Q = 3 \text{ Hz}$ , was die Regelgeschwindigkeit deutlich limitiert. Eine weitere Erhöhung der Güte und damit entsprechend Gleichung 3.4 eine Erhöhung der Empfindlichkeit wäre deshalb wenig sinnvoll. Gleiches gilt für den dynamischen Detektionsbereich und damit die Stabilität der Abbildung bei Oberflächen mit großen Korngattungen. Schnell auftretende große Frequenzverschiebungen würden zu sehr großen Amplitudenschwankungen und Schwebungen im Regelkreis führen. Diese Nachteile konnten mit der in Abschnitt 3.2 beschriebenen Frequenzmodulations-Detektion für die Topographieabbildung umgangen werden [3].

Die gleichen Überlegungen gelten für die Amplitudenmodulations-Detektion in der Kelvinsondenkraftmikroskopie. Auch hier wird die Zeitauflösung durch die Zeitkonstante des Cantilevers limitiert. Abb. 4.5(a) zeigt das Ausgangssignal des Lock-In-Verstärkers  $F_{es}(f_2)$  bei abgeschaltetem Kelvinregler aufgenommen bei einer Rechteckmodulation der Probenspannung mit  $U_{mod} = 50 \text{ mV}$ . Die gemessene Güte der Cantileveroszillation lag bei  $Q \approx 17000$ . Bei einer Resonanzfrequenz von  $f_2 = 351 \text{ kHz}$  entspricht dies einer Zeitkonstanten von  $\tau = 15 \text{ ms}$ , was die zeitaufgelösten Messungen in Abb. 4.5(a) bei den Lock-In Zeitkonstanten von  $0.1 \text{ ms}$  und  $1.0 \text{ ms}$  bestätigen. Die Zeitauflösung und das Rauschen im Lock-In-Signal wird somit weitgehend durch die Bandbreite der Cantileveroszillation bestimmt. Bei einer eingestellten Lock-In-Zeitkonstanten von  $10 \text{ ms}$  wird die Zeitauflösung zusätzlich durch den Lock-In-Verstärker mitbestimmt.

Entsprechend der Zeitkonstanten in der eigentlichen Kraftdetektion muß auch die Zeitkonstante des Integrators im Kelvinregler eingestellt werden. In Abb. 4.5(b) wurde bei fester Lock-In



**Abbildung 4.5:** Antwort des (a) Lock-In-Verstärkers und (b) des Kelvinreglers bei einer rechteckförmigen Modulation der Probenspannung von  $U^{mod} = 50$  mV. Die Messung erfolgte mit einem Silizium-Cantilever ( $Q \approx 17000$ ,  $f_2 = 351$  kHz) auf einer Cu(111)-Oberfläche.

Zeitkonstanten von 1,0 ms die Zeitkonstante des Kelvinreglers variiert. Bei zu kleinen Zeitkonstanten treten transiente Schwelbungen auf und der Spannungsregelkreis wird instabil. Erst wenn die Zeitkonstante des Kelvinreglers über der Zeitkonstante des Cantilevers liegt, folgt der Reglerausgang monoton der sprunghaften Spannungsänderung. Sinnvolle Zeitkonstanten für den Integrator liegen somit im Bereich von 20–30 ms, womit bei einer Auflösung von 100 Punkten eine maximalen Rastergeschwindigkeit von 2 s pro Zeile möglich ist. Der Kelvinregler arbeitet deutlich langsamer als der Topographieregler, welcher seinerseits durch die Bandbreite des Frequenzdetektors auf ca. 1 kHz limitiert ist. Dadurch sind die Regelkreise für die Bestimmung der Topographie und der Kontaktpotentialdifferenz sehr effektiv entkoppelt.

## 4.2 Vergleich von Amplituden- und Frequenzmodulations-Detektion

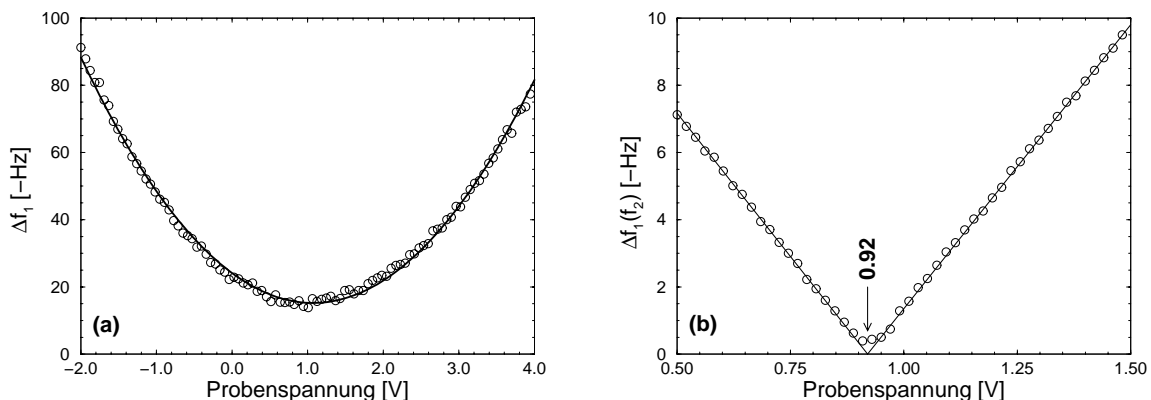
Vorteil der bisher hauptsächlich beschriebenen Amplitudenmodulations-Detektion zur Bestimmung der Kontaktpotentialdifferenz ist vor allem die sehr hohe energetische Auflösung bei kleinen Wechselspannungen. Aufgrund der Verwendung der zweiten Resonanzfrequenz ist die Messung der Kontaktpotentialdifferenz somit bestmöglichst von der Topographieaufnahme entkoppelt. Im Gegensatz zum herkömmlichen *non-contact*-AFM wird die Stabilität von topographischen Messungen deutlich erhöht. Inhomogenitäten in der Austrittsarbeit der Probe werden kontinuierlich kompensiert und tragen nicht mehr zum topographischen Kontrast bei, was auch die Interpretation dieser Aufnahmen deutlich erleichtert. Nachteil dieser Methode ist jedoch die in Abschnitt 4.1.2 bereits erwähnte begrenzte laterale Auflösung. Aufgrund der Detektion der langreichweitigen elektrostatischen Kräfte und den somit vorhandenen endlichen Beiträgen von Cantileverbalken und Spitzenkonus wird eine direkte quantitative Analyse von lateral aufgelösten Messungen erschwert.

Als eine Lösungsmöglichkeit bietet sich hier die in Abschnitt 3.4.2.1 beschriebene Detektion der Frequenzverschiebung an. Für große Spitzen-Probenabstände  $z \gg A$  ist die elektrostatisch induzierte Frequenzverschiebung proportional zum elektrostatischen Kraftgradienten, wodurch die langreichweitige Wechselwirkung zwischen Probe und Spitzenkonus sowie Cantileverbalken stark reduziert wird. Um eine zur Amplitudenmodulations-Detektion vergleichbare CPD-Empfindlichkeit im Bereich weniger mV zu erzielen, muß in diesem Modus jedoch mit relativ großen Wechselspannungsamplituden von  $U_{ac} \geq 2.0$  V gearbeitet werden [83]. Wie in Abschnitt 4.3.2 ausführlich diskutiert wird, verhindern solch hohe Wechselspannungsamplitu-



den auf halbleitenden Proben mit geringer Oberflächendichte eine quantitative Analyse der Kontaktpotentialdifferenz. Weiterhin treten nach Gleichung (3.9) große DC-Anteile in der elektrostatischen Kraft auf, welche in der Topographieaufnahme zusätzlich kompensiert werden sollten [170]. Bei unvollständiger Kompensation der Kontaktpotentialdifferenz wird nach Gleichung (3.10) zudem eine Cantileveroszillation induziert. Entsprechend der  $\Delta f_1$ - $z$ -Abhängigkeit in Abb. 3.4 kommt es somit zu einer Modulation der Frequenzverschiebung  $\Delta f_1$  bei der Frequenz  $f_2$ , wodurch ein Übersprechen der Topographie in die CPD-Messung auftreten kann. Die von Kitamura et al. [85] auf der Si(111)7×7 Oberfläche erzielte atomare Auflösung im Meßsignal der elektrostatischen Wechselwirkung könnte neben anderen Ursachen auch alleine auf diesem Effekt beruhen.

Alternativ zur simultanen und kontinuierlichen Kompensation der elektrostatischen Wechselwirkung im KPFM ist eine lokale Bestimmung der Kontaktpotentialdifferenz auch durch eine Messung der elektrostatischen Wechselwirkung als Funktion der Probenspannung  $U_{dc}$  aber bei fixer Position des Cantilevers möglich (vgl. Abb. 4.1(a)). Gegenüber dem auf einem kontinuierlichen Nullabgleich beruhenden KPFM wird bei diesem Punktspektroskopiemodus das Signal-zu-Rauschverhältnis und somit auch die energetische Auflösung durch die Messung bei einer nichtverschwindenden elektrostatischen Wechselwirkung verbessert. In Abb. 4.6(a) ist die Frequenzverschiebung  $\Delta f_1$  als Funktion der Probenspannung  $U_{dc}$  dargestellt. Wie nach Gleichung (3.9) zu erwarten, erhält man für die elektrostatische Kraft und somit auch für die Frequenzverschiebung eine quadratischen Abhängigkeit von  $U_{dc}$ . Das Minimum der Kurve von  $U_{dc} \approx 1.01$  V entspricht der Kontaktpotentialdifferenz zwischen dem Silizium-Cantilever (NC-LOT) und der im UHV gespaltenen HOPG-Probe. Aus einer Mittelung von 20 Punktspektren, bei welchen das Minimum der elektrostatischen Wechselwirkung jeweils, wie in Abb. 4.6(a) eingezeichnet, aus einem quadratischen Fit bestimmt wurde, ergab sich ein Fehler im Bereich von  $\pm 20$  mV. Eine noch höhere Genauigkeit erreicht man durch die Verwendung eines Lock-In-Verstärkers. Das mit einem Lock-In-Verstärker gemessene Signal der Frequenzverschiebung  $\Delta f_1(f_2)$  in Abb. 4.6(b) zeigt die nach Gleichung (3.13) zu erwartende lineare Abhängigkeit von  $U_{dc}$ . Im Vergleich zu Abb. 4.6(a) wurde eine Wechselspannung von  $U_{ac} = 2.0$  V bei  $f_2 = 1$  kHz angelegt. Die Zeitkonstante des Lock-In-Verstärkers betrug 20 ms bei einer Empfindlichkeit von 200 mV. Durch einen linearen Fit erhält man in diesem Falle die Kontaktpotentialdifferenz zu 0.92 mV. Der aus einer Mittelung von 20 Punktspektren erhaltenen Fehler lag bei dieser Messung bei  $\pm 0.5$  mV. Die Abweichung gegenüber dem CPD-Wert aus Abb. 4.6(a) läßt sich einerseits auf den auf



**Abbildung 4.6:** FM-KPFM: Abhängigkeit der Frequenzverschiebung  $\Delta f_1$  und des Lock-In-Signals  $\Delta f_1(f_2)$  von der Probenspannung  $U_{dc}$ . Beide Messungen erfolgten mit einem *non-contact*-Cantilever ( $k \approx 40$  N/m) auf HOPG (im UHV gespalten,  $\Delta f_{1, \text{Soll}} = -20$  Hz bei  $U_{dc} = 1.0$  V). (a) Frequenzverschiebung  $\Delta f_1$ ,  $U_{ac} = 0$  V; (b) Lock-In Signal  $\Delta f_1(f_2)$ ,  $U_{ac} = 2.0$  V und  $f_2 = 1$  kHz.

grund der angelegten AC-Spannung größeren Spitzen-Probenabstand zurückführen (vgl. Abb. 4.3). Andererseits zeigte sich in weiteren Experimenten, daß sowohl die energetische Auflösung als auch der Absolutwert der Kontaktpotentialdifferenz sehr stark vom Zustand der Cantileverspitze abhängt. Gegenüber der AM-Detektion in Abb. 4.2 reduziert sich entsprechend Abb. 3.4 die Reichweite der Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe bei der FM-Detektion auf einen Bereich von wenigen Nanometern. Damit erhöht sich zwar die laterale Auflösung gegenüber der AM-Detektion signifikant; eine Verschiebung des Referenzpotentials aufgrund von Spitzenmodifikationen zwischen verschiedenen Messungen ist aber ebenfalls wahrscheinlicher.

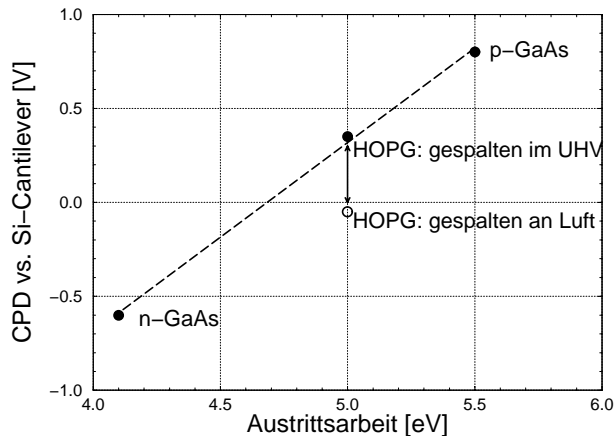
Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß die Frequenzmodulations-Detektion eine sehr hohe und damit auch auf der Nanometer Skala quantitative laterale Auflösung verspricht. Ein kontinuierlicher Abbildungsmodus mit gleichzeitiger Kompensation der elektrostatischen Wechselwirkung erwies sich jedoch aufgrund der kleineren energetischen Auflösung und der in Ref. [6] ausführlich beschriebenen starken Wechselwirkung mit dem Regelkreis zur Topographiemessung als nicht praktikabel. Durch Spektroskopiemessungen entsprechend Abb. 4.6 kann jedoch die Kontaktpotentialdifferenz mit hoher energetischer Auflösung ebenfalls lokal an ausgewählten Positionen auf der Probenoberfläche bestimmt werden.

## 4.3 Quantitative Bestimmung von Austrittsarbeiten

### 4.3.1 Kalibrierung der Cantilever

Die absolute Messung der Austrittsarbeit einer Probe mittels der Kelvinsondenkraftmikroskopie erfordert eine Bestimmung des Bezugspotentials des Cantilevers. Dazu wurden Referenzmessungen auf GaAs:Te ( $n = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), GaAs:Zn ( $p = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) und HOPG durchgeführt, da bei diesen Materialien durch Spalten im UHV wohldefinierte Oberflächen präpariert werden können. Die (110)-Spaltfläche von GaAs wurde zudem gewählt, da diese frei von intrinsischen Oberflächenzuständen innerhalb der Bandlücke ist und man eine Austrittsarbeitdifferenz von  $E_g = 1.4 \text{ eV}$  zwischen den hochdotierten p- und n-Proben erwartet [48,67]. In Abb. 4.7 sind die mit hochdotierten, im UHV durch Argon-Ionensputtern gereinigten Silizium-Cantilevern (PSI) gemessenen Kontaktpotentialdifferenzen gegenüber der Austrittsarbeit aus der Literatur [99,166] aufgetragen. Durch einen linearen Fit mit der Steigung 1 erhält man für die Austrittsarbeit der Silizium Cantilever einen Wert von  $\Phi_{Si-CL} = 4.7 \text{ eV} \pm 0.1 \text{ eV}$ . Der angegebene Fehler, welcher um ca. 2 Größenordnungen über der erreichbaren relativen Auflösung weniger meV liegt, ergab sich hierbei aus der Mittelung von Messungen mit 6 verschiedenen Cantilevern gleichen Typs innerhalb eines Tages nach der UHV Präparation. Somit sind auf der Skala von 200 meV absolute Austrittsarbeitsmessungen auch ohne weitere Eichung der Cantilever möglich. Eine höhere absolute Genauigkeit erfordert dagegen die Eichung der Cantilever vor und nach jeder Messung. Eine echte meV-Auflösung ist jedoch nur relativ möglich, d.h. sie erfordert einen Standard während der Messung, wie er z.B. bei der Untersuchung von Submonolagenbedeckungen auf einem bekannten Substrat gegeben wäre. Die Austrittsarbeiten von PtIr- und  $W_2C$ -beschichteten Cantilevern wurden in weiteren Messungen zu  $\Phi_{PtIr-Cl} = 5.3 \text{ eV}$  und  $\Phi_{W_2C-Cl} = 5.6 \text{ eV}$  bestimmt.

Abb. 4.7 zeigt auch die Kontaktpotentialmessung auf einer zweiten HOPG-Probe, welche an Luft gespalten und danach in die UHV Kammer eingeschleust wurde. Aufgrund von Adsorbaten (z.B. geordneten Dipolschichten [62]) ist die Kontaktpotentialdifferenz gegenüber der im UHV präparierten Oberfläche um ca. 400 meV reduziert. Dies zeigt, daß selbst auf chemisch inerten Oberflächen eine quantitative Analyse von an Luft präparierten Probenoberflächen kaum möglich ist [17,71,76,127].

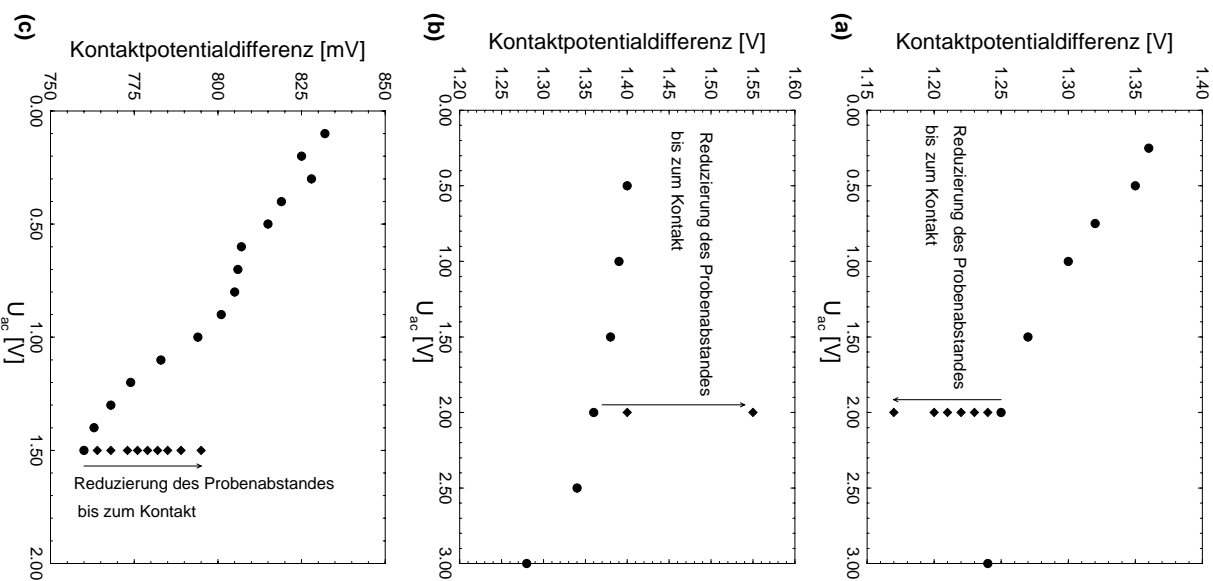


**Abbildung 4.7:** Mit Silizium-Cantilevern (PSI) gemessene Kontaktpotentiale aufgetragen gegenüber der Austrittsarbeit aus der Literatur [99,166]. Die Messungen erfolgten mittels Amplitudenmodulations-Detektion bei einer Wechselspannung von  $U_{ac} = 100$  mV und einem Spitzen-Probenabstand von  $z_{min} \approx 2$  nm.

### 4.3.2 Einfluß der Wechselspannungsamplitude

In Abschnitt 4.1.1 wurde darauf hingewiesen, daß eine Erhöhung der Wechselspannungsamplitude oft nur eine scheinbare Verbesserung der energetischen Auflösung bewirkt. Bei nichtentarteten Halbleitern mit einer niedrigen Oberflächenzustandsdichte kann bei kleinen Spitzen-Probenabständen das elektrische Feld der angelegten Wechselspannung in den Halbleiter eindringen. Durch eine asymmetrischen Bandverbiegung wird die Wechselspannung an der Halbleiteroberfläche gleichgerichtet und das gemessene Kontaktpotential verschiebt sich gegenüber Messungen mit kleiner Wechselspannungsamplitude. In den Ref. [55,96] wurde darauf hingewiesen, daß quantitative Messungen auf unterschiedlich dotierten Halbleitern bzw. Halbleitern unterschiedlicher Oberflächenzustandsdichte bei zu großen Wechselspannungsamplituden nicht möglich sind. Um diesen Effekt zu quantifizieren, wurde die Kontaktpotentialdifferenz auf einem niedrigdotierten WSe<sub>2</sub>-Einkristall ( $p \approx 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>) und auf metallischem HOPG als Funktion der Wechselspannung und des Spitzen-Probenabstandes gemessen. Aufgrund des schichtartigen Gitteraufbaus ist die WSe<sub>2</sub>(0001)-van der Waals-Oberfläche frei von intrinsischen Oberflächenzuständen. Defektfreie Oberflächen lassen sich ähnlich wie bei HOPG durch Spalten im UHV herstellen [5]. Zur Messung der Kontaktpotentialdifferenz mittels FM-KPFM wurden jeweils 20 Punktspektren entsprechend Abb. 4.6(b) aufgenommen und mit einem linearen Fit angepaßt (Abb. 4.8(a) und (b)). Bei den AM-KPFM Messungen in Abb. 4.8(c) wurde die Kontaktpotentialdifferenz direkt aus dem Ausgangssignal des Kelvinreglers abgelesen.

Zunächst wurde bei einer konstanter Frequenzverschiebung von  $\Delta f_{1,Soll} = -40$  Hz die Kontaktpotentialdifferenz bei Erhöhung von  $U_{ac}$  gemessen. Man erkennt in Abb. 4.8(a), daß für  $U_{ac} \geq 0.5$  V die scheinbare Kontaktpotentialdifferenz deutlich abnimmt. Bei  $U_{ac} = 3.0$  V scheint sich der Wert zu stabilisieren. Hier muß jedoch weiter berücksichtigt werden, daß eine Erhöhung der Wechselspannung nach Gleichung (3.9) auch einen DC-Beitrag in der elektrostatischen Kraft bewirkt und sich somit bei konstanter Frequenzverschiebung der Spitzen-Probenabstand zunehmend vergrößert. Die Variation im Spitzen-Probenabstand liegt in Abb. 4.8 bei ca. 10 nm (siehe auch Abb. 3.4(b) und (c)). Dadurch fällt das elektrische Feld immer stärker im Vakuum ab und dringt weniger in den Halbleiter ein. Um dies zu korrigieren, wurde bei einer festen Wechselspannung von  $U_{ac} = 2.0$  V der Spitzen-Probenabstand reduziert, indem  $\Delta f_{1,Soll}$  zu negativeren Werten verschoben wurde. Hierdurch verringerte sich die Kontaktpotentialdifferenz bis hin zum Probenkontakt noch kontinuierlich. In Abb. 4.8(b) sind die entsprechenden Meßergebnisse für eine metallische HOPG-Probe dargestellt. Die Kontaktpotentialdifferenz verringert sich hier schwächer mit  $U_{ac}$ . Die Reduktion des Spitzen-Probenabstandes bewirkt in diesem Fall jedoch eine Zunahme der Kontaktpotentialdifferenz. Die Variation der Kontaktpotentialdifferenz in Abb. 4.8(b) kann somit alleine durch die Abstandsabhängigkeit des Referenzpotentials einer



**Abbildung 4.8:** Variation der Kontaktpotentialdifferenz bei Erhöhung der Wechselspannungsamplitude  $U_{ac}$  bei konstanter Frequenzverschiebung  $\Delta f_{i,sol}$  und bei Variation des Spitzen-Probenabstandes ( $\Delta f_{i,sol}$ ) bei konstantem  $U_{ac}$ : (a) Messungen auf p-WSe<sub>2</sub>(0001) mittels FM-KPFM; (b) Messungen auf HOPG(0001) mittels FM-KPFM; (c) Messungen auf p-WSe<sub>2</sub>(0001) mittels AM-KPFM.

inhomogenen Siliziumspitze erklären werden (Abb.4.3).

Die mittels AM-KPFM gemessenen Werte in Abb. 4.8(c) zeigen bei Erhöhung von  $U_{ac}$  zunächst qualitativ das gleiche Verhalten. Auch hier reduziert sich die Kontaktpotentialdifferenz mit steigender Wechselspannungsamplitude. Die Abhängigkeit der Kontaktpotentialdifferenz von der Wechselspannungsamplitude ist jedoch schwächer ausgeprägt als in Abb. 4.8(a). Außerdem wird die Reduzierung der Kontaktpotentialdifferenz in diesem Falle bei der Verringerung des Spitzen-Probenabstandes wieder teilweise aufgehoben, was darauf zurückzuführen ist, daß die Spitzeninhomogenitäten bei der langreichweitigen AM-Detektion eine wichtigere Rolle spielen. Die Abhängigkeit der Kontaktpotentialdifferenz von der angelegten Wechselspannung läßt sich

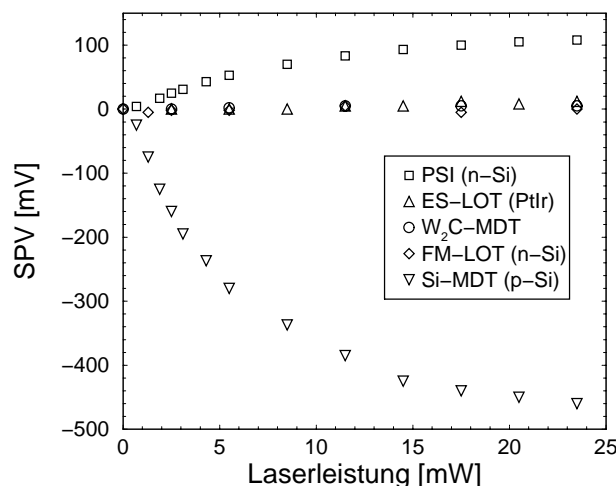
jedoch nicht wie in Abb. 4.8(b) durch eine Reduzierung des Spitzen-Probenabstandes vollständig aufheben oder sogar umkehren. Somit muß auch im AM-KPFM davon ausgegangen werden, daß ein signifikanter Teil der angelegten Wechselspannung in den Halbleiter eindringt und dort gleichgerichtet wird.

Bei der FM-KPFM-Methode ist die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe stärker auf den vorderen Spitzenbereich konzentriert. In diesem Bereich fällt ein größerer Anteil der Wechselspannung im Halbleiter ab, so daß der Gleichrichtungseffekt und damit die Verschiebung des Kontaktpotentials mit steigender Wechselspannungsamplitude in Abb. 4.8(a) stärker ausgeprägt ist als bei der AM-Detektion in Abb. 4.8(c).

Eine quantitative Messungen der Kontaktpotentialdifferenz auf halbleitenden Proben niedriger oder unbekannter Oberflächenzustandsdichte erfordert bei beiden Methoden Wechselspannungen von  $U_{ac} \leq 0.25$  V. Die in dieser Arbeit erstmals realisierte meV-Auflösung bei  $U_{ac} = 0.1$  V erlaubt demnach die quantitative Anwendung auf beliebige Halbleiteroberflächen.

### 4.3.3 Einfluß der Beleuchtung

Zur Untersuchung der Photospannung auf halbleitenden Proben ist es notwendig, den Aufbau einer Photospannung an der Cantileveroberfläche selbst zu vermeiden bzw. die Cantilever auf einer metallischen Probe entsprechend zu kalibrieren. Abb. 4.9 zeigt die auf HOPG gemessene Veränderung der Kontaktpotentialdifferenz verschiedener Cantilever bei Variation der Lichtintensität. Zur Beleuchtung wurde das kollimierte Licht einer Laserdiode (675 nm; Lichtfleckfläche ca.  $5 \text{ mm}^2$ ) durch einen Fensterflansch eingekoppelt. Aufgrund der geometrischen Anordnung von Cantilever und Probe, und um Abschattungseffekte der Probe unter der Cantileverspitze zu vermeiden, wurde bei allen Photospannungsmessungen das Licht in einem flachen Winkel von 10-20 Grad zur Probenoberfläche eingestrahlt. Die korrekte Justierung des Lichtflecks auf den Bereich der Cantileverspitze konnte anhand der Veränderung der Resonanzfrequenz, welche bei Erwärmung des Cantilevers mit zunehmender Beleuchtungsintensität auftritt, überprüft werden.



**Abbildung 4.9:** Mit verschiedenen Cantilevern gemessene Veränderung der Kontaktpotentialdifferenz (Oberflächenphotospannung  $SPV$ ) bei Variation der Beleuchtungsintensität einer 675 nm Laserdiode.

Wie zu erwarten, zeigen die mit PtIr (ES-CL) und  $W_2C$  ( $W_2C$ -MDT) beschichteten Cantilever keine Veränderung der Kontaktpotentialdifferenz mit steigender Beleuchtungsintensität.<sup>2</sup> Für die p-dotierten Silizium-Cantilever (Si-MDT) wird eine deutlich Abnahme der Kontaktpotentialdifferenz, d.h. eine Zunahme der Austrittsarbeit des Cantilevers beobachtet, wogegen

<sup>2</sup>Es wäre auch denkbar gewesen, daß der Silizium-Cantilever und nicht die nur wenige Nanometer dünne metallische Beschichtung als ohmscher Kontak zum Spitzenhalter dient, wodurch diese Cantilever photoempfindlich bleiben würden.

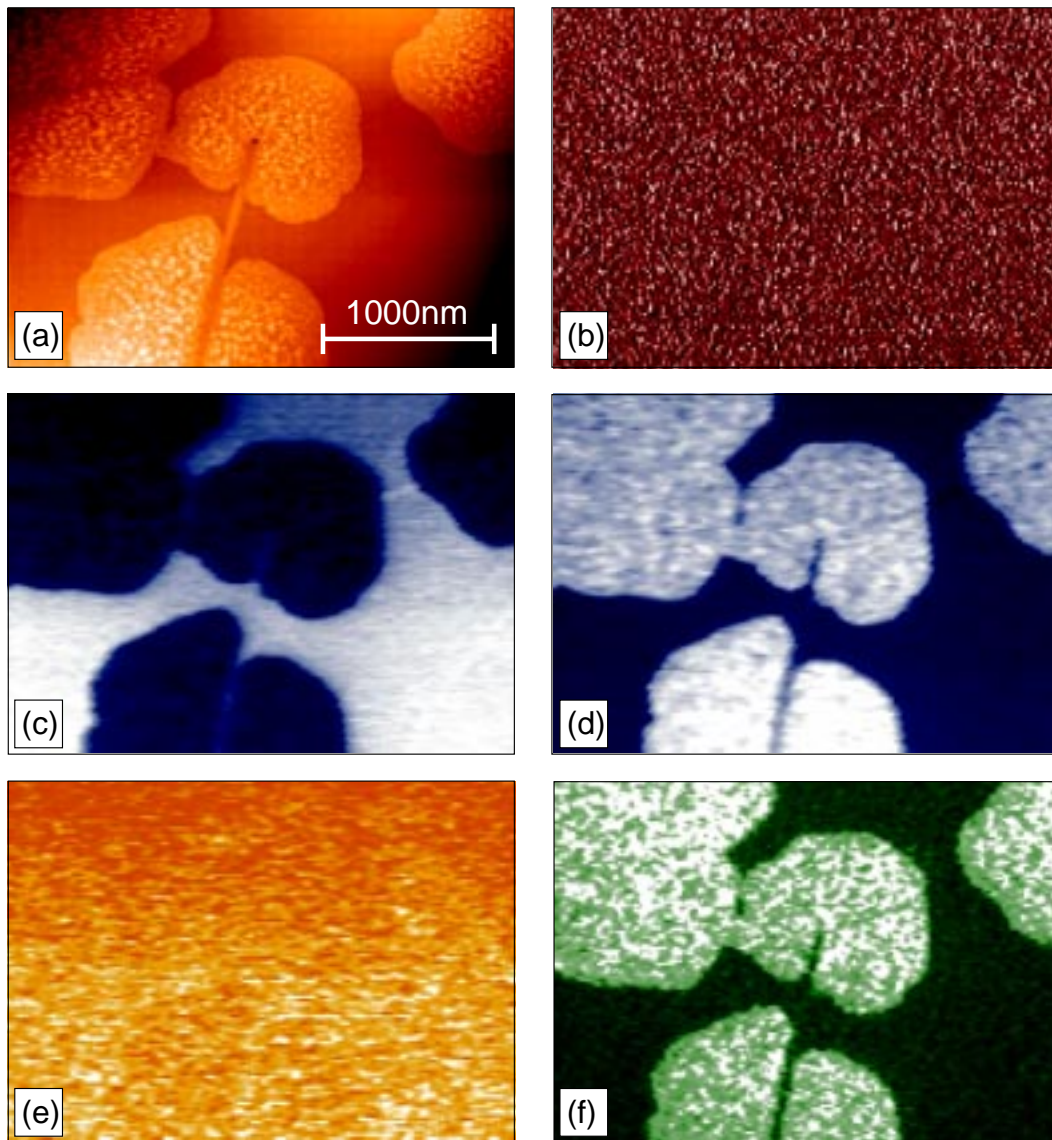
beim n-dotierten Cantilever (PSI) die Kontaktpotentialdifferenz zunimmt. Zunächst erstaunlich ist die konstante Kontaktpotentialdifferenz bei steigender Beleuchtungsintensität bei einem zweiten Typ von n-dotierten Silizium-Cantilevern (FM-LOT). Gegenüber den anderen Silizium-Cantilevern besitzt dieser jedoch keine metallische Reflexbeschichtung auf der Cantileverrückseite, was die Vermutung nahelegt, daß die zur Detektion der Cantileverauslenkung im AFM benötigte Beleuchtung schon ausreicht, um die Photospannung in diesem Cantilever in die Sättigung zu treiben. Eine Veränderung der Kontaktpotentialdifferenz bei Reduzierung der Beleuchtungsintensität der Lichtzeigerdetektion konnte nicht beobachtet werden. Die bezüglich der gesamten Cantileverfläche berechnete Lichtintensität, welche benötigt wird um noch ein endliches Summensignal von  $\Sigma = 0.5$  V an der 4-Quadranten-Photodiode zu erreichen, liegt allerdings bereits bei ca.  $1000 \text{ mW/cm}^2$ , d.h. bei 10-facher Sonnenlichtintensität.

Aus diesen Messungen ergibt sich, daß sowohl die mit PtIr und  $\text{W}_2\text{C}$  beschichteten Cantilevern als auch die unbeschichteten Silizium-Cantilever zur quantitativen Bestimmung der Photospannung von halbleitenden Proben eingesetzt werden können. Für ortsauaufgelöste Messung, d.h. bei einem relativen Vergleich von lateralen Kontaktpotentialvariation mit und ohne Beleuchtung, können auch die reflexbeschichteten Silizium-Cantilever verwendet werden. Der in Abb. 4.9 beobachtete Photoeffekt dieser Cantilever muß nur in der absoluten Bestimmung der Austrittsarbeit der Probe berücksichtigt werden.

## 4.4 Laterale Auflösung

In Zusammenarbeit mit der Gruppe von Prof. A. Hirsch von der Universität Erlangen wurden mit dem *non-contact*-AFM Untersuchungen zum Wachstum von dotierten Fullerenen  $\text{C}_{59}\text{N}$  auf verschiedenen Schichtgittermaterialien durchgeführt. Die Ergebnisse wurden bereits veröffentlicht [139,162] und sind im Anhang B zusammengefaßt. Zur Messung mußten die Proben kurzzeitig durch Luft transferiert werden, d.h. die im Folgenden präsentierten Ergebnisse sind hinsichtlich einer quantitativen Austrittsarbetsanalyse nur eingeschränkt zu interpretieren. Im Rahmen dieser Arbeit eigneten sich diese Filme jedoch aufgrund ihrer flachen topographischen Struktur bei gleichzeitiger Materialvariation auf der  $\mu\text{m}$ -Skala hervorragend als Substrate zur Bestimmung der lateralen Auflösung des Kelvinsondenkraftmikroskops.

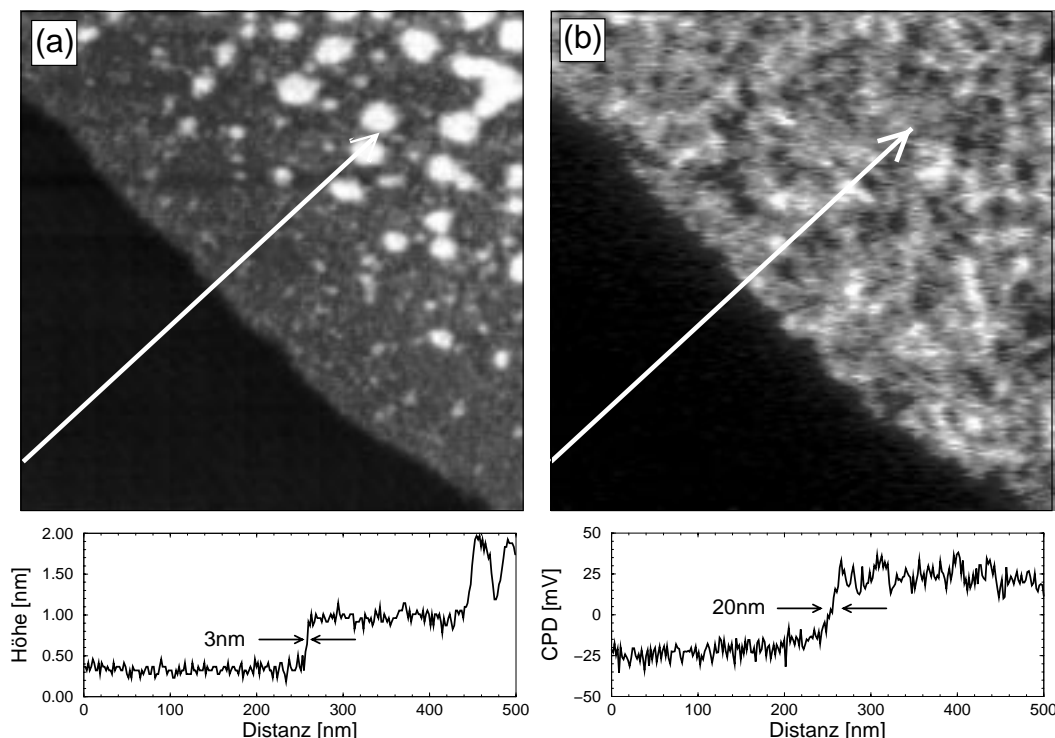
Abb. 4.10(a) zeigt eine typische AFM-*non-contact*-Topographieaufnahme einer Submonolagenbedeckung von  $\text{C}_{59}\text{N}$  auf HOPG. Man erkennt deutlich die Mikrometer großen Inseln einer  $\text{C}_{59}\text{N}$ -Monolage auf dem ansonsten atomar glatten HOPG-Substrat. Um sicherzustellen, daß tatsächlich im *true-non-contact*-Modus gearbeitet wurde (Bereich I in Abb. 3.4) kann bei solchen Messungen gleichzeitig das Dämpfungssignal eingelesen werden (Abb. 4.10(b)). Während des Annäherns der Spitze an die Oberfläche sollte sich dieses Signal nicht verändern und auch beim Abbilden der Oberfläche sollte man im *true-non-contact*-Modus keinen zur Topographie korrelierten Kontrast beobachten können. Durch Erhöhung der Resonanzfrequenzverschiebung, d.h. bei kleineren Spitzen-Probenabständen, war dagegen auch im Dämpfungssignal ein materialspezifischer Kontrast zwischen den Fullereninseln und dem Substrat zu beobachten. Das in Abb. 4.10(c) und (d) dargestellte Lock-In-Signal der elektrostatischen Wechselwirkung  $F_{es}(f_2)$  bei konstanter Probenspannung  $U_{dc}$ , d.h. ausgeschaltetem Kelvinregler, zeigt das zu erwartende Verhalten einer Probe mit inhomogener Austrittsarbeit: Für  $U_{dc} > CPD$  erscheinen die Fullereninsel dunkel gegenüber dem Substrat, während bei einer Reduzierung der Probenspannung zu  $U_{dc} < CPD$  sich der Kontrast invertiert. Die angegebene Variation im Lock-In-Signal von ca. 5 mV würde nach Abb. 3.2 einer induzierten Oszillationsamplitude von 1.25 nm entsprechen. Im  $F_{es}(2f_2)$ -Signal in Abb. 4.10(e) zeigt sich ein nur sehr schwacher Materialkontrast, d.h. der Kapazitätsgradient  $\partial C/\partial z$  (Gleichung (3.11)) unterscheidet sich nicht zwischen HOPG und  $\text{C}_{59}\text{N}$ . Das geringe Übersprechen der Topographie in dieses Signal belegt ebenfalls die Abbildung im *true-non-contact*-Modus, da ansonsten insbesondere an den Stufen eine verstärkte



**Abbildung 4.10:** AM-KPFM Messungen auf einer  $C_{59}N/HOPG$ -Probe. Bildausschnitt  $xy$ :  $3 \times 2 \mu m^2$ . (a) Topographie ( $\Delta z = 4.8 \text{ nm}$ ); (b) Dämpfung ( $D = 0.45\text{--}0.60 \text{ V}$ ); (c) Elektrostatic induzierte Oszillationsamplitude bei  $U_{dc} = 0.1 \text{ V}$  ( $F_{es}(f_2) = 3.5\text{--}8.5 \text{ mV}$ ); (d) Elektrostatic induzierte Oszillationsamplitude bei  $U_{dc} = -0.1 \text{ V}$  ( $F_{es}(f_2) = 4.5\text{--}8.5 \text{ mV}$ ); (e) Kontaktpotentialdifferenz ( $\Delta\Phi = 10\text{--}80 \text{ meV}$ ); (f) Zweite Harmonische ( $F_{es}(2f_2) = 4.1\text{--}4.8 \text{ mV}$ ) bei  $U_{dc} = 0.1 \text{ V}$ ;

Kapazitätsänderung auftreten würde. Eine Variation im  $\partial C/\partial z$ -Signal ist daher bei den in Abb. 4.10(c) und (d) beobachteten Kontrasten vernachlässigbar gegenüber der Variation in der Kontaktpotentialdifferenz. Schließlich ist in Abb. 4.10(f) das Bild der Kontaktpotentialdifferenz dargestellt, d.h. diese Messung wurde mit eingeschaltetem Kelvinregler durchgeführt, so daß dieser den in (c) und (d) sichtbaren Kontrast durch Anlegen einer entsprechenden Gleichspannung  $U_{dc}$  kompensiert. Analog zum Tunnelstrom in STM-Messungen, der Normalkraft in *contact*-AFM-Messungen oder der Frequenzverschiebung in *non-contact*-AFM-Messungen kann hier das Lock-In-Signal aus Abb. (c) bzw. (d) als Fehlersignal mitgemessen werden um die Stabilität des Kelvinreglers zu überprüfen (hier nicht dargestellt).

Die laterale Auflösung in der CPD-Messung bei Verwendung der AM-Detektion läßt sich in Abb. 4.11 anhand des eingezeichneten Querschnitts über den  $C_{59}N$ -Inselrand abschätzen.



**Abbildung 4.11:** Laterale Auflösung bei AM-KPFM-Messungen auf einer  $C_{59}N$ /HOPG-Probe. Bildausschnitt  $xy$ :  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ . Die Querschnitte entsprechen den eingezeichneten Linien. (a) Topographie (HOPG-Substrat sowie erste und zweite Monolage von  $C_{59}N$ ); (b) Kontaktpotentialdifferenz.

Während mit dem eingestellten Arbeitsabstand von  $z_{min} \approx 1 \text{ nm}$  in der Topographie eine laterale Auflösung im Bereich von  $3 \text{ nm}$  erzielt wurde, ist die laterale Auflösung in der Kontaktpotentialdifferenz aufgrund der längerreichweitigen elektrostatischen Wechselwirkung auf ca.  $20 \text{ nm}$  limitiert. Die angegebenen Werte sind jedoch wie bei allen AFM-Messungen stark von der jeweiligen Cantileverspitze, d.h. dem effektiven Spitzenradius abhängig. Insbesondere muß bei KPFM-Messungen eine leitende Spitze vorliegen. Dielektrische Verunreinigungen am Spitzenapex, welche die topographische Auflösung nicht beeinträchtigen müssen,<sup>3</sup> führen zu einem größeren effektiven Spitzen-Probenabstand und somit einer schlechteren lateralen Auflösung. Mit frisch gesputterten Silizium-Cantilevern wurde in der Regel eine laterale Auflösung in dem Kontaktpotentialdifferenzbild von  $\approx 20 \text{ nm}$  erreicht. Mit zunehmender Meßzeit im UHV verschlechtert sich die Auflösung im Kontaktpotentialdifferenzbild jedoch, so daß nach 2–3 Tagen eine Nachpräparation der Spitzen erforderlich wird.

Bemerkenswert an Abb. 4.10(f) und Abb. 4.11(b) ist, daß trotz der anhand von Abb. 4.3 und Abb. 4.4 diskutierten langreichweitigen Beiträge von Spitzenkonus und Cantileverbalken in den Kontaktpotentialdifferenzmessungen eine laterale Auflösung von ca.  $20 \text{ nm}$  erreicht wird, welche im Bereich des typischen Spitzenradius liegt. Dies läßt darauf zurückschließen, daß auf der  $\mu\text{m}$ -Skala der Spitzenapex dominiert, während Spitzenkonus und insbesondere Cantileverbalken nur einen gleichmäßigen mittelnden Hintergrund darstellen und somit die laterale Auflösung scheinbar nicht beeinflussen. Für eine absolute Bestimmung der Kontaktpotentialdifferenz zwischen  $C_{59}N$  und dem HOPG-Substrat müßte diese Mittelung jedoch berücksichtigt werden.

<sup>3</sup>Oftmals wird sogar eine Verbesserung der topographischen Auflösung mit zunehmender Meßzeit beobachtet, was auf die Bildung von „Kontaminationsminispitzen“ zurückschließen läßt.



## 4.5 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel wurde die Kelvinsondenkraftmikroskopie im UHV hinsichtlich einer quantitativen Analyse von Austrittsarbeitvariationen auf der Nanometerskala untersucht.

Aufgrund der im Vakuum hochempfindlichen Amplitudenmodulations-Detektion bei der zweiten Resonanzfrequenz wurde schon bei sehr kleinen Wechselspannungsamplituden eine energetische Auflösung in der Kontaktpotentialdifferenz von 2–3 meV erreicht. Mit  $U_{ac} = 100$  mV liegt die Wechselspannungsamplitude typischerweise um ein bis zwei Größenordnungen unter den bisher in der Literatur angegebenen Werten. Es konnte erstmals gezeigt werden, daß solche kleine Wechselspannungen benötigt werden, um auf halbleitenden Proben quantitative Austrittsbestimmungen durchführen zu können. Weiterhin wird durch die Kelvinsondenkraftmikroskopie bei kleinen Wechselspannungen die elektrostatische Kraft in der Topographieaufnahme minimiert. Durch die Verwendung der zweiten Resonanzfrequenz zur Detektion und Kompensation der elektrostatischen Wechselwirkung ist die simultane und weitestgehend unabhängige Aufnahme der Topographie und Kontaktpotentialdifferenz möglich.

Durch eine Eichung der Cantilever an wohldefinierten UHV-Spaltflächen konnte gezeigt werden, daß mit dem bestehenden Aufbau eine absolute und quantitative Bestimmung der Austrittsarbeit möglich ist. Die für Photospannungsmessungen relevanten Beleuchtungseffekte wurden für verschieden beschichtete und unbeschichtete Cantilever auf metallischen Proben quantifiziert.

Anhand der Abstandsabhängigkeit der elektrostatischen Kraftwechselwirkung wurde gezeigt, daß bei der quantitativen Interpretation von lateral aufgelösten Messungen die Wechselwirkung mit dem Cantileverbalken als mittelnder Beitrag berücksichtigt werden muß. Als eine Möglichkeit den Beitrag des Cantileverbalkens zu bestimmen bzw. diesen zu minimieren bietet sich die Frequenzmodulations-Detektion an. Durch die Detektion des Kraftgradienten wird die langreichweitige Wechselwirkung mit dem Cantilever stark unterdrückt und kann somit in der quantitativen Auswertung vernachlässigt werden. Ein kontinuierlicher Abbildungsmodus mittels Frequenzmodulations-Detektion erwies sich jedoch aufgrund der benötigten großen Wechselspannungsamplituden und der Kopplung zwischen Topographie- und CPD-Messung als weniger stabil im Vergleich zur unproblematischen und sehr sensitiven Amplitudenmodulations-Detektion.

Anhand von lateral aufgelösten Messungen auf  $C_{59}N$ -Inseln auf HOPG wurde die Stabilität des Kelvinsondenkraftmikroskops mit Amplitudenmodulations-Detektion im *true non-contact* Modus demonstriert. Die in der Kontaktpotentialdifferenz erreichte laterale Auflösung liegt bei 20 nm und somit im Bereich des spezifizierten Spitzenradius.

