

Anhang A

Experimentelles: UHV-System, Cantilever- und Probenpräparation

Das im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute UHV-System ist ein Einkammersystem der Firma Omicron [134], ausgerüstet mit einem kombinierten AFM/STM und einem variablen Temperatur (VT)-STM. Der typische Arbeitsdruck lag bei $p \leq 10^{-10}$ mbar. Zum Spitzen- und Probentransfer stand eine Schleuse zur Verfügung, welche um einen Transportkoffer erweitert wurde, um Proben unter Hochvakuum bzw. unter Inertgas ins UHV einschleusen zu können. Zusätzlich zur Feder- und Wirbelstromdämpfung der AFM-Grundplatte wurde zur mechanischen Entkopplung der gesamten Anlage das UHV-System auf pneumatischen Füßen gelagert. UHV-Manipulatoren und ein *wobble-stick* ermöglichten den *in situ* Spitzen- und Probentransfer zwischen AFM, Probenmagazin und Schleusensystem.

Die Cantilever- und Probenpräparation erfolgte in der Hauptkammer des Systems, d.h. es stand keine abgetrennte Präparationskammer zur Verfügung. Die Reinigung der Cantilever und Entfernung der natürlichen Siliziumoxidschicht erfolgte mittels Argon-Ionensputtern unter variablen Einfallswinkeln bei einer Energie von $E_{Ar} = 1$ keV, einem Sputterstrom von $I_{Ar} \approx 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, einem Druck von $p_{Ar} \approx 5 \times 10^{-6}$ mbar sowie einer Sputterzeit von ca. 30 min. Eine Nachpräparation von bereits gereinigten Cantilevern wurde bei den gleichen Bedingungen, aber deutlich kürzeren Sputterzeiten von ca. 5 min durchgeführt. Die in dieser Arbeit verwendeten Cantilever sind in Tabelle A.1 aufgelistet.

Tabelle A.1: Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Cantilever mit einigen typischen Materialparametern (Federkonstante k ; erste und zweite Resonanzfrequenz f_1 und f_2 ; Länge der Spitze L ; Spitzenradius R).

Abkürzung	Material	k / [N/m] ^a	f_1 / [kHz] ^b	f_2 / [kHz] ^b	L / [μm] ^a	R / [nm] ^a	Ref.
PSI	n ⁺ -Si	2–5	60–80	350–450	4–6	10	[135]
FM-LOT	n ⁺ -Si	2–4	60–80	420–500	10–15	10	[122]
ES-LOT	PtIr/n ⁺ -Si	2–4	60–80	420–500	10–15	25–35	[122]
NC-LOT	n ⁺ -Si	35–50	250–350	1600–2250 ^c	10–15	10	[122]
Si-MDT	p ⁺ -Si	2–4	40–70	220–400	15–20	10	[113]
W2C-MDT	W ₂ C/p ⁺ -Si	2–4	40–70	220–400	15–20	20–30	[113]

^a Herstellerangaben

^b Messung

^c Abschätzung ($f_2 \approx 6.4f_1$)

Im Gegensatz zu Standard *non-contact*-AFM-Messungen muß bei der Verwendung der AM-Detektion im KPFM mit Cantilevern niedriger Resonanzfrequenz f_1 gearbeitet werden, damit

die zweite Resonanzfrequenz f_2 noch im meßbaren Bereich bezüglich der Bandbreite der 4-Quadranten-Detektion von ca. 250 kHz liegt. Hauptsächlich verwendet wurden die Cantilever mit $k = 2\text{--}5$ N/m, $f_1 = 40\text{--}80$ kHz und $f_2 = 220\text{--}500$ kHz. Zur Topographieaufnahme wurden Frequenzverschiebungen von $\Delta f_{1,Soll} = -5$ bis -15 Hz und Oszillationsamplituden von $A = 5\text{--}15$ nm verwendet. Der typische Spitzen-Probenabstand lag damit bei $z_{min} = 1\text{--}5$ nm (siehe auch Abb. 3.4).

Falls im Folgenden nicht anders angegeben, erfolgte die Präparation der Proben im UHV bei $p \leq 10^{-10}$ mbar. Die Proben wurden nach der Präparation auf einem UHV-Manipulator mittels einem *wobble stick* in das AFM eingesetzt, wodurch während des Transfers der Druck um $1\text{--}2 \times 10^{-10}$ mbar ansteigen konnte. Für die verschiedenen Materialien wurden folgende Präparationsmethoden verwendet:

- HOPG(0001) und WSe₂(0001): Aufkleben der Proben mit UHV-Silberepoxy auf einen Edelstahlprobenträger und Ausheizen des Probenträgers im UHV bei 150 °C für mehrere Stunden ($p < 5 \times 10^{-10}$ mbar). Anschließend Präparation der (0001)-van der Waals-Oberfläche durch Abspalten eines auf die Probenoberfläche aufgeklebten Kupferblechs mit dem *wobble stick*.
- GaAs(110): Einspannen der 350–500 μm dicken (100)-orientierten Proben in einem dafür entwickelten Schraubstock-artigen Probenhalter aus Tantal. Ausheizen des Probenträgers bei 300 °C für mehrere Stunden ($p < 2 \times 10^{-10}$ mbar). Anschließend Präparation der (110)-Oberfläche durch Spalten der zuvor mit einem Diamantstift angeritzten Proben mit dem *wobble stick*.
- Cu(111): Der Einkristall (Freie Universität Berlin, Materiallabor) wurde auf einem Probenhalter aus Tantal mit einer Maske befestigt. Präparation durch mehrmaliges Sputtern (500–700 eV, 20 min) und Ausheizen bei 450 °C.

Der Probentransfer von *ex situ* präparierten Proben zur UHV-Schleuse erfolgte an Luft (C₅₉N auf HOPG und auf WSe₂, CBD-CdS, ZnO) bzw. unter Inertgasbedingungen (CuGaSe₂, ZnSe auf CuGaSe₂).

Anhang B

Wachstum von C_{60} und $C_{59}N$ auf Schichtgittersubstraten

In Zusammenarbeit mit der Gruppe von Prof. A. Hirsch von der Universität-Erlangen und B. Pietzak vom Hahn-Meitner-Institut-Berlin wurden Untersuchungen zum Submonolagenwachstum von C_{60} und dem dotierten Fulleren $C_{59}N$ durchgeführt. Details zu dieser Arbeit und ausführliche Referenzen zu den Eigenschaften von $C_{59}N$ und dem Wachstum von Fullerenen auf Schichtgittermaterialien findet man in Ref. [162].

$C_{59}N$ ist strukturell identisch zu C_{60} . Die elektronischen Eigenschaften unterscheiden sich jedoch aufgrund des Einbaus des Stickstoffatoms anstelle des Kohlenstoffatoms deutlich. So beobachtet man bei der Synthese zunächst die Bildung des Fullerenradikals $C_{59}N^*$, welches zum stabilen $(C_{59}N)_2$ dimerisiert. Zur Untersuchung der festkörperphysikalischen Eigenschaften dieses neuen Materials sind wohldefinierte dünne Schichten von entscheidender Bedeutung. Als Substrate wurden u.a. die Schichtgittermaterialien HOPG und WSe_2 gewählt, da diese Oberflächen durch den schichtartigen Aufbau der Materialien chemisch inert sind. Somit ist eine Untersuchung der Wechselwirkung zwischen den Fullerenen in der anfänglichen Wachstumsphase eher möglich als bei reaktiven Oberflächen.

Zur Präparation der Schichten wurde C_{60} und $C_{59}N$ zunächst im Vakuum bei einem Druck von 10^{-8} mbar bei einer Temperatur von $200\text{ }^\circ\text{C}$ für 24 h ausgeheizt. Bei Substrattemperaturen von $20\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ wurden Schichten mit einer konstanten Wachstumsrate von 0.05 Monolagen/min auf die an Luft gespaltenen und im Vakuum bei $250\text{ }^\circ\text{C}$ ausgeheizten Substrate aufgedampft. Anschließend wurden die Filme durch Luft in die UHV-Anlage transferiert und mit dem in Kapitel 3 beschriebenen UHV-AFM im *non-contact*-Modus charakterisiert.

In Abb. B.1 wurde zunächst das Wachstum von C_{60} auf HOPG (a) und WSe_2 (b) untersucht.

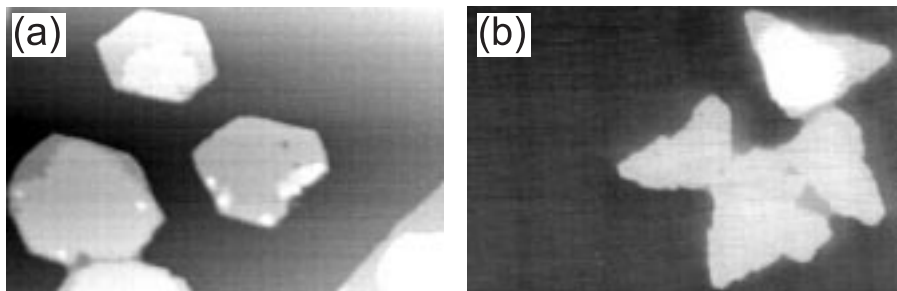


Abbildung B.1: *Non-contact*-AFM-Bilder des Submonolagenwachstums von C_{60} bei 373 K auf (a) HOPG ($xy: 550 \times 360\text{ nm}^2$) und (b) WSe_2 ($xy: 600 \times 395\text{ nm}^2$).

Man erkennt wohldefinierte hexagonale und dreieckige Inseln. Die Struktur und Orientierung der Inseln spiegelt die Symmetrie des jeweiligen Substrates wieder. Eine genauere Betrachtung von Querschnitten zeigt, daß sowohl die zweite als auch die dritte Monolage bereits aufwächst bevor die erste Monolage geschlossen ist und somit ein Inselwachstum vorliegt.

Abb. B.2 zeigt vergleichbare Aufnahmen des Wachstums von $C_{59}N$ auf HOPG. Der entscheidende Unterschied zu C_{60} ist die Ausbildung von dendritischen Strukturen bei kleinen Substrattemperaturen (Abb. B.2(a)-(c)), was auf einen im Vergleich zu C_{60} größeren Haftkoeffizienten am Inselrand bei einer vergleichbar hohen Beweglichkeit auf dem Substrat zurückschließen läßt. Beim Wachstum der zweiten Monolage ist die Beweglichkeit deutlich reduziert (Abb. B.2(e)). Der Querschnitt in Abb. B.2(e) zeigt zudem, daß nur 2 Stufen von je 1 nm Höhe entsprechend der ersten und zweiten Monolage von $C_{59}N$ zu beobachten sind. Wird die Substrattempera-

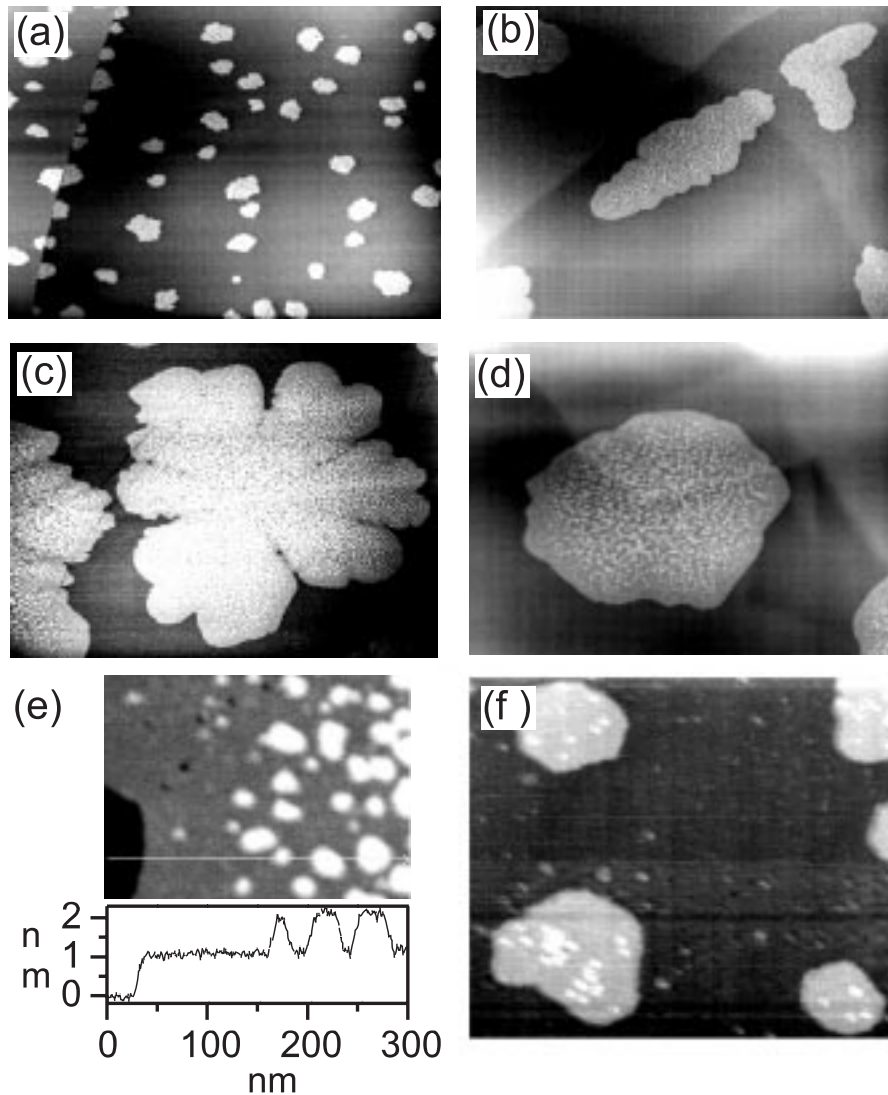


Abbildung B.2: *Non-contact*-AFM-Bilder des Submonolagenwachstums von $C_{59}N$ auf HOPG bei verschiedenen Substrattemperaturen T_{Sub} . (a) $T_{Sub} = 293$ K ($xy: 3.0 \times 2.2 \mu\text{m}^2$); (b) $T_{Sub} = 373$ K ($xy: 3.0 \times 2.2 \mu\text{m}^2$); (c) $T_{Sub} = 473$ K ($xy: 3.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$); (d) $T_{Sub} = 523$ K ($xy: 3.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$); (e) Ausschnitt einer Inselkante bei $T_{Sub} = 473$ K ($xy: 300 \times 225 \text{ nm}^2$); (f) hexagonale Inseln der zweiten Monolage auf grauem Hintergrund der geschlossenen ersten Monolage bei $T_{Sub} = 573$ K ($xy: 250 \times 210 \text{ nm}^2$).

tur erhöht, zeigt sich, daß die Diffusionsbarriere am Inselrand überwunden werden kann und sich kompakte, orientierte Inseln von einer $C_{59}N$ -Monolage auf der μm -Skala ausbilden (Abb. B.2(d)). Bei $T_{Sub} = 573\text{ K}$ (Abb. B.2(f)) wurde für die zweite Monolage ebenfalls ein orientiertes Wachstum beobachtet, was auf ein epitaktisches Wachstum bei dieser Substrattemperatur schließen läßt.

Die hohe Mobilität auf dem Substrat und der große Haftkoeffizient beim Wachstum der $C_{59}N$ -Inseln läßt sich durch folgende Betrachtungen verstehen. Aufgrund der geringen Bindungsenergie von nur 0.8 eV/Dimer wird das $(C_{59}N)_2$ -Dimer beim Verdampfen thermisch gespalten und die Sublimation erfolgt als $C_{59}N$ -Monomer. Die Dimerisierung findet aufgrund der niedrigen Wachstumsrate bevorzugt an den Inselrändern statt. Dadurch wird die Beweglichkeit entlang der Stufe im Vergleich zur Diffusion auf dem Substrat deutlich reduziert.

Ein analoges Wachstumsverhalten wurde auf dem Schichtgitterhalbleiter WSe_2 beobachtet (Abb. B.3). Im Vergleich zu HOPG waren etwa 100 K höhere Substrattemperaturen notwendig, um ähnliche Inselstrukturen zu erhalten, was auf eine leicht reduzierte Beweglichkeit auf dem WSe_2 -Substrat hinweist. Ein Vergleich von Abb. B.3(d) und Abb. B.1(b) verdeutlicht das unterschiedliche Wachstumsverhalten von C_{60} und $C_{59}N$ bei gleichen Wachstumsbedingungen.

Wie Abb. B.4 zeigt, beobachtet man eine bevorzugte Nukleation der $C_{59}N$ Inseln an Stufenkanten des Substrats. Während des Wachstums der ersten Monolage kommt es zu einem sukzessiven Auffüllen der Terrassen, wobei jedoch keine Dekoration der Stufenkanten selbst auftritt. Die Stufenkanten scheinen Barrieren für die Diffusion der Fullerenmoleküle darzustellen. Selbst beim Wachstum der zweiten Monolage wurde kein Überwachsen der Stufen beobachtet.

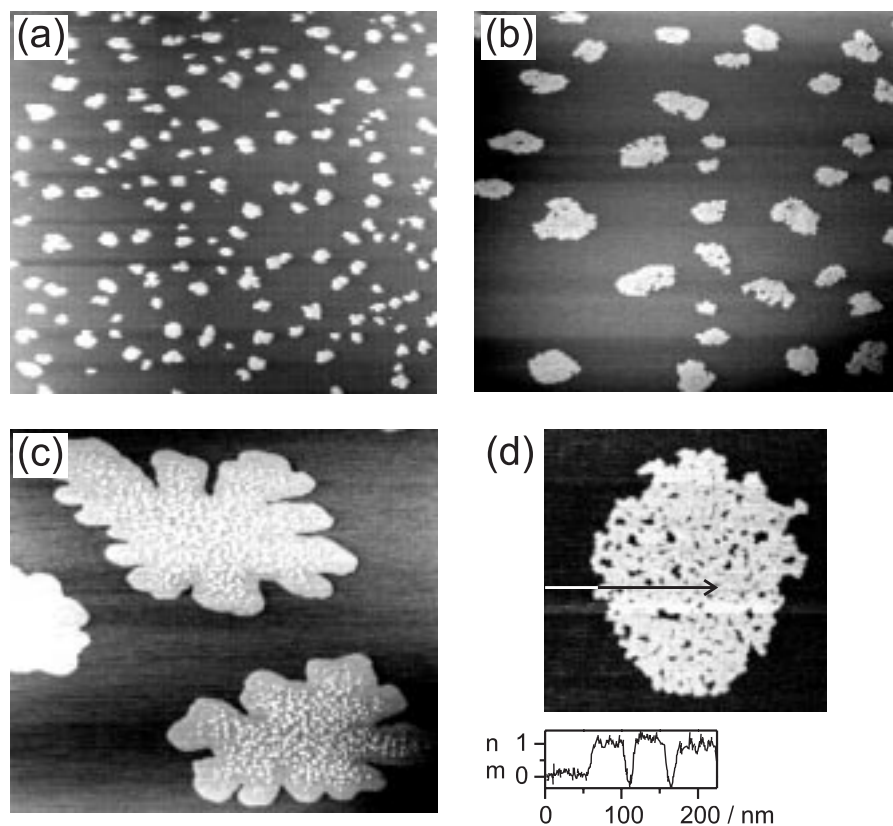


Abbildung B.3: *Non-contact*-AFM-Bilder des Submonolagenwachstums von $C_{59}N$ auf WSe_2 bei verschiedenen Substrattemperaturen T_{Sub} . (a) $T_{Sub} = 293\text{ K}$ ($xy: 2.5 \times 2.25\ \mu\text{m}^2$); (b) $T_{Sub} = 373\text{ K}$ ($xy: 2.5 \times 2.25\ \mu\text{m}^2$); (c) $T_{Sub} = 473\text{ K}$ ($xy: 2.5 \times 2.25\ \mu\text{m}^2$); (d) $T_{Sub} = 373\text{ K}$ ($xy: 400 \times 400\ \text{nm}^2$).

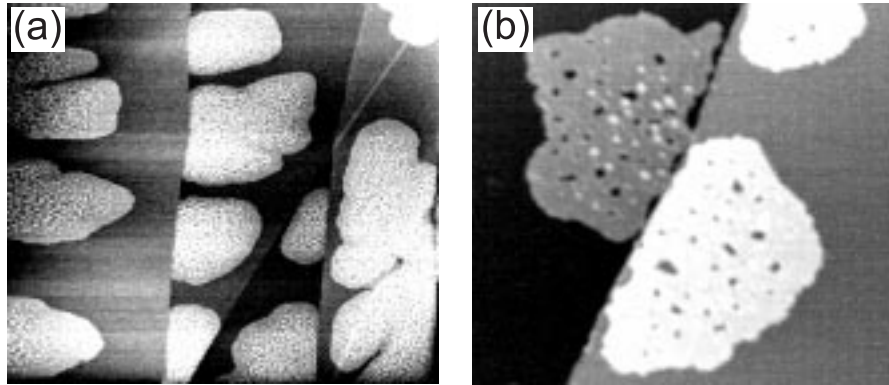


Abbildung B.4: *Non-contact*-AFM-Bilder zur Nukleation von $C_{59}N$ auf HOPG bei verschiedenen Substrattemperaturen T_{Sub} . (a) $T_{Sub} = 473$ K (xy: $4.0 \times 3.5 \mu\text{m}^2$); (b) $T_{Sub} = 293$ K (xy: $450 \times 400 \text{ nm}^2$).

Zusammenfassend kann aus diesen Untersuchungen geschlossen werden, daß ein fundamentaler Unterschied im Wachstumsverhalten von C_{60} und $C_{59}N$ auf den Schichtgittermaterialien HOPG und WSe_2 vorliegt. Während C_{60} schon bei Raumtemperatur ein orientiertes Inselwachstum aufweist, wurde unter gleichen Bedingungen für $C_{59}N$ ein diffusionslimitiertes Lagenwachstum unter Ausbildung von dendritischen Strukturen beobachtet, welches über die Dimerisierung zu $(C_{59}N)_2$ erklärt werden kann. Durch eine Erhöhung der Substrattemperatur konnte auch für $C_{59}N$ ein kompaktes und orientiertes Wachstum erreicht werden. Damit konnte mit Hilfe der AFM-Messungen gezeigt werden, daß mit diesem neuartigen Material von der Waals-Epitaxie zur Herstellung von dünnen Schichten möglich ist.

Anhang C

Abkürzungen und Symbole

C.1 Symbole

Tabelle C.1: Verwendete Symbole und Einheiten

A	[nm]	Oszillationsamplitude des Cantilevers
B	[Hz]	Bandbreite
C	[F]	Kapazität zwischen Cantilever und Probe
χ	[eV]	Elektronenaffinität eines Halbleiters
δ_1	[eV]	Abstand Fermi-niveau zu Leitungsbandunterkante
δ_2	[eV]	Abstand Fermi-niveau zu Valenzbandoberkante
ΔE_{CB}	[eV]	Diskontinuität der Leitungsbandunterkante
ΔE_{VB}	[eV]	Diskontinuität der Valenzbandoberkante
Δf	[Hz]	Frequenzverschiebung im <i>non-contact</i> -AFM
D	[V, a.u.]	Dämpfung der Cantileveroszillation
E_{Ar}	[keV]	Energie der Argon-Ionen beim Sputtern
E_{CB}	[eV, rel.]	Leitungsbandminimum
E_F	[eV, rel.]	Lage des Fermi-niveaus
$E_{F,n}$	[eV, rel.]	Lage des Quasiferminiveaus der Elektronen
$E_{F,p}$	[eV, rel.]	Lage des Quasiferminiveaus der Löcher
E_g	[eV]	Bandlücke eines Halbleiters
E_{VB}	[eV, rel.]	Valenzbandmaximum
E_{Vac}	[eV, rel.]	Lage des Vakuumniveaus
ϵ_s	[C/Vm]	Dielektrizitätskonstante im Halbleiter
ff	[%]	Füllfaktor
f_1	[kHz]	Erste Resonanzfrequenz der Cantilever (Topographie)
f_2	[kHz]	Frequenz der Wechselspannung U_{AC}
F_{es}	[nN]	Elektrostatistischer Beitrag zur Kraft
F_{vdW}	[nN]	van der Waals Beitrag zur Kraft
F_L	[nN]	Lateralkraft
F_N	[nN]	Normalkraft
γ		Diodenqualitätsfaktor
I_{Ar}	[μ A/cm ²]	Argon-Sputterstromdichte
I_D	[mA]	Drift- und Diffusionsstrom
I_G	[mA]	Generationsstrom
I_R	[mA]	Rekombinationsstrom

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Fortsetzung von der vorhergehenden Seite

I_0	[mA]	Sättigungsstrom
I_{SC}	[mA/cm ²]	Kurzschlußstromdichte
I_t	[nA]	Tunnelstrom
J_{CB}	[nA]	Tunnelstrom in unbesetzte Zustände des Leitungsbandes
J_{VB}	[nA]	Tunnelstrom in unbesetzte Zustände des Valenzbandes
k	[N/m]	Federkonstante der Cantilever
L	[μ m]	Länge der Cantileverspitze
L_D	[nm]	Debye-Länge
λ	[nm]	Wellenlänge der Beleuchtung
η	[%]	Wirkungsgrad der Solarzelle
n	[cm ⁻³]	Ladungsträgerkonzentration (Elektronen)
N_A	[cm ⁻³]	Akzeptordichte
N_D	[cm ⁻³]	Donatordichte
Φ	[eV]	Austrittsarbeit
p	[cm ⁻³]	Ladungsträgerkonzentration (Löcher)
p	[mbar]	Druck in der UHV-Kammer
p_{Ar}	[mbar]	Druck beim Argon-Ionensputtern
p_J	[mbar]	Druck in der Jodquelle
p_R	[mbar]	Druck im CVD-Reaktor
P_{el}	[mW/cm ²]	Leistung einer Solarzelle
P_L	[mW/cm ²]	eingestrahlte Lichtleistung
Q		Güte der Cantileveroszillation
Q_1	[sccm]	H ₂ -Fluß: Jodquelle
Q_2	[sccm]	H ₂ -Fluß: Quellbereich
Q_3	[sccm]	H ₂ -Fluß: Substratbereich
ρ	[Ω cm]	spezifischer Widerstand
R	[nm]	effektiver Krümmungsradius der Spitze
R_S	[nm]	Abschirmlänge in Halbleitern
Σ	[V]	Summensignal der 4-Quadranten-Photodiode
τ	[ms]	Zeitkonstante der Cantileveroszillation bzw. der Detektion
t_{Dep}	[min]	Wachstumszeit
T_J	[°C]	Temperatur der Jodquelle
T_{Sub}	[°C]	Substrattemperatur
T_{ZnSe}	[°C]	Quellentemperatur
U_{ac}	[mV]	Wechselspannung zwischen Probe und Cantilever
U_{dc}	[mV]	Gleichspannung zwischen Probe und Cantilever
$V(r)$	[eV]	abgeschirmtes Coulombpotential von Dotierstellen
V_1, V_2	[eV]	Bandverbiegungen in Halbleiter-Heterodioden
V_D	[mV]	Diffusionsspannung in Halbleiter-Heterodioden
$V_{D,h}$	[mV]	Diffusionsspannung unter Beleuchtung
V_{OC}	[mV]	offene Klemmenspannung
z	[nm]	Spitzen-Probenabstand
z_{min}	[nm]	minimaler Spitzen-Probenabstand
z_0	[nm]	mittlerer Spitzen-Probenabstand

C.2 Abkürzungen

Tabelle C.2: Verwendete Abkürzungen

AFM	<u>A</u> tomic <u>F</u> orce <u>M</u> icroscope
ALD	<u>A</u> tomic <u>L</u> ayer <u>D</u> eposition
AGC	<u>A</u> utomatic <u>G</u> ain <u>C</u> ontrol
AM	<u>A</u> mplitude <u>M</u> odulation
CBD	<u>C</u> hemical <u>B</u> ath <u>D</u> eposition
CIGSS	Cu(In,Ga)(S,Se) ₂
CPD	<u>C</u> ontact <u>P</u> otential <u>D</u> ifference
CVD	<u>C</u> hemical <u>V</u> apor <u>D</u> eposition
EDX	<u>E</u> nergy <u>D</u> ispersive <u>X</u> -ray Analysis
EFM	<u>E</u> lectrostatic <u>F</u> orce <u>M</u> icroscope
FM	<u>F</u> requency <u>M</u> odulation
KPFM	<u>K</u> elvin <u>P</u> robe <u>F</u> orce <u>M</u> icroscope
HOPG	<u>H</u> ighly <u>O</u> riented <u>P</u> yrolytic <u>G</u> raphite
JCPDS	<u>J</u> oint <u>C</u> ommittee of <u>P</u> owder <u>D</u> iffraction <u>S</u> tandards
LED	<u>L</u> ight <u>E</u> mitting <u>D</u> iode
MOCVD	<u>M</u> etal <u>O</u> rganic <u>C</u> hemical <u>V</u> apor <u>D</u> eposition
NC-AFM	<u>N</u> on- <u>C</u> ontact <u>A</u> tomic <u>F</u> orce <u>M</u> icroscope
PAX	<u>P</u> hotoemission of <u>A</u> dsorbed <u>X</u> enon
PL	<u>P</u> hotoluminescence
PV	<u>P</u> hotovoltaics
PVD	<u>P</u> hysical <u>V</u> apor <u>D</u> eposition
SEM	<u>S</u> canning <u>E</u> lectron <u>M</u> icroscope
SPV	<u>S</u> urface <u>P</u> hotovoltage
STM	<u>S</u> canning <u>T</u> unneling <u>M</u> icroscope
UHV	<u>U</u> ltra <u>H</u> igh <u>V</u> acuum
XRD	<u>X</u> - <u>R</u> ay <u>D</u> iffraction
