

Institut für Angewandte Physik / Photophysik
Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
Technische Universität Dresden

**Auflösungsvermögen und
Genauigkeit der Kelvinsonden-
Rasterkraftmikroskopie und deren
Anwendung an molekularen
Systemen**

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Ulrich Zerweck-Trogisch
geboren am 12. Februar 1977
in Esslingen am Neckar



**TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DRESDEN**

(2007)

Gutachter dieser Dissertation:

Prof. Dr. Lukas M. Eng
Prof. Dr. Ernst Meyer
Prof. Dr. Rolf Möller

Die Arbeit wurde am 22. Juni 2007 eingereicht,

die Verteidigung fand am 16. November 2007 statt.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung & Abstract	9
1 Einleitung	13
I Grundlagen von KPFM	17
2 Kelvin-Sonden-Rasterkraftmikroskopie	19
2.1 Einleitung	19
2.2 Federbalken	21
2.3 Nichtkontakt-Modus	22
2.4 Kräfte	25
2.4.1 Kurzreichweitige Kräfte	26
2.4.2 Langreichweitige Kräfte	26
2.5 Kelvin-Sonden-Rasterkraftmikroskopie	29
2.6 Zusammenfassung	32
3 Vergleich von AM- und FM-KPFM	33
3.1 Einleitung	33
3.2 Elektrostatische Kraftkomponente	34
3.3 Amplitudensensitives KPFM (AM-KPFM)	36
3.4 Frequenzmoduliertes KPFM (FM-KPFM)	36
3.5 Experimenteller Aufbau	38
3.6 Ist KPFM quantitativ?	41
3.7 Verschiedene Spitzen und Federbalken	42
3.8 UPS-Messungen	42
3.9 Numerische Modellierung	43
3.10 Laterale und quantitative Auflösung von AM- und FM-KPFM	45
3.11 Einfluss des Spitze-Proben-Abstandes	47
3.12 Einfluss der Schwingungsamplitude	48
3.13 Einfluss der Modulationsspannung	49
3.14 KPFM und kleine Strukturen	50
3.15 Oberflächen-Photospannung	54
3.16 Zusammenfassung	56

II	Anwendungen von KPFM	59
4	Austrittsarbeit von C₆₀ auf Metallsubstraten	61
4.1	Einleitung	61
4.2	Probenpräparation	62
4.3	Ergebnisse	63
4.4	Zusammenfassung	66
5	Phosphonsäure-terminierte Alkylketten	69
5.1	Einleitung	69
5.2	Probenpräparation	71
5.3	Ergebnisse	72
5.4	Zusammenfassung	78
6	PTCDA und Alq₃ auf teilweise KBr-bedecktem Ag(111)	79
6.1	Einleitung	79
6.2	Probenpräparation	82
6.3	PTCDA auf KBr-bedecktem Au(111)	83
6.4	PTCDA auf KBr-bedecktem Ag(111)	85
6.5	Alq ₃ auf KBr-bedecktem Ag(111)	94
6.6	Zusammenfassung	99
7	Messung von Oberflächen-Photospannungen mittels KPFM	101
7.1	Einleitung	101
7.2	Herstellung der lokal dotierten Siliziumoberfläche	103
7.3	Messungen auf gestreift dotiertem Silizium	103
7.4	Beleuchtungsmodulation	107
7.5	Lichtleistungsabhängigkeit	108
7.6	Herstellung einer organischen Solarzelle	110
7.7	Photospannungsmessung an einer organische Solarzelle	112
7.8	Zusammenfassung	116
8	Rückblick. Durchblick? Toller Ausblick!	117
	Literatur- und Referenzenverzeichnis	123
	Abbildungsverzeichnis	137
	Tabellenverzeichnis	139
	Abkürzungsverzeichnis	141
	Publikationen	145
	Veröffentlichungen	145
	Vorträge	146
	Poster	148

Danksagung	151
Versicherungen gemäß der Promotionsordnung	157

Kurzfassung

Gegenstand dieser Arbeit ist die Erforschung und Anwendung der Kelvin-Sonden-Rasterkraftmikroskopie (engl.: Kelvin probe force microscopy, KPFM), eine Technik zur Minimierung der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Messspitze und Oberfläche. KPFM wird bezüglich der Quantität der gemessenen Werte und der erzielbaren lateralen Auflösung untersucht und auf diverse Probensysteme angewendet, um die so erhaltenen nanoskopischen Werte mit makroskopischen Messergebnissen zu vergleichen.

Es stellt sich heraus, dass sowohl die detektierte elektrostatische Kraft zwischen der Messspitze und der Probenoberfläche als auch ihr Kraft*gradient* zur Minimierung der elektrostatischen Wechselwirkung herangezogen werden können. Die Detektion des Kraft*gradienten* zum Aufbau eines Regelkreises erweist sich in allen untersuchten Punkten der Kraftdetektion überlegen: Kraftgradientensensitives KPFM bietet eine deutlich höhere laterale Auflösung, kann mit Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie ermittelte quantitative Austrittsarbeitwerte reproduzieren, ist unempfindlich gegenüber unterschiedlichen Messspitzengeometrien, Materialien der Spitzenoberflächen und Federkonstanten des Federbalkens sowie innerhalb gewisser Grenzen unempfindlich gegenüber Variationen der Modulationsspannung, der Schwingungsamplitude des Federbalkens und der (mittleren) Entfernung der Messspitze von der Oberfläche.

Eine Rechnersimulation der Spitze-Probe-Geometrie bestätigt den experimentell ermittelten Befund der höheren lateralen Auflösung und der Quantität von kraftgradientensensitivem KPFM. Das Computermodell wird zur Bestimmung der Quantitätsgrenze beim Abbilden von kleinen (40 .. 1 nm) Objektgrößen mit verschiedenen Messspitzenabmessungen herangezogen, auch hierbei ist kraftgradientensensitives KPFM überlegen. Außerdem zeigt das Simulationsergebnis, dass der Spitzendurchmesser in etwa der minimalen Objektgröße entspricht, die quantitativ abgebildet werden kann. Dieses Ergebnis wird experimentell bestätigt: Mit einer Spitze, deren Kugelkappendurchmesser etwa 10 nm misst, wird die quantitative Abbildung einer Austrittsarbeitungsstufe auf der Oberfläche bei einer Auflösung von 10 nm erzielt.

Es folgt die Anwendung von KPFM, um verschiedene Eigenschaften unterschiedlicher Probensysteme zu untersuchen:

Auf der Nanometer-Skala ermittelte Werte der Austrittsarbeitänderung unterschiedlicher Metalleinkristall-Oberflächen durch die Adsorption einer Monolage C₆₀ entsprechen Literaturwerten, die mit makroskopisch arbeitenden Methoden gemessen wurden.

KPFM eignet sich zum Verfolgen und quantitativen Messen sich zeitlich ändernder Oberflächenpotentiale, eine organische Solarzelle und lateral unterschiedlich dotiertes Silizium unter intensitätsmodulierter Beleuchtung dienen als geeignete Pro-

ben. Durch eine Erweiterung der Messelektronik lässt sich sogar ein quantitatives Bild der lokal generierten Photospannung aufzeichnen.

Bei einem weiteren Probensystem findet eine chemische Reaktion des Adsorbats Oktadezyl-Phosphonsäure (OPA), ein 2,5 nm langes Molekül mit unterschiedlichen Endgruppen, mit dem Substrat Glimmer statt. Der sich dabei bildende elektrostatische Dipol und die Bildung von selbst-ordnenden Monolagen werden untersucht. Auf Graphit kann im Kelvin-Bild der interne Dipol des OPA-Moleküls aufgezeichnet werden.

Alternativ wird das Wachstumsverhalten und die Austrittsarbeit von PTCDA und Alq₃ untersucht, die auf die teilweise mit KBr bedeckten Metallsubstrate Au und Ag „nur“ physisorbieren. Der sich zwischen Metall und KBr bildende Grenzflächendipol modifiziert das Verhältnis der Wechselwirkung zwischen den organischen Molekülen und der Wechselwirkung zwischen Molekül und Substrat. Dies führt zu variierenden Gruppengrößen unterschiedlich orientierter Moleküle je nach Dicke der KBr-Zwischenschicht. Eine auf einem modifizierten Ising-Modell basierende Simulation erlaubt Rückschlüsse auf das Verhältnis der lateralen und vertikalen Wechselwirkungen zueinander.

Schlussendlich wird im Ausblick gezeigt, dass KPFM sogar den molekülinternen Dipol der vier Butyl-Gruppen von Cu-TBPP (Tetra-3,5-di-ter-butyl-phenyl Porphyrin) auflösen kann.

Die Resultate dieser Arbeit erlauben das quantitative Verständnis von lokal variierenden Austrittsarbeiten und Oberflächenpotentialen und die Untersuchung von einzelnen Molekülen und deren interne Orientierung der Ladungsverschiebungen, wie es das letzte Beispiel illustriert.

Abstract

Subject of this work is the investigation and application of Kelvin probe force microscopy (KPFM), a technique to minimize the electrostatic interaction between tip and sample. KPFM is examined concerning the quantity of the measured values and the reachable lateral resolution, and is applied on different sample systems to compare nanoscopically acquired KPFM values with macroscopically measured data.

Both, the electrostatic force between tip and sample and its force *gradient* can be utilized to minimize the electrostatic interaction. Using the force *gradient* to establish a feedback loop proves to be superior to all examined points: Force gradient sensitive KPFM yields a considerably higher lateral resolution, is capable of reproducing quantitative work function values acquired by ultraviolet photoelectron spectroscopy, and is non-sensitive to experimental parameters such as different tip geometries, tip surface materials, and spring constants of the cantilever. Additionally, within certain boundaries, force gradient sensitive KPFM turns out to be non-sensitive to changes of the modulation voltage amplitude, oscillation amplitude of the cantilever, and the (mean) separation of the tip from the surface.

A computer simulation of the tip–sample–geometry confirms the experimental findings that a higher lateral resolution and quantitative results are obtained when force gradient sensitive KPFM is used. Furthermore, the computer model is applied for varying tip dimensions to determine the minimum size of small objects (40 .. 1 nm) that still result in quantitative values. Again, force gradient sensitive KPFM is superior. Furthermore, the simulation result shows that the tip diameter corresponds approximately to the minimum object size needed for quantitative values. This is confirmed in an experiment: A tip with a cap diameter of about 10 nm yields a quantitative resolution of 10 nm when imaging a work function step on the surface.

The work is continued by applications of KPFM to examine different properties of varying sample systems:

Work function changes upon the adsorption of a monolayer C₆₀ onto different single metal crystal surfaces, acquired with KPFM on a nanometer scale, match literature values that were measured with macroscopic gauges.

KPFM suits to track and measure time–dependent surface potentials quantitatively, an organic solar cell and locally differing doped silicon under intensity–modulated illumination served as adequate samples. An extension of the detection electronics enables recording the generated photovoltage as a quantitative, localized image.

At a further sample system, a chemical reaction between the substrate mica and the adsorbate octadecyl phosphonic acid (OPA), a 2.5 nm long molecule with different end groups, takes place. Thereby, an electrical dipole is formed that is

investigated together with the generation of self-assembled monolayers. The internal dipole of the OPA, originating from the different end groups of the molecule, is imaged on graphite by KPFM.

Alternatively, the growth behavior and work function of PTCDA and Alq₃ are investigated when "only" adsorbing those molecules onto partially KBr covered single crystal metal substrates. The formed interface dipole between metal and KBr modifies the ratio of the interaction among the organic molecules and the interaction between molecules and substrate. This leads to varying cluster sizes of differently oriented molecules, depending on the thickness of the KBr-interlayer. A simulation, based on a modified Ising-model, allows to conclude on the ratio between the lateral and vertical interaction strengths.

Finally, it is shown in the outlook that KPFM is even able to resolve the molecule-internal dipole of the four buthyl-groups of Cu-TBPP (tetra-3,5-di-terbuthyl-phenyl porphyrine).

The results of this work enable a quantitative understanding of locally varying work functions and surface potentials. It builds the potential for the investigation of single molecules and the examination of their internal charge shift orientation, as the last example illustrates.

Kapitel 1

Einleitung

Die fortschreitende Miniaturisierung in allen hochtechnologischen Bereichen fordert immer neue Methoden, um die neu geschaffenen, mikroskopisch kleinen Objekte zu untersuchen und zu charakterisieren. Waren beispielsweise in der Biologie bis vor einigen Jahren hauptsächlich Lichtmikroskope im Einsatz, so werden diese zunehmend durch Techniken ersetzt, die Auflösungen jenseits der Beugungsgrenze des herkömmlichen Mikroskops erzielen.

Die vor allem im Bereich der Mikroelektronik extreme Miniaturisierung hat schon längst sichtbares Licht sowohl zur Herstellung als auch zur Charakterisierung der integrierten Schaltkreise hinter sich gelassen; als Nächstes wird standardmäßig „extrem ultraviolettes“ Licht mit einer Wellenlänge von $\lambda = 13,5$ nm in der Lithographie zum Einsatz kommen.

Jedoch stellt sich mit der Hochintegration das nächste Problem ein: die Charakterisierung von elektronischen Bauteilen. So müssen nicht nur die erzeugten Strukturen auf ihre tatsächliche Größe hin untersucht werden, auch ihre elektronische Funktion muss gewährleistet sein und innerhalb enger Grenzen liegen. Verändert ein zu prüfender Transistor seine elektrischen Eigenschaften um 2%, gilt er als ausgefallen.

Während der Testphase kommen deshalb so genannte Prober zum Einsatz, die an vorher definierten Kontaktpunkten die auf dem Halbleiter anliegenden Potentiale messen. Bei der späteren Serienproduktion fehlen diese Hilfskontakte. Damit stellt sich die Aufgabe, an einem defekten Schaltkreis zum Beispiel das Potential eines in 65-nm-Technologie hergestellten Feldeffekt-Transistors mit nur 35 nm Gatelänge ohne messungsverfälschenden Ladungstransport quantitativ zu erfassen.

Gleiche Anforderungen stellt das stromfreie Messen winziger Ladungen auf einer Oberfläche. Quantenpunkte besitzen Abmessungen von wenigen Nanometern und können mit einzelnen Elektronen geladen werden. Sie stellen somit binäre Speicherzellen dar. Damit eng verbunden sind Einzelelektron-Transistoren, deren Ausmaße

ähnlich klein sind, so dass sich jeweils nur ein Elektron im Source-Drain-Kanal befindet. Für beide Beispiele wird die quantitative Messung des elektrischen Potentials ohne Ladungstransport bei gleichzeitig hoher lateraler Auflösung gefordert, um eine Aussage über den jeweiligen Zustand treffen zu können.

Hohes, dreidimensionales Auflösungsvermögen bieten die Rastersondentechniken; speziell Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskope stellen die Mittel zur Verfügung, atomar oder gar sub-atomar aufgelöste Abbildungen zu erstellen. Erstere Technik besitzt den Nachteil, dass zur Oberflächendarstellung ein Tunnelstrom fließen muss und somit nur leitfähige Probenoberflächen in Frage kommen. Außerdem wäre die Ladungstransportfreiheit für die oben genannten Anwendungen beim konventionellen Rastertunnelmikroskop (engl.: scanning tunneling microscope, STM) nicht gegeben. Das Rasterkraftmikroskop (engl.: atomic force microscope, AFM) hingegen „spürt“ die Kräfte, die durch das Annähern der Rastersonde an die Oberfläche verursacht werden, und erweitert den Kreis der untersuchbaren Proben um die Gruppe der Isolatoren.

In dieser Arbeit soll gezeigt werden, auf welche Weise man ein quantitatives Oberflächenpotentialbild bei gleichzeitig hoher lateraler Auflösung erhalten kann.

Das Messprinzip geht zurück auf eine Arbeit von Lord Kelvin, geb. William Thomson, weshalb diese Abbildungstechnik als Kelvin-Sonden-Rasterkraftmikroskopie (engl.: Kelvin probe force microscopy, KPFM) bezeichnet wird. Liegen Sonde und Probenoberfläche auf unterschiedlichen Potentialen, so bildet sich ein elektrostatisches Feld aus. Die durch dieses Feld verursachte Kraft lässt sich von den Topographie-verursachten Kräften separieren und kompensieren, so dass ein ortsaufgelöstes Potentialverteilungsbild der Oberfläche entsteht. In den folgenden Kapiteln wird diese Technik sowohl bezüglich der Quantität der Messwerte als auch im Hinblick auf die erzielbare laterale Auflösung diskutiert.

Parallel zur Miniaturisierung von (anorganischen) Halbleiterbaugruppen vollzieht sich derzeit der Wandel hin zu organischen Halbleiterstrukturen. Organische Leuchtdioden (OLEDs) können im Vergleich zu Silizium-LEDs großflächig und zudem kostengünstiger hergestellt werden. Sie ersetzen bereits die klassischen Flüssigkristallanzeigen in Mobiltelefonen. Die gleichen Vorteile besitzen aus organischen Werkstoffen hergestellte Solarzellen. Sie befinden sich zwar im Moment noch im Forschungs- und Entwicklungsstadium, aber zeichnen sich gegenüber der anorganischen Technik durch einfachere Herstellungsschritte und günstigere Prozess- und Materialkosten aus.

Im Gegensatz zu Silizium sind in organischen Halbleitermaterialien bei Raumtemperatur nur sehr wenige oder gar keine freien Ladungsträger vorhanden, sie

müssen aus den Metallelektroden in die halbleitenden Schichten injiziert werden. Um eine möglichst hohe Effizienz der Bauteile zu erzielen, ist eine Anpassung der Elektroden-Austrittsarbeiten an die der aktiven organischen Schichten erforderlich. Die vorliegende Arbeit zeigt Wege auf, wie sich die Austrittsarbeiten der gängigen Elektrodenmaterialien durch eine dünne Zwischenschicht an die elektronischen Zustände der halbleitenden Schichten anpassen lassen. Das Ausmessen der Zustände wird mit KPFM bewerkstelligt. Die für einige Modellsysteme erhaltenen Werte werden in dieser Arbeit vorgestellt.

Der Autor wünscht ein angenehmes Lesen dieser Arbeit.

Teil I

Grundlagen der Kelvin-Sonden- Rasterkraftmikroskopie

Kapitel 2

Einführung in die Grundlagen der Kelvin-Sonden- Rasterkraftmikroskopie

Dieses Kapitel enthält die physikalisch-mathematischen Grundlagen, die das Abbilden einer Oberfläche mit dem AFM im Nichtkontakt-Modus ermöglichen. Weiterhin werden die wirkenden Kräfte diskutiert. So zeigt sich, dass die elektrostatische Wechselwirkung der Spitze mit der Probe das Vermessen einer zusätzlichen Eigenschaft der Oberfläche erlaubt. Diese auf Lord Kelvin zurückgehende Technik zur Ermittlung der Austrittsarbeit wird in der Kelvin-Sonden-Rasterkraftmikroskopie angewandt, um das Potential oder die Austrittsarbeit der Oberfläche mit hoher räumlicher ($< 10 \text{ nm}$) und energetischer ($< 10 \text{ m(eV)}$) Auflösung abbilden zu können.

2.1 Einleitung

Mit der Erfindung des Rastertunnelmikroskops durch Binnig et al. [1] wurde im Jahre 1982 die Möglichkeit geschaffen, eine Oberfläche mit Nanometer-Auflösung abzubilden [2]. Für diese Technologie war jedoch eine leitfähige Oberfläche Voraussetzung, um den notwendigen Tunnelstrom fließen lassen zu können.

Um auch Isolatoren mit ähnlicher Präzision abzubilden, war die Weiterentwicklung des STM hin zum Rasterkraftmikroskop [3] nötig. Wurde im Jahr 1986 noch ein Federbalken aus Goldfolie mit angesetzter Diamantspitze verwendet, um die repulsiven Kräfte der Oberfläche abzutasten, so kam schon ein Jahr später ein metallbedampfter, mikrofabrizierter Balken aus SiO_2 zum Einsatz [4]. Als „Spitze“ wurde die Ecke des Federbalkens verwendet. Damit konnte bei einer Auflagekraft von 10 nN die Struktur von Graphit aufgelöst werden.

Heute werden die Federbalken aus Silizium oder Siliziumnitrid mikrofabriziert. An ihrem freien Ende wächst man eine definierte Messspitze auf, die dann je nach Verwendungszweck mit verschiedenen Materialien funktionalisiert wird. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Messspitze vom Typ „Super Sharp Silicon“ der Firma Nanoworld AG [5] sind in Abbildung 2.1 zu sehen. Die Auslenkung und damit die auf die Spitze wirkende Kraft wird mittels eines Interferometers [6], des Lichtzeigerprinzips [7] oder mit einer piezoresistiven [8] oder piezoelektrischen [9] Messstrecke erfasst. Die minimal detektierbare Auslenkung wird durch das Signal-Rausch-Verhältnis begrenzt; sie beträgt je nach verwendeter Technik zwischen $6 \text{ fm}/\sqrt{\text{Hz}}$ [10] und $17 \text{ fm}/\sqrt{\text{Hz}}$ [11].

Da es sich bei Binnig et al. [3, 4] mit Al_2O_3 beziehungsweise Graphit um mechanisch stabile Proben handelte, war das zerstörungsfreie Abrastern der Oberfläche im sogenannten Kontakt-Modus möglich, bei dem die Spitze auf der Oberfläche aufliegt und die Summe der auf die Spitze wirkenden Kräfte repulsiv ist.

Dieses Abbildungsprinzip kann nicht angewendet werden, wenn die Probe selbst nur von schwachen Kräften zusammengehalten wird, die kleiner als die von der Spitze verursachten Kräfte im Kontakt-Modus sind. Auf einem Substrat adsorbierte Moleküle sind häufig nur schwach an die Oberfläche gebunden. Um auch hier eine zerstörungsfreie Abbildung zu ermöglichen, muss der sogenannte Nichtkontakt-Modus [12] verwendet werden.

Hierzu wird der Federbalken zur mechanischen Schwingung auf seiner Resonanzfrequenz angeregt. Die Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche ist im vorderen Umkehrpunkt der Schwingung maximal. Jedoch bleibt die vom ausgelenkten Federbalken verursachte Rückstellkraft dominierend. Damit ist die Möglichkeit ge-

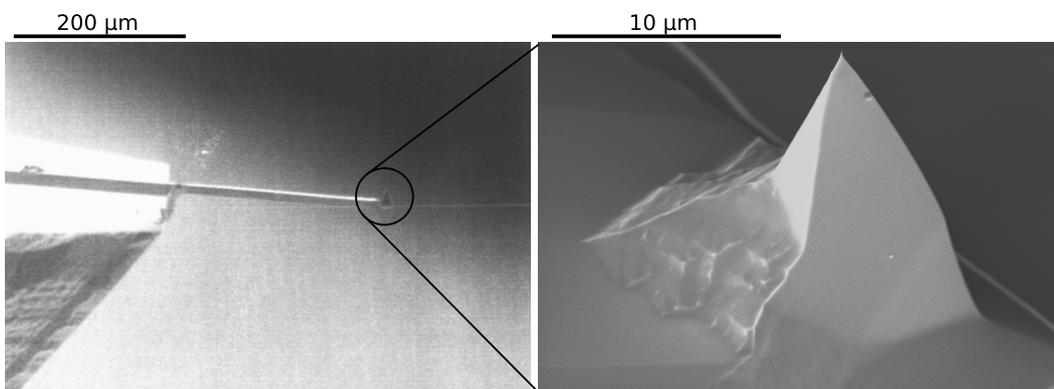


Abbildung 2.1: REM-Aufnahmen eines $225 \mu\text{m}$ langen Biegebalkens vom Typ „Super Sharp Silicon“ der Firma Nanoworld AG mit aufgewachsener Messspitze. Zur manuellen Handhabbarkeit ragt er über die Kante eines größeren Stücks Silizium hinaus.

geben, die Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche exakt zu kontrollieren, sie lässt sich sowohl im attraktiven als auch im repulsiven Regime einstellen.

2.2 Federbalken

Die in dieser Arbeit benutzen Federbalken wurden aus Silizium mikrofibriert. Materialkonstanten und typische Abmessungen sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Damit die Federbalken überhaupt manuell handhabbar sind, werden sie als Ausle-

Länge	l	125 .. 225	μm
Breite	b	28 .. 38	μm
Dicke	d	3 .. 7	μm
Spitzenhöhe	h	10 .. 15	μm
Dichte	ρ	2330	kg/m^3
E-Modul	E	$1,69 \cdot 10^{11}$	N/m^2
elektrischer Widerstand	n-dotiert	0,01 .. 0,02	Ωcm

Tabelle 2.1: Typische Abmessungen und Materialkonstanten der benutzten Messspitzen.

ger eines größeren Stücks Silizium ($1,6 \cdot 3,4 \text{ mm}^2$) hergestellt. Mechanisch gesehen handelt es sich also um einen einseitig eingespannten Balken. Bei gegebener Länge l , Breite b , Dicke d , dem Elastizitätsmodul E und einer am Balkenende in z -Richtung wirkender Kraft F_z lässt sich die z -Auslenkung eines bei $x = 0$ eingespannten Balkens zu

$$z(x) = \frac{2F_z}{Ebd^3}(3lx^2 - x^3) \quad (2.1)$$

errechnen, für die Verbiegung am Balkenende $x = l$ ergibt sich

$$z(l) = \frac{4F_z l^3}{Ebd^3} \quad , \quad (2.2)$$

und damit lässt sich die Federkonstante $k_z = F_z/z$ des Balkens ausdrücken als

$$k_z = \frac{Ebd^3}{4l^3} \quad . \quad (2.3)$$

Die vom Hersteller angegebenen Längen und Breiten der Balken werden gut eingehalten. Die Dicke, die in dritter Potenz in Formel 2.3 eingeht, kann jedoch variieren. Anhand der Resonanzfrequenz f_0 lässt sich d errechnen [13]:

$$d = \frac{2\sqrt{12}\pi}{\underbrace{1,875104^2}_{6,190415}} \sqrt{\frac{\rho}{E}} f_0 l^2 . \quad (2.4)$$

Nun kann nach Gleichung 2.3 die tatsächliche Federkonstante ermittelt werden.

2.3 Nichtkontakt-Modus

Der einseitig eingespannte Federbalken kann mathematisch als gedämpfter harmonischer Oszillator beschrieben werden. Die zugehörige Differentialgleichung mit externer Schwingungsanregung lautet

$$\frac{1}{\omega_0^2} \ddot{z}(t) + \frac{1}{\omega_0 Q} \dot{z}(t) + z(t) = A_{anr} \cos(\omega t) , \quad (2.5)$$

wobei $\omega_0 = 2\pi f_0$ die Eigenkreisfrequenz, $\omega = 2\pi f$ die Kreisfrequenz und A_{anr} die Anregungsamplitude ist. Der Gütefaktor $Q = \hat{A}/A_{anr}$ stellt die Überhöhung der Schwingungsamplitude \hat{A} auf der Resonanzfrequenz dar. Praktischerweise ermittelt man ihn über

$$Q = \frac{f_0}{f_{+\frac{1}{\sqrt{2}}} - f_{-\frac{1}{\sqrt{2}}}} , \quad (2.6)$$

wobei $f_{+\frac{1}{\sqrt{2}}}$ und $f_{-\frac{1}{\sqrt{2}}}$ die Frequenzen oberhalb und unterhalb der Resonanzfrequenz f_0 sind, bei denen die Schwingungsamplitude auf $\frac{1}{\sqrt{2}} \hat{A}_{f_0} \approx 0,707 \cdot \hat{A}_{f_0}$ zurückgegangen ist.

Generell gilt für die Resonanzfrequenz die Gleichung

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m^*}} , \quad (2.7)$$

wobei m^* in diesem Fall die effektive Masse des Federbalkens darstellt. $m^* = m_{\text{Spitze}} + m_{\text{Balken}}^*$ setzt sich aus der punktförmig angenommenen Masse der Spitze m_{Spitze} und der über die Länge des Balkens verteilten Masse $m_{\text{Balken}}^* = 0,24 \cdot lbh\rho$ zusammen. Der Faktor 0,24 berücksichtigt, dass nicht die komplette Balkenmasse mit voller Amplitude schwingt [13].

Wird die Spitze an die Oberfläche angenähert, so beeinflussen Kräfte, verursacht durch die Wechselwirkung von Spitze und Probe, das schwingende System. Für kleine

Schwingungsamplituden und großen Abstand der Spitze von der Oberfläche kann der Kraftgradient während einer Schwingungsperiode als konstant angenommen werden. Gleichung 2.7 muss deshalb um den Kraftgradienten $\frac{\partial F}{\partial z}$ ergänzt werden, man erhält die Resonanzfrequenz f_{res} zu

$$f_{res} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k + \frac{\partial F}{\partial z}}{m^*}} . \quad (2.8)$$

Der Kraftgradient attraktiver Kräfte hat ein negatives Vorzeichen, was zu einer Absenkung der Resonanzfrequenz führt; repulsive Kräfte äußern sich durch erhöhte Resonanzfrequenzen. Damit lässt sich die Frequenzverschiebung Δf recht einfach als

$$\Delta f = \frac{f_0}{2k} \frac{\partial F}{\partial z} \quad (2.9)$$

ausdrücken.

Für große Schwingungsamplituden und geringen Abstand zur Oberfläche gilt obige Annahme nicht. Deshalb muss die auf die Spitze wirkende Kraft über eine Schwingungsperiode aufintegriert [14] werden:

$$\Delta f = \frac{-f_0^2}{kA} \int_0^{1/f_0} F(z) \cos(2\pi f_0 t) dt . \quad (2.10)$$

Es gibt zwei Methoden, um die durch die Wechselwirkung von Spitze und Probe verursachte Änderung der Resonanzfrequenz zu detektieren:

Regt man bei der **Amplituden**-Detektion (Abb. 2.2 a) trotz verschobener Resonanzfrequenz weiterhin mit der freien Frequenz f_0 an, so stellt sich zwischen Anregung und Schwingung ein anderer Phasenwinkel als die für eine maximale Amplitudenüberhöhung nötigen 90° ein. Dadurch verringert sich die Amplitude, was durch eine erhöhte mechanische Dämpfung nahe der Oberfläche noch verstärkt wird. Die Konstanthaltung dieser (beliebigen) Amplitude durch Variation des Spitzen-Proben-Abstandes ermöglicht das Abbilden der Oberfläche. Ist die mechanische Dämpfung einer Probe lokal verändert, so kann dies zu Abbildungsartefakten führen. Nur durch Beachtung der Phasenlage von Anregung und Schwingung lässt sich die Dämpfung von der Topographie trennen [15]. Die Amplitudendetektion kann nicht bei einem AFM eingesetzt werden, das unter (Ultra-)Hochvakuum-Bedingungen betrieben wird, da hier Gütekonstanten von bis zu 10^6 erreicht werden. Die Zeit für den Einschwingvorgang des Federbalkens an jedem einzelnen Bildpunkt würde im Be-

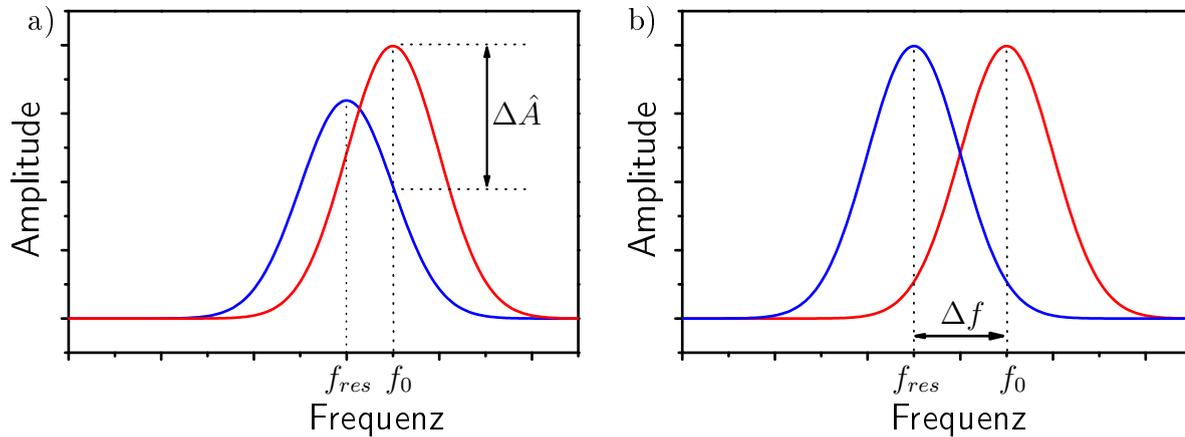


Abbildung 2.2: Schwingungsamplituden der frei schwingenden (rot) und an die Oberfläche angenäherten Messspitze (blau). Attraktive Kräfte führen zu einer Frequenzverschiebung von f_0 hin zur tieferen Frequenz f_{res} . Bei der Amplitudenregelung a) wird weiterhin mit f_0 angeregt, die Schwingungsamplitude bricht insgesamt um $\Delta \hat{A}$ ein. Diese Amplitude wird durch Variieren des Abstandes konstant gehalten. Zusätzlich verursacht eine Dämpfung in a) eine geringere Amplitudenüberhöhung der blauen Kurve. Bei der Frequenzregelung b) folgt ein PLL der veränderten Resonanzfrequenz, die neue Resonanzfrequenz f_{res} wird über die Abstandsvariation konstant gehalten. Ein weiterer Regler hält die Schwingungsamplitude trotz erhöhter Dämpfung konstant.

reich von Sekunden liegen, und das Abrastern müsste dementsprechend langsam erfolgen.

Bei der **Frequenzregelung** wird ein Konstanthalten der verschobenen Resonanzfrequenz f_{res} in Abbildung 2.2 b) über die Variation des Abstandes ermöglicht. Die Detektion von f_{res} erfolgte zuerst durch Ermittlung der Phasenverschiebung am Ausgang eines L-C-Schwingkreises durch Albrecht et al. [16]. Die geringe Bandbreite der Elektronik wurde später durch Einsatz eines Phasenregelkreises (Phase Locked Loop, PLL) vergrößert, von Dürig et al. [17] in analoger, von Loppacher et al. [18,19] in digitaler Form.

Parallel zur Frequenzregelung kompensiert ein weiterer Regler die mechanische Dämpfung des Federbalkens, indem die Anregungsamplitude angepasst wird. Mit diesen beiden Reglern wird das Aufzeichnen der Topographie ohne Einflüsse durch die Dämpfung möglich.

2.4 Kräfte

Zur Betrachtung der Kräfte, die auf die Messspitze wirken, möchte ich vorher ein realistisches Spitzenmodell einführen.

Als erste Näherung kann die aufgewachsene Messspitze, wie in Abbildung 2.3 skizziert, durch einen Kegel- oder Pyramidenstumpf mit aufgesetzter Kugelkappe beschrieben werden. Der Grundkörper hat den halben Öffnungswinkel α , die Kugelkappe besitzt den Radius r . Kommerziell erhältliche „Point Probe Plus“-Spitzen [5] haben einen Radius von typischerweise 7 nm, die „Super Sharp Silicon“-Spitzen sind mit typischerweise 2 nm spezifiziert. Aus diesem Grund muss das genäherte Modell um eine wenige Atome zählende Nanospitze erweitert werden, da nur damit die hohe Auflösung (Abbildung von Atomen) erklärbar wird.

Bei den Kräften unterscheidet man zwischen kurz- und langreichweitigen Kräften: Die kurzreichweitigen Kräfte wirken nur auf Längenskalen von wenigen Ångström, für größere Abstände sind sie vernachlässigbar klein. Das bedeutet, dass sie nur für einen Abstand z_{kurz} zwischen Probenoberfläche und Nanospitze berechnet werden müssen, für den Rest der Spitze sind sie bedeutungslos.

Die langreichweitigen Kräfte wirken nicht nur auf die Nanospitze, sondern auch auf den Spitzenstumpf und die aufgesetzte Kugelkappe. Für sie wiederum ist die Kraftdifferenz zwischen $F(z_{kurz})$ und $F(z_{lang})$ verschwindend klein, man kann getrost für die Betrachtung z_{lang} als Abstand ansetzen.

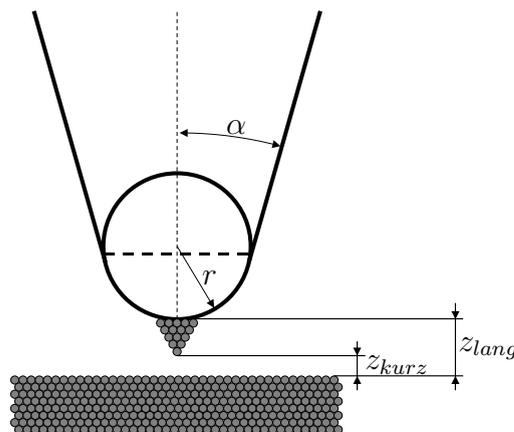


Abbildung 2.3: Verwendetes Modell der Spitze: Auf einem Kegel- oder Pyramidenstumpf mit aufgesetzter Kugelkappe befindet sich eine Nanospitze, die für die Abbildung der Topographie mit hoher Auflösung verantwortlich ist. Zur Berechnung der auf die Spitze wirkenden Kräfte müssen die beiden Abstände z_{kurz} und z_{lang} benutzt werden.

2.4.1 Kurzreichweitige Kräfte

Zur Gruppe der kurzreichweitigen Kräfte können verallgemeinernd alle Kräfte zusammengefasst werden, die mit der Abklingkonstante $\tau \approx 1 \text{ \AA}$ und der beliebigen Skalierung c dem Exponentialgesetz $F_{kurz} = c \cdot e^{-z_{kurz}/\tau}$ gehorchen.

Vor allem die Physisorption und die kovalente Bindung [20], zwei attraktive Kräfte mit kurzer Reichweite, sind im Nichtkontakt-Modus für das berührungslöse Abbilden der Oberfläche verantwortlich. Bei der Verwendung von Federbalken mit kleinen Federkonstanten k und bereits abgeplatteter Spitze in Verbindung mit kleinen Schwingungsamplituden bereiten diese Kräfte jedoch Probleme. Sie dominieren wegen der großen Wechselwirkungsfläche schnell die rückstellenden Kräfte des Federbalkens, was zum Einschnappen der Spitze auf die Oberfläche führt.

Der Ursprung der Austauschwechselwirkung [21], eine repulsive Kraft mit sehr kurzer Reichweite, liegt im Überlapp der Wellenfunktionen von Nanospitze und Oberfläche, da das Pauli-Prinzip zwei Elektronen im gleichen Zustand nicht erlaubt. Sie wurde beispielsweise von Giessibl et al. [22] ausgenutzt, um von einer Silizium(111)-(7 × 7) Oberfläche *alle* Atome einer halben Einheitszelle abzubilden. Mathematisch kann der Verlauf ihres Potential als inverses Potenzgesetz, wiederum mit der beliebigen Skalierung c , genähert werden:

$$V(z_{kurz}) = + c \cdot \left(\frac{1}{z_{kurz}} \right)^n \quad \text{mit } n = 9 \dots 16 \quad . \quad (2.11)$$

2.4.2 Langreichweitige Kräfte

Langreichweitige Kräfte sind für die Nichtkontakt-Rasterkraftmikroskopie von großer Bedeutung. Zu ihnen zählen Kapillarkräfte, die jedoch nur bei Messungen an Luft berücksichtigt werden müssen. Magnetische Kräfte spielen in dieser Arbeit keine Rolle, zumal zu ihrer Detektion magnetisierte Spitzen vonnöten wären.

Der Abstand a zweier Ladungen geht invers quadratisch in die elektrostatische Kraft F_{el} ein: $F_{el} \propto a^{-2}$. Werden Spitze und Probe elektrisch leitend miteinander verbunden und besitzen sie unterschiedliche Austrittsarbeiten ϕ_{Probe} und ϕ_{Spitze} , so findet ein Ladungsaustausch statt. Es stellt sich die Kontaktpotentialdifferenz (engl.: contact potential difference, cpd)

$$U_{cpd} = \frac{\phi_{Probe} - \phi_{Spitze}}{e} \quad (2.12)$$

ein.

Die Ladungen sitzen jedoch nicht in zwei Punkten, sie sind auf der Oberfläche von Spitze und Probe verteilt. Wird das angenommene Spitzenmodell einer ausgedehnten Fläche gegenübergestellt, so lässt sich die elektrostatische Kraft F_{el} für $z_{lang} < r$ zu

$$F_{el} = \frac{-\pi\epsilon_0 r}{z_{lang}} U_{cpd}^2 \quad (2.13)$$

berechnen [23, 24]. Ist $U_{cpd} \neq 0$, so verursacht das elektrische Feld eine attraktive Kraft zwischen Spitze und Probe, wobei der negative Kraftgradient die Resonanzfrequenz f_{res} erniedrigt. Durch Anlegen einer Gegenspannung U_{dc} zwischen Probenkontakt und Spitze kann man das elektrische Feld kompensieren: $F_{el} = 0$ wird durch $U_{dc} = U_{cpd}$ erzielt. Damit lässt sich über U_{dc} direkt das Kontaktpotential bestimmen, ohne dass ein elektrisches Feld auf die Probe einwirkt.

Der Ursprung der Van-der-Waals-Kräfte [21, 25] liegt in der Wechselwirkung von Dipolen. Auch wenn ein Atom neutral ist, entstehen doch temporäre Ladungsverschiebungen. Die Verteilung der Elektronen um den Atomkern ist nicht mehr homogen, es bildet sich ein Dipol, der entweder mit dipolbehafteten Molekülen wechselwirkt oder auch in Nachbaratomen einen Dipol induzieren kann. Für zwei Atome im Abstand a voneinander ist das Van-der-Waals-Potential proportional zu $1/a^6$.

Befindet sich das Spitzenmodell gegenüber einer ausgedehnten Fläche und ist der Abstand z_{lang} kleiner als der Radius r der Kugelkappe, so kann bei der Berechnung [23] der Van-der-Waals-Kraft F_{VdW}

$$F_{VdW} = -\frac{H r}{6 z_{lang}^2} \quad (2.14)$$

der Beitrag des Kegels vernachlässigt werden. H ist hierbei die Hamaker-Konstante.

Zwei Frequenz-Distanz-Kurven mit den dazugehörigen Dämpfungen sind in Abbildung 2.4 dargestellt. Kurve 2.4 b (orange) zeigt die lange Reichweite der elektrostatischen Kraft: Bei 30 nm Abstand zur Oberfläche ist f_{res} noch immer erniedrigt. Beim Aufzeichnen von 2.4 a (rot) wurde die elektrostatische Kraft kompensiert. Die Kurve folgt größtenteils dem Frequenzverschiebungsverlauf, der durch die Van-der-Waals-Kräfte (blau) verursacht wird. Erst im Abstand von etwa 1 nm setzen die kurzreichweitigen Kräfte ein und die Steigung der roten Kurve wird sehr steil.

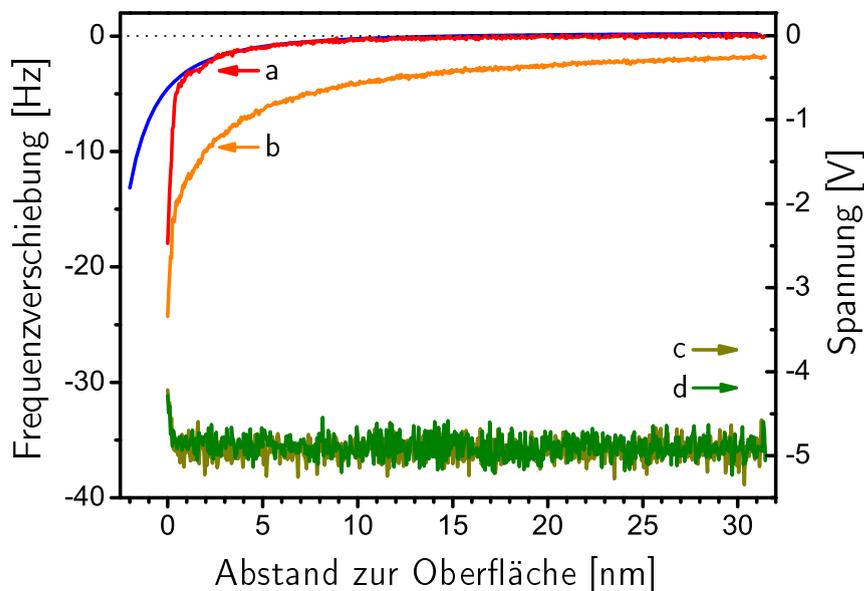


Abbildung 2.4: Frequenz-Distanz-Kurven, gemessen auf einer Monolage Tetra-3,5-di-terbutyl-phenyl-Porphyrin-Moleküle (Cu-TBPP), aufgedampft auf einen Cu(100)-Kristall. Kurve a zeigt die Frequenzverschiebung ohne elektrostatische Kräfte. Es sind nur Van-der-Waals- (blaue Kurve) und kurzreichweitige Kräfte (Abweichung von der blauen Kurve zwischen 0 und 1 nm) präsent. Kurve b dagegen wurde mit $U_{cpd} = 1,17$ V Potentialdifferenz aufgenommen; es kommt die langreichweitige elektrostatische Kraft hinzu, die bei 30 nm Abstand immer noch für eine gegenüber a erniedrigte Resonanzfrequenz verantwortlich ist. Kurven c und d sind die zu a und b gehörenden Spannungswerte des Amplitudenreglers, der auf dem letzten Nanometer die erhöhte Dämpfung kompensiert. Durch das Erreichen eines Dämpfungs-Grenzwertes wurde die Annäherung gestoppt. Diese Position wurde als Nullpunkt gewählt.

Das Lennard-Jones-Potential [21]

$$V(z) \propto -\frac{c_1}{z^6} + \frac{c_2}{z^{12}} \quad , \quad (2.15)$$

das eigentlich die Wechselwirkung zweier Gasteilchen beschreibt, besteht aus einem attraktiven Term $\propto 1/z^6$, der dem Van-der-Waals-Potential entspricht. Der repulsive Teil beschreibt die Austauschwechselwirkung unter Annahme einer $1/z^{12}$ -Abhängigkeit; c_1 und c_2 sind Skalierungskonstanten.

Lässt man die Spitze mit der Amplitude \hat{A} um den mittleren Abstand z_0 schwingen, so wird in jedem Zyklus der Kraft-Distanz-Verlauf zwischen $z_0 - \hat{A}$ und $z_0 + \hat{A}$ abgefahren. Für kleine Schwingungsamplituden kann angenommen werden, dass der Kraftgradient in Gleichung 2.8 über die gesamte Schwingung konstant bleibt. Er ist als rote Linie in Abbildung 2.5 eingezeichnet.

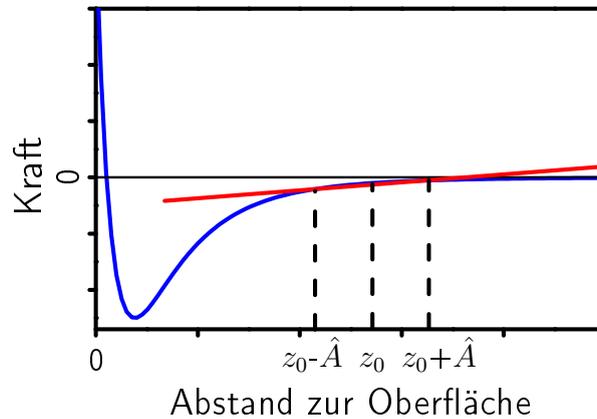


Abbildung 2.5: Kraft-Distanz-Kurve des Lennard-Jones-Potentials. Schwingt die Spitze zwischen $z_0 - \hat{A}$ und $z_0 + \hat{A}$, so wirkt die Steigung der roten Linie als zusätzliche Federkonstante auf das Schwingungssystem.

Wie gezeigt hat die langreichweitige, elektrostatische Kraft einen großen Einfluss auf die Wechselwirkung der Spitze mit der Oberfläche. Ändert man die zur Kompensation des elektrostatischen Feldes eingestellte Spannung U_{dc} während des Abrasterns der Oberfläche nicht, so führt dies bei heterogenen Proben zu verfälschten Topographiebildern. Selbst eine invertierte Höhendarstellung ist möglich [26].

Durch passendes Nachregeln von U_{dc} wird eine korrekte Höhendarstellung gewährleistet. Außerdem können so gebundene Ladungen an Stufen von Ionen-Kristallen [27] detektiert werden. Eine weitere Anwendung ist die Ermittlung der lokalen Austrittsarbeit einer Oberfläche. Beispielsweise wird in Kapitel 4 von unterschiedlichen mit C_{60} bedeckten Metallsubstraten die Austrittsarbeit ermittelt.

2.5 Kelvin-Sonden-Rasterkraftmikroskopie

Die heute als Kelvin-Sonden-Rasterkraftmikroskopie oder auch KPFM (engl.: Kelvin probe force microscopy) bezeichnete Messtechnik der lokalen Austrittsarbeit einer Probe geht zurück auf die Arbeiten von Lord Kelvin, geb. William Thomson (*1824 †1907). Wie in seiner Veröffentlichung „Contact Electricity of Metals“ von 1898 [28] beschrieben, legte er (unter anderem) eine Zink- und eine Kupfer-Kondensatorplatte aufeinander. Durch Schließen des elektrischen Kontaktes zwischen den Platten stellte sich ein Potentialunterschied ein, den er durch Brechen des Kontaktes und Auseinanderziehen der Platten vergrößern konnte. Legte er jedoch vor dem Öffnen der elektrischen Verbindung ein passendes Gegenpotential an eine der Platten an, so war keine Vergrößerung feststellbar.

Bei der Kelvin-Sonden-Rasterkraftmikroskopie stellen Probe und Spitze die beiden Kondensatorplatten dar. Die üblicherweise unterschiedlichen Austrittsarbeiten (Abb. 2.6 a) führen beim Herstellen der elektrischen Verbindung zu einem Ladungsaustausch (Abb. 2.6 b) und es stellt sich nach Gleichung 2.12 der Potentialunterschied

$$U_{cpd} = \frac{\phi_{Probe} - \phi_{Spitze}}{e}$$

ein. Die wirkende elektrostatische Kraft

$$F_{el} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} U^2 \quad (2.16)$$

kann mit dem Kapazitätsgradienten $\partial C/\partial z$ und in diesem Fall $U = U_{cpd}$ berechnet werden. Der Kraftgradient $\partial F_{el}/\partial z$ ändert die Resonanzfrequenz des Federbalkens. Durch das Anlegen einer Gegenspannung, in Abbildung 2.6 c) durch U angedeutet, werden die Fermi-Kanten für $U = U_{cpd}$ in ihre ursprüngliche Position gehoben, das elektrische Feld verschwindet.

Natürlich lässt sich die Austrittsarbeit einer Oberfläche auch auf andere Weise ermitteln. Eine gängige Methode ist die Photoelektronen-Spektroskopie, eine quantitative Methode zur Bestimmung der kinetischen Energie, die ein mit Ultraviolett- oder Röntgenlicht angeregtes Elektron beim Verlassen der Oberfläche hat. Der Nachteil dieser Technik besteht darin, dass UPS/XPS (engl.: ultraviolett/x-ray photoelectron spectroscopy) keine Ortsauflösung liefert, da die Austrittsarbeit über mehrere Quadratmillimeter gemittelt wird.

Diese fehlende Ortsauflösung bietet die Rastertunnelmikroskopie, bei der sich durch Spektroskopieren des Tunnelstroms die Austrittsarbeit sehr exakt bestimmen lässt. Um ein komplettes Bild der lokalen Austrittsarbeit einer Probe zu erhalten, muss die Spektroskopie an jedem einzelnen Bildpunkt durchgeführt werden, was die Methode entsprechend langsam macht. Zwar gibt es auch hier die Möglichkeit, parallel zum normalen STM-Bild durch Einsatz von Modulationstechnik die „lokale Tunnelbarrierenhöhe“ zu ermitteln. Diese stellt grob genähert das mathematische Mittel der Austrittsarbeiten von Spitze und Probe dar, es handelt sich dabei jedoch nicht um die tatsächliche Barrierenhöhe, sie ist außerdem von der Länge der Tunnelstrecke abhängig [29].

Das Rauschen des Tunnelstroms, also die Wechselstromkomponente, lässt sich zur Regelung der Tunnellänge einsetzen. Damit ist die Gleichstromkomponente zur Ermittlung der Potentialdifferenz zwischen Spitze und Probe verwendbar [30]. Da sich die Wellenfunktionen von Spitze und Probe aber zwingend überlappen müssen, damit überhaupt ein Tunnelstrom fließen kann, kann das untersuchte System nicht mehr als ungestört bezeichnet werden, es wird durch die Präsenz der Spitze beein-

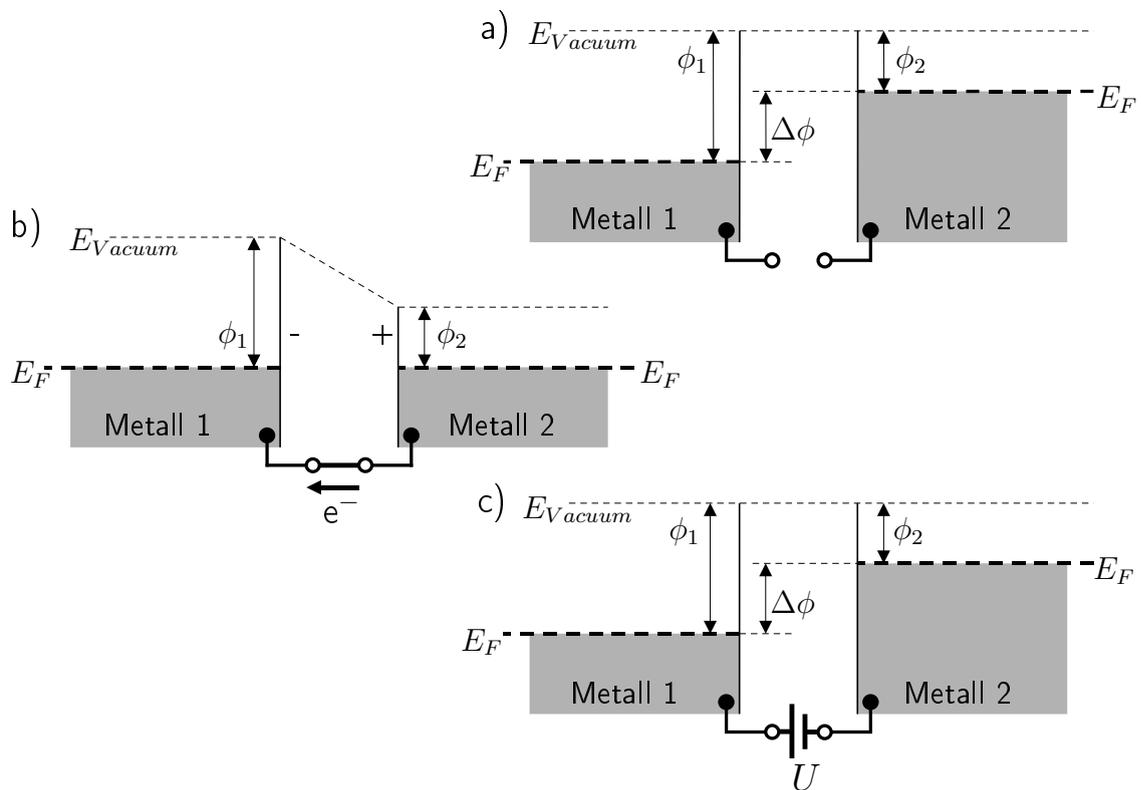


Abbildung 2.6: Energieniveau-Darstellung für einen Plattenkondensator, bestehend aus zwei Metallen mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten ϕ_1 und ϕ_2 : a) Die Fermi-Niveaus liegen auf verschiedenen Potentialen. b) Werden die Platten elektrisch verbunden, findet eine Ladungsverschiebung statt, bis die Niveaus ausgeglichen sind, der Kondensator ist geladen. c) Durch Anlegen einer äußeren Spannung U kann die Ladungsverschiebung kompensiert werden, das elektrische Feld verschwindet.

flusst. Isolatoren können wegen ihrer fehlenden elektrischen Leitfähigkeit gar nicht untersucht werden.

Die Kelvin-Sonden-Rasterkraftmikroskopie als Alternative zu den bisher genannten Methoden ist auf isolierenden Proben anwendbar und bietet sowohl eine hohe laterale Auflösung als auch quantitative Ergebnisse, wie in Kapitel 3 noch gezeigt werden wird. Das Kelvin-Bild kann gleichzeitig mit dem Topographie-Bild aufgezeichnet werden, es müssen keine zusätzlichen Messungen vorgenommen werden. Außerdem stellt der Betrieb des AFMs im Nichtkontakt-Modus eine sehr geringe Wechselwirkung der Spitze mit der Oberfläche sicher. Man darf davon ausgehen, dass damit die elektronischen Eigenschaften der Oberfläche unverfälscht wiedergegeben werden.

2.6 Zusammenfassung

Der Leser wurde in diesem Kapitel an die physikalisch-mathematischen Grundlagen herangeführt, die das zerstörungs- und berührungsfreie Abbilden einer Oberfläche mithilfe eines AFMs, betrieben im Nichtkontakt-Modus, ermöglichen. Die auf die Messspitze wirkenden Kräfte wurden anhand ihrer typischen Wechselwirkungslängen in kurz- und langreichweitige Kräfte eingeteilt. Auf die elektrostatische Kraft wurde vertiefend eingegangen, sie stellt die Grundlage der Kelvin-Sonden-Rasterkraftmikroskopie dar.

Die Funktionsweise von KPFM wurde anhand der Vorgänge beim Schließen des elektrischen Kontaktes zwischen zwei einander angenäherten Metallelektroden mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten erklärt. Es kommt zu einer Ladungsverschiebung zwischen den Elektroden, dementsprechend bildet sich ein elektrisches Feld zwischen den Metallen aus, die damit einher gehende elektrostatische Kraft ist attraktiv. Durch das äußere Anlegen einer passenden Gegenspannung lassen sich diese Vorgänge kompensieren.

Auf das AFM angewandt entsprechen Messspitze und Probenoberfläche den beiden Metallelektroden, die attraktive elektrostatische Kraft führt zu einer Auslenkung des Messspitzen-Federbalkens. KPFM stellt somit eine Messtechnik zur Ermittlung der Austrittsarbeit oder des Potentials einer Oberfläche mit gleichzeitig hoher räumlicher *und* energetischer Auflösung dar.

Kapitel 3

Kraft- und kraftgradientensensitive Kelvin-Sonden- Rasterkraftmikroskopie

In diesem Kapitel sollen die prinzipiellen Unterschiede von kraft- und kraftgradientensensitivem KPFM bezüglich lateraler Auflösung und Einfluss von Probenabstand sowie Schwingungs- und Modulationsspannungsamplitude einander gegenübergestellt werden. Quantitative Werte für die Austrittsarbeit, wie sie UPS liefert, werden mit KPFM-ermittelten Ergebnissen verglichen. Es stellt sich heraus, dass kraftgradientensensitives KPFM die UPS-Werte reproduzieren kann, kraftsensitives KPFM versagt. Ferner beinhaltet dieses Kapitel die Ergebnisse numerischer Simulationen bezüglich der Quantität von KPFM und der lateral erzielbarer Auflösung. Es werden Wege aufgezeigt, um molekularen Kelvin-Kontrast zu erzielen. Anschließend wird die Benutzung von KPFM zur Ermittlung von photoinduzierten Oberflächenspannungen erklärt.

3.1 Einleitung

Bei der Kelvin-Sonden-Rasterkraftmikroskopie handelt es sich, wie in Kapitel 2.5 beschrieben, um eine Technik, bei der durch Minimierung der elektrostatischen Wechselwirkung [31, 32] eine Darstellung der Oberflächenpotentialverteilung möglich ist [33], während *gleichzeitig* das tatsächliche Topographiebild unverfälscht aufgezeichnet wird [26].

Mit KPFM wurde bisher der Grenzflächendipol zwischen einer Metalloberfläche und organischen [34, 35] bzw. anorganischen [36] Dünnschichten gemessen oder auch die lokale Dotierungskonzentration ermittelt [37, 38]. Weiterhin wurde mit KPFM

die Bandverbiegung der elektronischen Zustände an Grenzflächen von Halbleitern bestimmt [39–44] sowie ein Kontrast an Korngrenzen [45] und für verschiedene Facetten eines Halbleiter-Kristallits [46] ermittelt.

3.2 Elektrostatische Kraftkomponente

Die zwischen Spitze und Probe wirkende elektrostatische Kraft 2.16 kann für $U = U_{dc} - \Delta\phi/e$ umgeschrieben werden zu

$$F_{el} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \left(U_{dc} - \frac{\Delta\phi}{e} \right)^2, \quad (3.1)$$

wobei $\Delta\phi = \phi_{\text{Probe}} - \phi_{\text{Spitze}}$ die Differenz der Austrittsarbeiten ist. Berechnet man von Gleichung 3.1 den Gradienten

$$\frac{\partial F_{el}}{\partial z} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \left(U_{dc} - \frac{\Delta\phi}{e} \right)^2, \quad (3.2)$$

so erkennt man den quadratischen Zusammenhang zwischen angelegter Spannung U_{dc} und sowohl der Auslenkung des Federbalkens (nach $z = F_z/k$) als auch der Frequenzverschiebung (nach Gl. 2.8). In Abbildung 3.1 kennzeichnet die Lage des Scheitelpunktes der roten Parabel auf der Abszisse die Kontaktpotentialdifferenz, da sie dort durch die angelegte Spannung U kompensiert wird und die elektrostatische

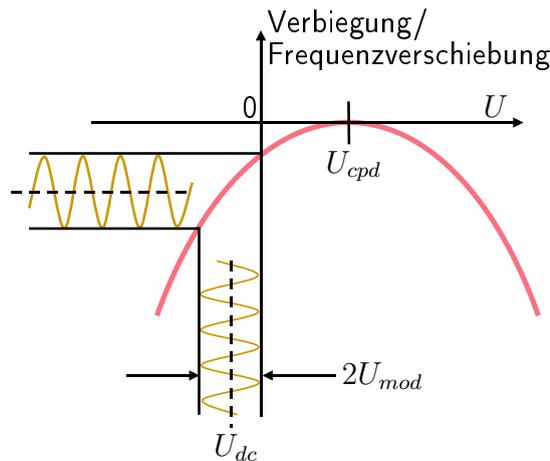


Abbildung 3.1: Wird die zwischen Spitze und Probe angelegte Spannung U durchgeföhren und dabei die Verbiegung oder die Frequenzverschiebung des Federbalkens aufgezeichnet, so ergibt sich eine Parabel. Die Lage des Scheitelpunktes kennzeichnet U_{cpd} . Die Modulationsspannung U_{mod} wird je nach Wert von U_{dc} mit unterschiedlicher Amplitude und Phase auf die Ordinate übertragen. Durch Benutzung eines phasenempfindlichen Gleichrichters (engl.: lock-in amplifier) und eines Reglers wird ständig U_{dc} auf U_{cpd} angepasst.

Wechselwirkung minimiert wird. Durch Aufzeichnen der Resonanzfrequenz-Spannungs-Parabel und Anschmiegern einer quadratischen Funktion kann U_{cpd} mit einer Genauigkeit von wenigen Millivolt ermittelt und das elektrostatische Feld mit $U = U_{cpd}$ eliminiert werden.

Ein ständiges Anpassen von $U_{dc} = U_{cpd}$ wird erreicht, indem U_{dc} mit einer kleinen Modulationsspannung U_{mod} der Frequenz f_{mod} moduliert wird. Damit ergibt sich insgesamt für die Spannung

$$U = U_{dc} - \frac{\Delta\phi}{e} + U_{mod} \cos(2\pi f_{mod} t) . \quad (3.3)$$

Setzt man diese Spannung in Gleichung 3.1 ein, so erhält man die drei Terme

$$F_{el} = \frac{1}{2} \left[\left(U_{dc} - \frac{\Delta\phi}{e} \right)^2 + \frac{1}{2} U_{mod}^2 \right] \frac{\partial C}{\partial z} \quad (3.4)$$

$$+ \frac{\partial C}{\partial z} \left(U_{dc} - \frac{\Delta\phi}{e} \right) U_{mod} \cos(2\pi f_{mod} t) \quad (3.5)$$

$$+ \frac{1}{4} \frac{\partial C}{\partial z} U_{mod}^2 \cos(2 \cdot 2\pi f_{mod} t) , \quad (3.6)$$

also einen statischen und zwei mit f_{mod} beziehungsweise $2f_{mod}$ oszillierende Terme.

Hudlet et al. [24] berechnen die elektrostatischen Kräfte für ein Spitzenmodell, wie es in Kapitel 2.4 angenommen wurde. Für eine grobe quantitative Abschätzung vernachlässigen sie den Kegelstumpf und erhalten für eine geladene Kugel mit dem Radius R und dem Potential U im Abstand z vor einer ausgedehnten, leitfähigen Fläche die Kraft

$$F_{el}(z) = -\pi\epsilon_0 \left(\frac{R^2}{z(z+R)} \right) U^2 . \quad (3.7)$$

Mit $U = 100$ mV, $R = 15$ nm und $z = 3$ nm erhält man $F_{el} = -1,2 \cdot 10^{-12}$ N, was bei einer Federkonstante von $k = 1$ N/m die Verbiegung $\Delta z = F_{el}/k = -1,2$ pm bewirkt. Diese statische Auslenkung verschwindet im Rauschen, weshalb Term 3.4 bei üblichen experimentellen Bedingungen nicht detektiert werden kann.

Der zweite Term 3.5 kann hingegen zur Ermittlung von $\Delta\phi$ herangezogen werden, wohingegen der dritte Term 3.6 nur von U_{mod} und $\partial C/\partial z$ abhängt und zur lokalen Messung der Kapazität oder der dielektrischen Konstante der Probe herangezogen werden kann [47].

3.3 Amplitudensensitives KPFM (AM-KPFM)

Bei der amplitudensensitiven Kelvin-Sonden-Rasterkraftmikroskopie wird die mit f_{mod} oszillierende elektrostatische Kraft direkt über die Auslenkungsamplitude des Federbalkens gemessen. Ein phasenempfindlicher Gleichrichter mit f_{mod} als Referenzfrequenz ermittelt Phasenlage und Schwingungsamplitude dieser Frequenzkomponente des Eingangssignals. Das so erhaltene Signal dient einem Regelkreis als Fehlersignal, um U_{dc} auf den Wert $\Delta\phi/e$ zu stellen, wodurch die Schwingungsamplitude bei f_{mod} ausgelöscht wird.

Obwohl bei dieser Messmethode die Kraft *moduliert* wird, so wird doch die Schwingungsamplitude detektiert. Deshalb möchte ich diese Technik im Folgenden mit der gängigen Bezeichnung „AM-KPFM“ (amplitudenmoduliertes KPFM) abkürzen: Im ausgeregelten Zustand ist bei f_{mod} *keine* Amplitude vorhanden.

Diese Technik erfordert jedoch geringe Federkonstanten (≤ 3 N/m) bei gleichzeitig recht hohen Modulationsspannungen, um eine ausreichend große, detektierbare Auslenkung zu erzielen. Stellt man f_{mod} auf die erste Oberschwingung f_1 ein, so kann die Empfindlichkeit gesteigert werden, da die mechanische Güte Q_1 der ersten Oberschwingung ausgenutzt wird [42]. Q_1 kann im UHV (Ultrahochvakuum) Werte von 10^5 erreichen. Dementsprechend kann bei gleicher Auslenkungsamplitude die Modulationsspannung reduziert werden; speziell bei Halbleiter-Proben sind Spannungen unter 100 mV für unverfälschte Ergebnisse vonnöten [48, 49].

Allerdings bringt die Benutzung der ersten Oberschwingung auch entsprechend lange Einschwing-Zeitkonstanten von $\tau_1 = Q_1/f_1$ mit sich, was die Abbildungsgeschwindigkeit limitiert. Außerdem lässt die begrenzte Bandbreite der meisten Detektoren nur den Einsatz von weichen Federbalken mit $f_0 \leq 100$ kHz zu, da die erste Oberschwingung bei $f_1 \approx 6,28 \cdot f_0$ liegt.

3.4 Frequenzmoduliertes KPFM (FM-KPFM)

Der Gradient der oszillierenden elektrostatischen Kraft 3.4 moduliert über Gleichung 2.8 mit den Termen 3.5 und 3.6 die Resonanzfrequenz, das heißt, es liegt eine Frequenzmodulation von f_0 mit f_{mod} und $2f_{mod}$ vor. Abbildung 3.2 zeigt das zu erwartende Frequenzspektrum des Federbalkens.

Die Schwingungsamplituden bei den Frequenzen f_{mod} und $2f_{mod}$ werden direkt durch die elektrostatische Kraft verursacht, die eine oszillierende Verbiegung des Federbalkens hervorruft. Die Signalspitze der Resonanzfrequenz f_0 wird von Seitenbändern bei $f_0 \pm f_{mod}$ und $f_0 \pm 2f_{mod}$ flankiert, deren Ursprung in der Frequenzmo-

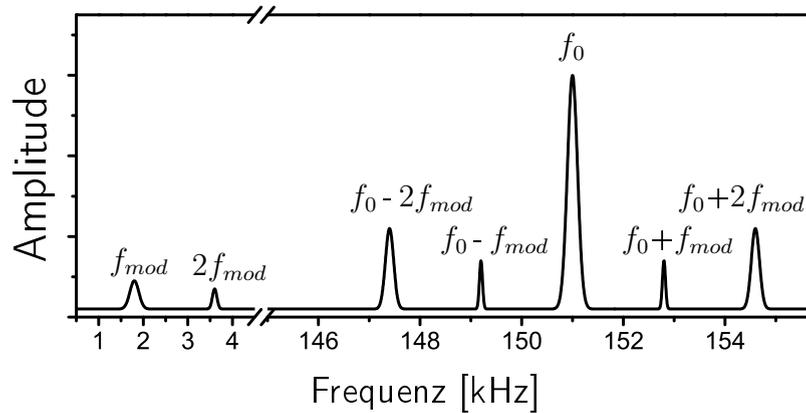


Abbildung 3.2: Zu erwartendes Frequenzspektrum bei KPFM. Die modulierte elektrostatische Kraft verursacht eine oszillierende Verbiegung des Balkens bei den beiden Frequenzen f_{mod} und $2f_{mod}$. Über den Kraftgradienten findet eine Modulation der Resonanzfrequenz f_0 statt, was zu zwei Seitenbändern bei $f_0 \pm f_{mod}$ und $f_0 \pm 2f_{mod}$ führt.

dulation von f_0 durch den oszillierenden Gradienten der elektrostatischen Kraft zu finden ist.

Die Amplitude der Seitenbänder $f_0 \pm f_{mod}$ ist proportional zu $(U_{dc} - \Delta\phi/e)$. Regelt man also U_{dc} so ein, dass dieses Seitenband verschwindet, ergibt sich wieder $U_{dc} = \Delta\phi/e$. Dazu muss, anders als bei AM-KPFM, zuerst die Frequenzmodulation demoduliert werden. Dies wird mit einem (weiteren) phasempfindlichen Gleichrichter durchgeführt, der das gesamte Frequenzspektrum mit einer *nicht* frequenzmodulierten Referenz f_0 multipliziert. Durch den nachgeschalteten Tiefpass ist im Phasensignal nur die Modulation, also die momentane Abweichung der Resonanzfrequenz von f_0 , vorhanden.

Analog zu AM-KPFM werden nun Phasenlage und Amplitude der f_{mod} -Modulation herangezogen, um $U_{dc} = \Delta\phi/e$ zu erreichen; die Frequenzmodulation von f_0 mit f_{mod} verschwindet. Ich möchte im Folgenden diese Detektionstechnik mit „FM-KPFM“ bezeichnen, wobei „FM“ für „Frequenzmodulation“ steht. Dabei ist jedoch zu bemerken, dass im ausgeglichenen Zustand f_0 eben *nicht* mit f_{mod} frequenzmoduliert wird.

Das Frequenzspektrum, mit dem UHV-AFM „Mammut“ (siehe Kapitel 3.5) aufgenommen, ist in Abbildung 3.3 zu sehen. Der besseren Erkennbarkeit wegen sind nur die Signalstärken von f_0 , $f_0 + f_{mod}$ und $f_0 + 2f_{mod}$ dargestellt, $f_0 - f_{mod}$ und $f_0 - 2f_{mod}$ sind zu f_0 spiegelsymmetrisch vorhanden. Die drei Kurven wurden bei verschiedenen von $\Delta\phi/e$ abweichenden Spannungen U_{dc} aufgezeichnet. Die Empfindlichkeit von FM-KPFM ist ausreichend hoch, um die $f_0 + f_{mod}$ -Spitze bei nur 5 mV Potentialabweichung deutlich sichtbar zu machen. Demnach würde der U_{dc} -Regelkreis, auch Kelvin-Regler genannt, selbst diese kleine Abweichung korrigieren.

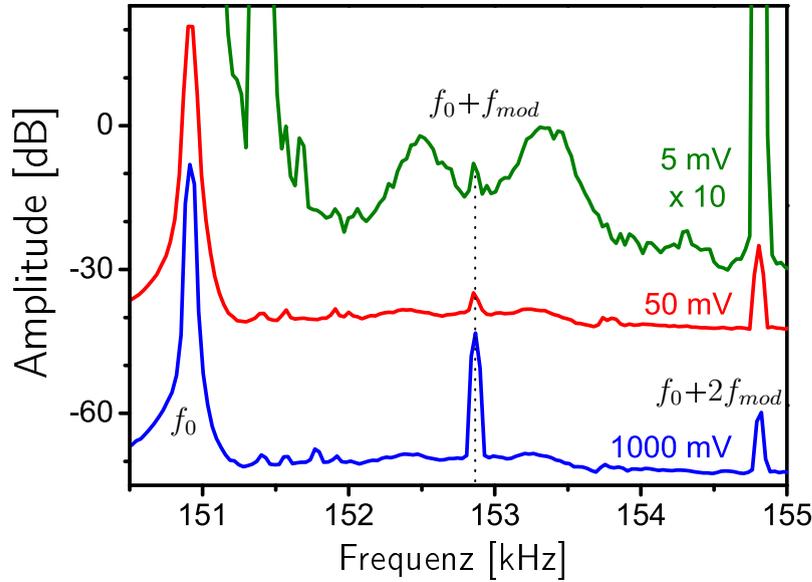


Abbildung 3.3: Das Frequenzspektrum wurde mit dem UHV-AFM aufgenommen, dargestellt sind nur die Signalstärken von f_0 , $f_0 + f_{mod}$ und $f_0 + 2f_{mod}$. Die drei Kurven wurden bei verschiedenen Spannungen $U_{dc} = U_{cpd} - 1000$ mV (blau), $U_{dc} = U_{cpd} - 50$ mV (rot) und $U_{dc} = U_{cpd} - 5$ mV (grün, 10fach überhöht dargestellt) aufgenommen.

Mit größer werdendem $U_{dc} - \Delta\phi/e$ wächst die Signalstärke von $f_0 + f_{mod}$ an. Dagegen bleibt die Stärke von $f_0 + 2f_{mod}$ ungefähr gleich, was ja auch zu erwarten ist, da Gleichung 3.6 auch nach der Gradientenbildung nur von $\partial C/\partial z$ abhängt – ein konstantes U_{mod} vorausgesetzt.

Im Gegensatz zu AM-KPFM können bei FM-KPFM auch Federbalken mit Federkonstanten von einigen 10 N/m eingesetzt werden. Der geringere Einfluss von $\partial F_{el}/\partial z$ in Gleichung 2.8 auf die Resonanzfrequenz wird teilweise dadurch kompensiert, dass die Oberfläche in geringerem Abstand abgebildet werden kann, wodurch $\partial F_{el}/\partial z$ vergrößert wird. Diese steiferen Federbalken sind wünschenswert, da sie eine zuverlässigere Abbildung der Oberfläche ermöglichen.

3.5 Experimenteller Aufbau

Die in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse wurden Allesamt in einer von der Firma Omicron [50] hergestellten UHV-Anlage [51], basierend auf einem Design von H.-J. Hug [52], durchgeführt. Mit diesem Gerät sind auch Messungen bei tiefen Temperaturen möglich. Die dazugehörige SCALA-Elektronik war für das Abrastern der Oberfläche, Regeln der Topographie und Aufzeichnen der Bilder zuständig. Das Konstanthalten der Schwingungsamplitude und die Frequenzdetektion durch einen PLL

wurden von einer selbstgebauten, digitalen nc-AFM-Elektronik („Schaltkreisgrab“, „Loppi-Box“) [18, 19] übernommen. Durch die Nutzung eines PLLs wird sichergestellt, dass der Phasenwinkel zwischen der detektierten Federbalkenschwingung und der Anregung konstant gehalten wird. Wegen des Einsatzes von phasensensitiven Gleichrichtern zur Bestimmung von $\Delta\phi$ ist dies zwingend erforderlich.

Abbildung 3.4 zeigt das Blockschaltbild der verwendeten Elektronikbausteine. Der zweite phasensensitive Gleichrichter (PEG 2) generiert sein eigenes Referenzsignal, dieses wird als Modulationsspannung U_{mod} zur Ausgangsspannung U_{dc} des Kelvin-Reglers addiert. Wichtig ist außerdem, dass die Bandbreite des PLLs kleiner ist als f_{mod} , er kann der Frequenzmodulation des Federbalkens nicht folgen und liefert dem ersten phasensensitiven Gleichrichter (PEG 1) f_0 als Referenz, worauf sich der PLL im Mittel einregelt.

Für FM-KPFM wird das Schwingungssignal des Federbalkens auf den Eingang des PEG 1 gegeben. Dieser arbeitet im Sinne eines Multiplizierers mit einstellbarer Phase. Damit erzielt man eine Demodulation der Seitenbänder $f_0 \pm f_{mod}$ (und $f_0 \pm 2f_{mod}$).

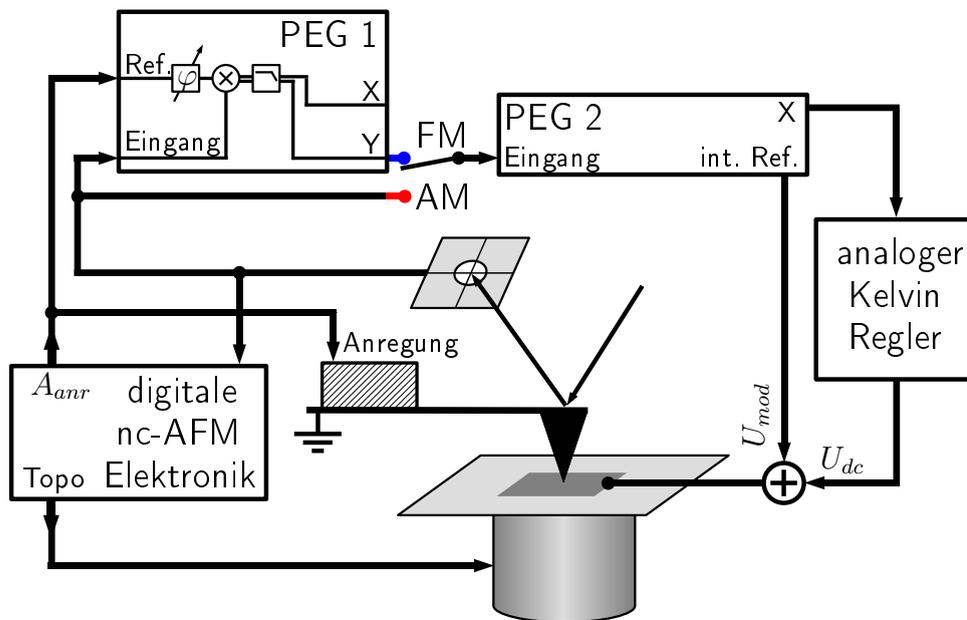


Abbildung 3.4: Blockschaltbild der Elektronik: Für AM-KPFM wird das Auslenkungssignal des Federbalkens zur Bestimmung des Fehlers für den Kelvin-Regler benutzt, für FM-KPFM wird zuvor das FM-Signal demoduliert. Wichtig ist hierbei, dass die Bandbreite der nc-AFM-Elektronik begrenzt ist, so dass sie der Frequenzmodulation nicht folgen kann, sich auf f_0 einregelt und diese Frequenz für PEG 1 als Referenz ausgibt.

Das nur mit f_{mod} frequenzmodulierte Federbalkensignal $z(t)$ kann auch in der Form

$$z(t) = \hat{A} \cdot \sin \left[2\pi f_0 t + \varphi + \frac{\delta f}{f_{mod}} \sin(2\pi f_{mod} t) \right] \quad (3.8)$$

geschrieben werden mit einer konstanten Phase φ , der aus Kapitel 2.3 bekannten Schwingungsamplitude \hat{A} und der Frequenzmodulations-Tiefe δf . Für den Fall $\delta f \ll f_{mod}$ kann Gleichung 3.8 in

$$z(t) = \underbrace{\hat{A} \cdot \sin(2\pi f_0 t + \varphi)}_{\text{Trägersignal } f_0} + \underbrace{\hat{A} \cdot \frac{\delta f}{f_{mod}} \sin(2\pi f_{mod} t) \cos(2\pi f_0 t + \varphi)}_{\text{Seitenbänder } f_0 \pm f_{mod}} \quad (3.9)$$

umgeschrieben werden, die Aufteilung in das Trägersignal und in die Seitenbänder wir dadurch deutlich.

Wird der PEG 1 wie üblich eingestellt, so erhält man am X-Ausgang die konstante Amplitude des Trägersignals, wohingegen am Y-Ausgang ein Wechselspannungssignal der Frequenz f_{mod} erzeugt wird. Das Y-Signal wird nun durch PEG 2 bezüglich Amplitude und Phasenlage zur internen Referenz weiter demoduliert, und man erhält ein zu $\partial^2 C / \partial z^2 (U_{dc} - \Delta\phi/e)$ proportionales Gleichspannungssignal. Dieses dient dem Kelvin-Regler als Fehlersignal, um U_{dc} auf den Wert $U_{cpd} = \Delta\phi/e$ nachzustellen.

Für AM-KPFM wird PEG 1 übergangen und die oszillierende Verbiegung des Federbalkens in PEG 2 eingespeist. Ansonsten wird wie bei FM-KPFM verfahren.

Um die Geschwindigkeit und das Rauschen des gesamten Kelvin-Reglerkreises bei der Modulationsspannung $U_{mod} = 250 \text{ mV}_{\text{eff}}$ zu überprüfen, wurde der Sollwert des Reglers mit einer kleinen, rechteckförmigen Wechselspannung variiert und dabei U_{dc} aufgezeichnet. Die Bandbreite für FM-KPFM wurde zu 35 Hz bestimmt bei einem Rauschen von 19 mV (Standardabweichung). Durch Begrenzung der Bandbreite des Kelvin-Reglers oder durch Mittelung über größere Flächen desselben Potentials kann das Rauschen stark gesenkt werden. Da eine Abweichung von 5 mV noch problemlos detektiert wird (siehe Abbildung 3.3), dürfte die Genauigkeit unter diesem Wert liegen.

3.6 Ist KPFM quantitativ?

Zur Klärung der Frage, ob KPFM eine quantitative Methode zur Bestimmung der lokalen Austrittsarbeit ist, wurde ein geeigneter Probenotyp gesucht.

KCl bildet, auf ein warmes Au(111)-Substrat aufgedampft, große, eine Monolage (ML) hohe, geschlossene Flächen, auf denen teilweise in der zweiten ML kleine, rechteckige Inseln zu sehen sind (siehe Abbildung 3.5 a). Dieser Probenotyp wurde zur Beantwortung der Frage nach der Quantität von KPFM benutzt. Im Kelvin-Bild 3.5 b), also in der gleichzeitig mit der Topographie aufgezeichneten Spannung U_{dc} , sind die mit Salz bedeckten Flächen dunkel zu sehen. Die zweite Monolage ist nicht erkennbar, woraus sich schließen lässt, dass der Grenzflächendipol bereits mit der ersten ML voll ausgebildet ist. Dies deckt sich mit Aussagen aus anderen Publikationen [53, 54].

Um den Unterschied der Austrittsarbeiten von Au(111) und KCl-bedecktem Au(111) präziser zu ermitteln, berechnet man das Histogramm (Abb. 3.5 c) aus dem Kelvin-Bild. Die Häufung der Messwerte für pures und salzbedecktes Gold lässt im Histogramm zwei Maxima entstehen, die durch das Rauschen verbreitert erscheinen. Zur Ermittlung der Abszissen-Lage der Maxima werden zwei Gauss-förmige Kurven angeschmiegt. Man findet, dass diese $\Delta U_{cpd} = 909$ mV voneinander entfernt sind.

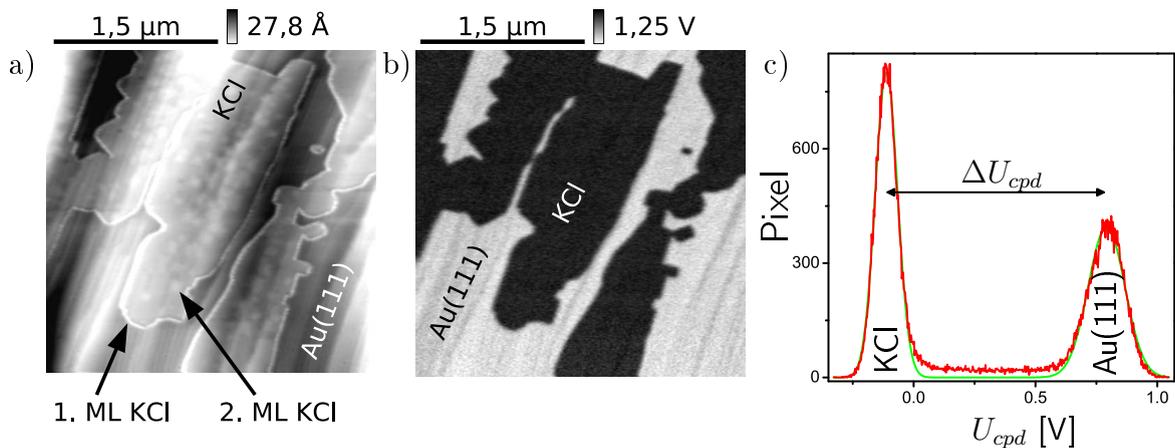


Abbildung 3.5: Etwa eine halbe Monolage KCl auf Au(111) aufgedampft. Die Topographie a) zeigt monoatomare Goldstufen, auf denen eine erste geschlossene Monolage KCl große Inseln gebildet hat. Stellenweise ist die zweite Monolage KCl in Form von kleinen, rechteckigen Inseln auf der ersten Monolage zu erkennen. Das gleichzeitig mit FM-KPFM aufgezeichnete Kelvin-Bild b) zeigt keine Änderung der Kontaktpotentialdifferenz für KCl der zweiten Monolage. c) zeigt das Histogramm von b), die beiden Maxima wurden mit zwei Gauss-Kurven angeschmiegt. Die Scheitelpunkte sind $\Delta U_{cpd} = 909$ mV voneinander entfernt.

$f_0 = 68,2$ kHz, $\Delta f = -38$ Hz, $A_0 = 2,4$ nm, $U_{mod} = 1,0$ V_{eff}, b) Grauskalierung -0,32 V bis +0,93 V

3.7 Verschiedene Spitzen und Federbalken

Der ΔU_{cpd} -Fehler des Anschmiegens ist kleiner als 1 mV, aber unterschiedliche Spitzen mit und ohne Beschichtung ergaben Werte, die um einige zehn Millivolt differierten. Um den Einfluss der Spitze auf die gemessene CPD zu untersuchen, wurde das Experiment mit insgesamt drei verschiedenen Messspitzen-Typen durchgeführt. Neben einer „Force Modulation“-Spitze ($k = 1,7 \text{ N/m}$, $f_0 = 69 \text{ kHz}$, Typ PPP-FMR) kamen auch zwei unterschiedliche „Non-Contact“-Spitzen ($k = 24,1 \text{ N/m}$, $f_0 = 151 \text{ kHz}$, Typ PPP-NCL) der Firma Nanoworld AG [5] zum Einsatz. Weder k noch f_0 hatten Auswirkungen auf das Messergebnis von FM-KPFM.

Weiterhin wurde der Einfluss der Spitzenbeschichtung untersucht. Neben einer mit Pt/Ir beschichteten Spitze (Typ PPP-NCLPt) und einer hoch n-dotierten Spitze mit natürlich gewachsenem Oxid (Typ PPP-NCL) wurde auch eine Spitze vom Typ PPP-NCL benutzt, deren Oxidschicht *in situ* durch Ar^+ -Beschuss entfernt worden war. Die gemessenen Werte betragen 909 mV, 949 mV und 917 mV. Die beiden Messwerte der Spitzen mit leitfähiger Oberfläche unterscheiden sich um weniger als 1%, ein Hinweis auf die Quantität von FM-KPFM.

Die oxidierte Spitze ergab ein um 8% erhöhtes ΔU_{cpd} gegenüber den beiden anderen Spitzen. Es ist davon auszugehen, dass die isolierende Außenhaut mit einer nicht trivial ansetzbaren Austrittsarbeit diese Abweichung verursacht.

Von Jacobs et al. [55] wurde festgestellt, dass eine beschädigte Pt/Ir-Beschichtung zu instabilen KPFM-Werten führt. Um die Unversehrtheit der metallisierten Spitze zu überprüfen, wurde nach obigem Experiment eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (REM) angefertigt, zu sehen in Abbildung 3.9 c). Sie zeigt keine veränderte Spitzengeometrie. Der Spitzenradius wurde mit 17 nm bestimmt, was bestens mit den Spezifikationen des Herstellers übereinstimmt. Es wurde in den nachfolgend beschriebenen Experimenten große Sorgfalt darauf verwendet, die Metallisierung der Spitzen nicht zu beeinträchtigen.

3.8 UPS - Messungen

Um die mit KPFM erhaltene Änderung der Austrittsarbeit mit quantitativen Werten zu vergleichen, wurden die UPS-Spektren von blankem Au(111) und von mit einer geschlossenen ML KCl bedecktem Au(111) aufgezeichnet, wie in Abbildung 3.6 zu sehen.

Die Bindungsenergien beziehen sich auf die Fermi-Kante des blanken Au(111), die in größerer Skalierung am rechten Diagrammende dargestellt ist. In der Kurve für das KCl-bedeckte Au(111) ist die Valenzband-Struktur nicht mehr erkennbar,

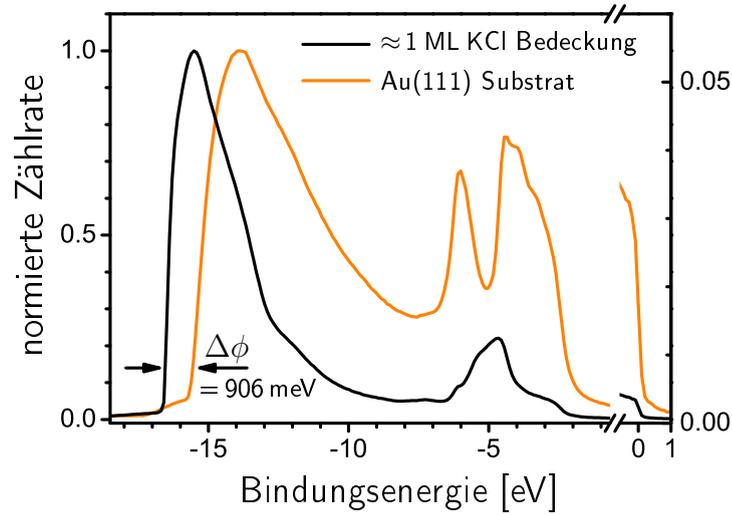


Abbildung 3.6: UPS-Spektrum von blankem Au(111) (orange) und Au(111), das mit einer geschlossenen Lage KCl bedeckt ist (schwarz). Das Einsetzen der inelastisch gestreuten Elektronen ist abhängig von der Austrittsarbeit der Probe. Für KCl auf Au(111) zeigt sich eine Änderung der Austrittsarbeit von $\Delta\phi = 906$ meV.

die Fermi-Kante ändert aber nicht ihre Position. Die Austrittsarbeit lässt sich anhand des niederenergetischen Endes des inelastischen Untergrundes am linken Diagrammrand ermitteln. Die ML Salz verringert die Austrittsarbeit von Au(111) um $\Delta\phi = 906$ meV. Dieser Wert passt sehr gut zu den mit FM-KPFM ermittelten Werten um 910 meV, vom erhaltenen Wert für die Oxidspitze einmal abgesehen.

Die Frage „Ist (FM-)KPFM quantitativ?“ kann also mit „Ja“ beantwortet werden. Darüber hinaus interessiert aber auch der Zusammenhang zwischen lateral erzielbarer Auflösung und dafür benötigter Spitzengeometrie. Da sich eine ausschließlich experimentelle Klärung schwierig gestaltet, wurden verschiedene Spitzen- und Probengeometrien im Rechner simuliert. Die dazu verwendete Technik wird im nachfolgenden Kapitel 3.9 erklärt.

3.9 Numerische Modellierung

Es gibt einige Veröffentlichungen [56–58], in denen die elektrostatische Wechselwirkung von Spitze und Probe berechnet wurde, jedoch meistens nur die elektrostatische Kraft F_{el} . Für FM-KPFM ist jedoch der Kraftgradient entscheidend, darüber gibt es aber nur eine theoretische Arbeit von Colchero et al. [59]. Darin wurde ein räumlich homogenes Oberflächenpotential der Probe angenommen, für verschiedene Spitzen $\partial F_{el}/\partial z$ berechnet und daraus eine Abschätzung zum lateralen Auflösungsvermögen getroffen. Allerdings wurde nicht das Spitzenpotential berechnet, bei der die elektrostatische Wechselwirkung minimiert ist.

Um die Beantwortung der Frage nach der Quantität von KPFM auch von theoretischer Seite anzugehen, wurden numerische Simulationen durchgeführt. Modelliert wurde eine Spitze, die von einem Kegelstumpf mit dem halben Öffnungswinkel α in eine Kugelkappe mit dem Radius R übergeht. Diese wurde einer kreisförmigen „Probe“ mit dem Durchmesser D gegenübergestellt. Der Berechnungsraum wurde nach oben hin durch eine Kreisfläche mit dem gleichen Durchmesser D abgeschlossen und simulierte den Federbalken, der zusammen mit der Spitze auf ein gemeinsames Potential gelegt wurde.

Zur Berechnung der erzielbaren lateralen Auflösung mit KPFM wurde ein 3D-Modell mit $D = 20 \mu\text{m}$ benutzt. Die Probenfläche wurde in zwei Hälften mit den entgegengesetzten Potentialen -500 mV und $+500 \text{ mV}$ geteilt, wie es in Abbildung 3.7 skizziert ist. Für große Abstände der Spitze zur Grenzlinie wurde ein weicher Potentialübergang angenommen, dies reduzierte die Rechenzeit drastisch.

Für eine angenommene Position (x, z) der Spitze in der $y=0$ -Ebene und angenommenem Spitzenpotential U_{dc} wurde nun für den zylindrischen Raum mit der Höhe $z+10 \mu\text{m}$ die elektrische Feldverteilung $\vec{E}(\vec{r}, x, z, U_{dc})$ berechnet. Der Feldverlauf ist exemplarisch in Abbildung 3.8 a) gezeigt. Daraus wurde die Energie des elektrischen Feldes $W(x, z, U_{dc})$ durch Integration von $|\vec{E}(\vec{r}, x, z, U_{dc})|^2$ errechnet, die z -Komponente der elektrostatischen Kraft $F_0(x, z, U_{dc})$ durch $\partial W(x, z, U_{dc})/\partial z$ und ihr Kraftgradient durch erneutes Differenzieren erhalten.

Um nun die elektrostatische Kraft beziehungsweise ihren Gradienten zu minimieren, wie es KPFM fordert, wurde das an die Spitze angelegte Potential U_{dc} variiert. Die erhaltenen Werte liegen auf einer Parabel, deren Minimum numerisch ermittelt wurde. Abbildung 3.8 b) zeigt die beiden erhaltenen Parabeln und die Lage der Scheitelpunkte. Dies alles wurde für einen Satz von (x, z) -Koordinaten wiederholt.

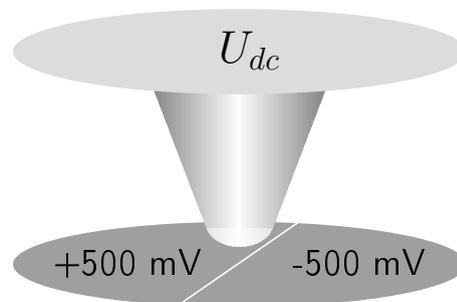


Abbildung 3.7: Modell von Spitze und Probe, das zur Berechnung der lateralen KPFM-Auflösung benutzt wurde. Die Probe wurde durch einen zweigeteilten Kreis mit gegensätzlichen Potentialen dargestellt. Die Spitze bestand aus einem Kegelstumpf und einer Kugelkappe. Der Federbalken wurde durch eine Kreisfläche simuliert. Spitze und Federbalken hatten das angenommene Potential U_{dc} .

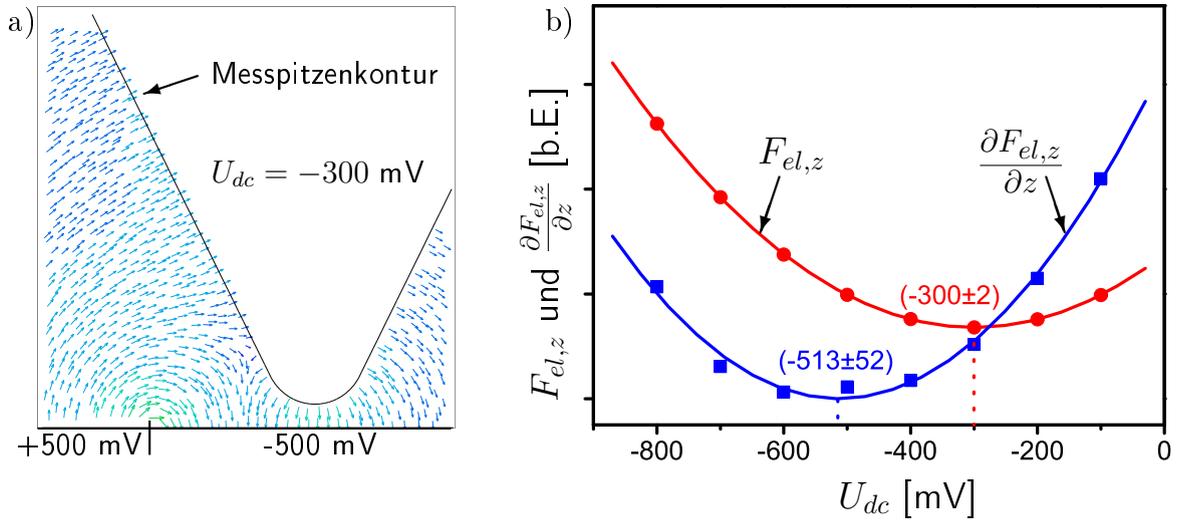


Abbildung 3.8: a) elektrische Feldlinien in der $y = 0$ -Ebene mit Potentialstufe der Probe von $+500$ mV auf -500 mV bei einem Spitzenpotential von -300 mV. b) Die Variation von U_{dc} an diesem Ort ergibt Punkte für $F_{el,z}$ (rot) und $\frac{\partial F_{el,z}}{\partial z}$ (blau), die auf zwei Parabeln liegen. Für diese Spitzenposition (x,z) entspricht die Lage der Scheitelpunkte der für AM-KPFM beziehungsweise FM-KPFM geltenden minimierten elektrostatischen Wechselwirkung.

3.10 Laterale und quantitative Auflösung von AM- und FM-KPFM

Für einen direkten Vergleich der aus der numerischen Simulation erhaltenen AM- und FM-KPFM-Werte mit experimentell ermittelten Werten wurde die Kante einer KCl-Insel abgebildet. Das aufgezeichnete Kelvin-Signal ist in Abbildung 3.9 a) zu sehen. Die obere Bildhälfte (blauer Pfeil) wurde mit FM-KPFM, die untere Hälfte (roter Pfeil) mit AM-KPFM gemessen. Die Grauskalierung beider Bildhälften ist identisch. AM-KPFM besitzt ein geringeres laterales Auflösungsvermögen, die Inselkante wird verschwommen abgebildet. Außerdem ist der Kontrast im Vergleich zu FM-KPFM geringer.

Zwei Linien wurden herausgegriffen und sind im Diagramm 3.9 b) dargestellt. Signifikant ist, dass der Anstieg beim Potentialwechsel von FM-KPFM deutlich steiler detektiert wird und bei größer werdender Entfernung von der Inselkante ein konstantes U_{cpd} gemessen wird. Die mit UPS gemessene Änderung der Austrittsarbeit von 906 mV für KCl auf Au(111) wird von FM-KPFM korrekt wiedergegeben.

Zusätzlich wurden im gleichen Diagramm die Ergebnisse der 3D-Simulation eingetragen (Dreiecke). Der Spitzenradius wurde mit 15 nm angenommen bei einer Schwingungsamplitude von 5 nm und dem minimalen Abstand $z = 3$ nm. Sowohl die ermittelte elektrostatische Kraft als auch ihr Gradient wurden über eine volle Schwingungsperiode gemittelt.

Der simulierte Potentialwechsel der Probe fand auf 2 nm Länge statt. Die Stufenhöhe wurde dem mit UPS ermittelten Wert von $\Delta\phi = 906$ meV angepasst. So sind die Potentiale als -450 mV (links) und $+450$ mV (rechts) angenommen. FM-KPFM ermittelt bereits bei 25 nm Abstand zur Stufe das volle Potential.

Im Gegensatz dazu ist sowohl das gemessene als auch das simulierte AM-KPFM-Signal selbst bei 400 nm seitlichem Abstand immer noch im Steigen begriffen und hat noch kein Plateau erreicht. Hinzu kommt, dass das mit UPS festgestellte ΔU_{cpd} bei weitem nicht erreicht wird, es wird zu wenig Signaländerung aufgezeichnet.

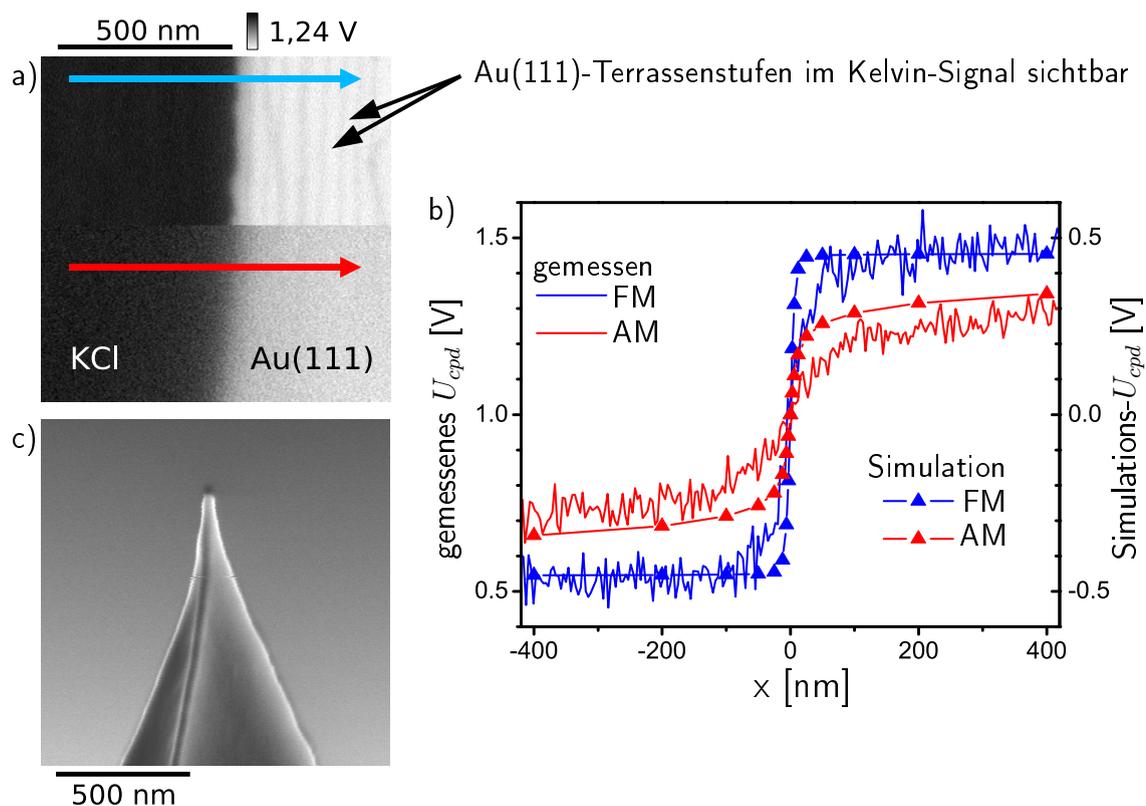


Abbildung 3.9: a) Kelvin-Bild eines KCl-Inselrandes, mit FM-KPFM (obere Hälfte, blau) und AM-KPFM (untere Hälfte, rot) gemessen. Im oberen, rechten Bildquadranten ist die lokal geringfügig veränderte Austrittsarbeit der parallel zur Bildkante verlaufenden Gold-Terrassenstufen als senkrechte Linien erkennbar. Sowohl die schlechtere laterale Auflösung von AM-KPFM als auch der geringere Kontrast sind augenscheinlich. b) Die Darstellung von zwei (durchgezogenen) Linien aus a) zeigen deutlich die bereits festgestellten schlechteren Abbildungseigenschaften von AM-KPFM. Dies wird bekräftigt durch die Simulationsergebnisse (Dreiecke) für die Probenpotentiale -450 mV und $+450$ mV bei einem angenommenen Spitzenradius von 15 nm. Das von der Messspitze nach der Messung aufgezeichnete REM-Bild zeigt die intakte Pt/Ir-Beschichtung, der Spitzenradius wurde zu 17 nm bestimmt.

$$f_0 = 171,5 \text{ kHz}, \Delta f = -80 \text{ Hz}, A_0 = 1,4 \text{ nm}, U_{mod} = 1,0 \text{ V}_{eff}$$

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass FM-KPFM quantitative Ergebnisse liefert, die AM-Methode dagegen eine viel geringere laterale Auflösung bietet und wohl nur für große Bereiche mit gleichbleibendem Potential annähernd quantitative Werte zu erwarten sind. FM-KPFM liefert eine viel höhere laterale Auflösung und besitzt somit das Potential, kleinere Strukturen quantitativ aufzulösen, was in Kapitel 3.14 weiterführend erörtert wird.

3.11 Einfluss des Spitze-Proben-Abstandes

Speziell für AM-KPFM wurde ein sich ändernder Kontrast im Signal festgestellt, wenn der Sollwert der Federbalken-Resonanzfrequenz f_0 und damit der (mittlere) Abstand der Spitze von der Oberfläche verändert wurde. Bei rauen Oberflächen kann dies zu Bildartefakten führen, die natürlich nicht erwünscht sind. Deshalb wurde eine KCl-Inselkante auf dem Substrat Au(111) in der x - z -Ebene mit AM- und FM-KPFM aufgezeichnet (siehe Abbildung 3.10 a).

Um aussagekräftige Werte des gemessenen Kontrastes zu errechnen, wurde zeilenweise das rechte Drittel des jeweiligen Bildes vom linken Drittel subtrahiert und die Differenz mit UPS-Werten normiert. Der dazwischen liegende Übergangsbereich wurde ausgelassen. Der abstandsabhängige Kontrast ist in Abb. 3.10 b) dargestellt

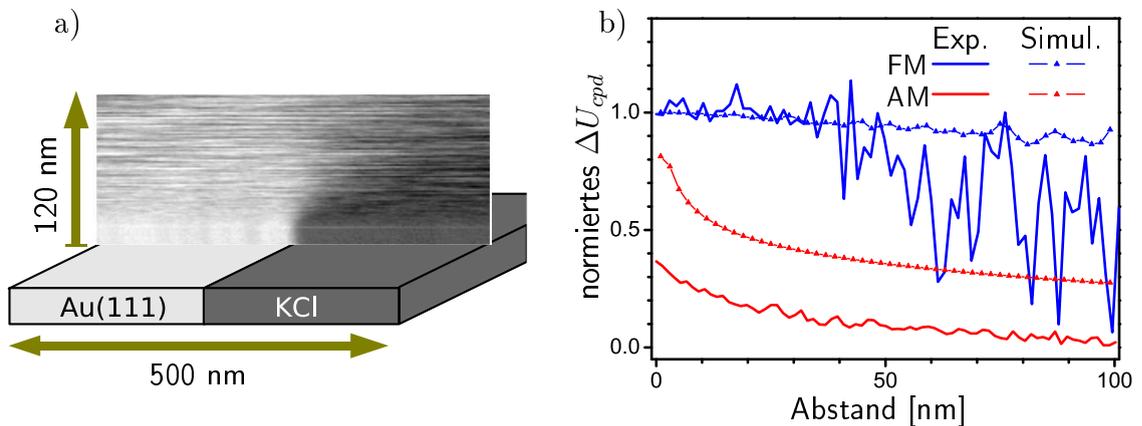


Abbildung 3.10: KPFM-Signal während der Abbildung der x - z -Ebene über eine KCl-Inselkante auf Au(111) hinweg. In a) ist das FM-KPFM-Bild dargestellt, es wurde beim Annähern der Spitze an die Probenoberfläche aufgezeichnet. Zur Errechnung des abstandsabhängigen Kontrastes wurde zeilenweise das rechte Drittel des Bildes vom linken Drittel abgezogen und mit den UPS-Werten normiert. b) FM-KPFM zeichnet bis zu einem Abstand von etwa 30 nm das volle ΔU_{cpd} auf. Bei noch größeren Abständen wird der Regelkreis instabil. Für AM-KPFM zeigt sich eine starke Abstandsabhängigkeit, jedoch ohne dass je der volle Kontrast erreicht wird. Die Ergebnisse der Simulation decken sich mit den experimentell gefundenen Verläufen.

$f_0 = 171,5$ kHz, $A_0 = 1,4$ nm, $U_{mod} = 1,0$ V_{eff}, z -Geschwindigkeit = 0,4 nm/Sekunde

und zeigt, dass FM-KPFM bis zu einem Abstand von etwa 30 nm von der Oberfläche das volle ΔU_{cpd} misst. Bei größeren Entfernungen wird die Detektion der Lage des Scheitelpunkts der $\Delta f_0(U_{dc})$ -Parabel wegen der geringen Krümmung schwierig, das Signal verrauscht und der analoge Regler driftet weg.

Der AM-KPFM-Kontrast hingegen zeigt eine starke Abstandsabhängigkeit und steigt beim Annähern an die Oberfläche an. Da bei der z-Position 0 nm bereits die Dämpfung stark eingesetzt hatte, wurde auf ein weiteres Annähern verzichtet, um die Spitze nicht zu zerstören. Der volle Kontrast wurde selbst bei solch geringen Abständen mit AM-KPFM nicht gemessen.

Auch dieses Experiment wurde im Rechner simuliert, wobei eine kreisförmige Insel von 500 nm Radius im Zentrum der Probe auf ein Potential von +1 V gelegt wurde, während der umgebende Bereich auf 0 V lag. Da das gesamte Modell von Spitze und Probe rotationssymmetrisch war, reichte zur vollständigen Beschreibung die Berechnung des radialen Profils aus. Dadurch konnte der betrachtete Durchmesser gegenüber dem 3D-Modell auf $D = 30 \mu\text{m}$ erweitert werden.

Die Form der theoretischen AM-Kurve spiegelt die der experimentellen Kurve wider, ist jedoch etwas verschoben. Dies könnte am analogen Kelvin-Regler liegen, da kleine Offset-Spannungen bei großen Spitzenabständen zu großen Fehlern führen. Eine weitere Erklärung wäre die Geometrie der kreisförmig simulierten Insel, die zum geraden Kantenverlauf des Experiments nicht sonderlich gut passt. Die theoretische FM-Kurve hingegen zeigt für Entfernungen von weniger als 30 nm eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment.

3.12 Einfluss der Schwingungsamplitude

Mit dem mittleren Abstand der Spitze von der Probe eng verknüpft ist die Schwingungsamplitude der Spitze. Für FM-KPFM wurde das vom Regelkreis ermittelte ΔU_{cpd} in Abhängigkeit von der Amplitude der Spitzenoszillation aufgezeichnet. Für kleine Amplituden im Bereich von wenigen Nanometern wurde das volle ΔU_{cpd} detektiert, bei 14 nm war eine Reduktion des Wertes messbar, bei $\hat{A} = 24$ nm (entspricht 48 nm Scheitel-Scheitel-Amplitude) wurden noch 97% des Anfangswertes ermittelt.

Diese Abhängigkeit kann mit der gleichen Abstandsabhängigkeit wie im Kapitel zuvor erklärt werden: Bei Scheitel-Scheitel-Amplituden von mehr als 30 nm befindet sich die Spitze zeitweise in Entfernungsbereichen von der Probenoberfläche, in denen das korrekte ΔU_{cpd} nicht mehr ermittelt werden kann. Ich möchte festhalten, dass alle anderen in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse mit Schwingungsamplituden unter 10 nm gemessen wurden.

3.13 Einfluss der Modulationsspannung

Wie bereits im Kapitel 3.3 erwähnt, ist bei der Untersuchung von Halbleiter-Proben eine Potentialdifferenz zwischen Spitze und Probe unerwünscht, da sie eine künstliche Bandverbiegung erzeugen würde. Mit dem Kelvin-Regler wird zwar das statische elektrische Feld minimiert, die angelegte Modulationsspannung ist jedoch immer noch präsent.

Bei Halbleiter-Proben mit ungepinntem Fermi-Niveau kann es vorkommen, dass während der positiven Halbwelle der Modulationsspannung die Oberfläche mit einer anderen Geschwindigkeit *geladen* als sie während der negativen Halbwelle *entladen* wird [48]. Dieser asymmetrische Prozess führt zur (lokalen) Ansammlung von Ladungen an der Oberfläche, so dass das gemessene Potential durch die Messung selbst verursacht wird. Sommerhalter et al. [42] nutzten deshalb bei (AM-)KPFM die mechanische Güte der ersten Oberschwingung des Federbalkens, um bei gleichbleibender Signalqualität die Modulationsspannung reduzieren zu können.

Zur Bestimmung der für FM-KPFM benötigten minimalen Modulationsspannung wurde wiederholt in x -Richtung der Verlauf von U_{cpd} über eine KCl-Inselkante hinweg aufgezeichnet und derweil langsam die angelegte Modulationsspannung reduziert. Das erhaltene $U_{cpd}(x, U_{mod})$ -Signal ist in Abbildung 3.11 a) dargestellt, die senkrechte Achse entspricht der langsam reduzierten Modulationsspannung. Für die

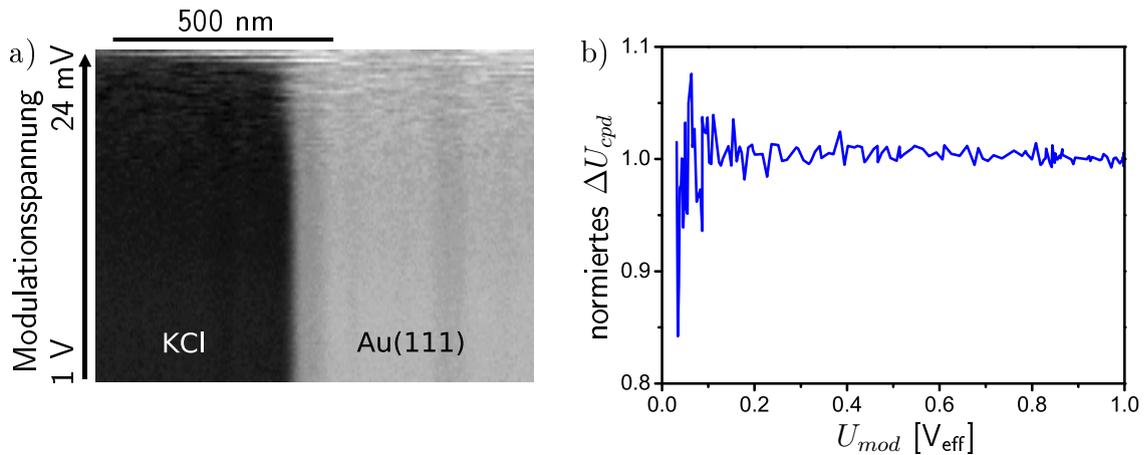


Abbildung 3.11: KPFM-Bild über eine KCl-Inselkante hinweg. In a) ist das FM-KPFM-Signal zu sehen, das während der langsamen Reduktion der Modulationsspannung aufgezeichnet wurde. Die Entwicklung von U_{cpd} ist in der senkrechten Bildrichtung zu sehen. Wie in Abb. 3.10 wurde auch hier der Kontrast b) durch Subtraktion der beiden äußeren Drittel des Bildes und anschließender Normierung errechnet.

$f_0 = 60,7$ kHz, $\Delta f = -36$ Hz, $A_0 = 3,4$ nm, $U_{mod} = 1,0$ V_{eff}

graphische Darstellung 3.11 b) des Kontrastes ΔU_{cpd} in Abhängigkeit von U_{mod} wurde wie in Bild 3.10 die beiden äußeren Drittel voneinander abgezogen und normiert.

Mit abnehmender Modulationsspannung nimmt das Signalrauschen zu, unterhalb von $100 \text{ mV}_{\text{eff}}$ wird der Kelvin-Regelkreis instabil. Dieses Verhalten liegt daran, dass immer kleinere Bereiche um den Scheitelpunkt der $\Delta f(U)$ -Parabel abgefahren werden, bis schließlich ein Ermitteln der Scheitelpunktlage nicht mehr möglich ist. Verringert man den Abstand zwischen Probe und Spitze, so wird die $\Delta f(U)$ -Parabel steiler, die Frequenzmodulationstiefe nimmt bei gleicher Modulationsspannung zu, die für einen stabilen Kelvin-Regelkreis benötigte minimale U_{mod} -Spannung ist dann kleiner als 100 mV .

Damit ist es mit FM-KPFM möglich, das Oberflächenpotential mit ausreichend kleinen Modulationsamplituden abzubilden, wie es für halbleitende Proben erforderlich ist [42, 48, 49]. Die Benutzung von AM-KPFM auf der ersten Oberschwingung des Federbalkens und die damit bereits in Kapitel 3.3 erläuterten Nachteile können also vermieden werden.

3.14 KPFM und kleine Strukturen

Nun möchte ich die Frage klären, wie klein potentialbehaftete Objekte sein dürfen, um sie noch quantitativ mit KPFM erfassen zu können.

Das in Kapitel 3.11 eingeführte Computermodell lieferte Ergebnisse, die sehr gut mit den experimentell ermittelten Werten übereinstimmen. Das Modell ist also zur Simulation von Messergebnissen geeignet, die nur mit größeren Problemen gemessen werden könnten. Zu diesem Zweck wurde das Computermodell erweitert. Es wurde der Radius der kreisförmigen Insel von 80 nm bis 1 nm variiert bei einem Inselpotential von 1 V , umgeben von 0 V . Außerdem wurden drei Spitzenradien $R = 1 \text{ nm}$, 5 nm und 15 nm angenommen und das vom Kelvin-Regelkreis detektierte U_{cpd} sowohl für die AM- als auch für die FM-KPFM-Methode errechnet.

Die roten Kurven in Abbildung 3.12 zeigen die entsprechend AM-KPFM ermittelten Werte von U_{cpd} . Für scharfe Spitzen sind sie viel zu niedrig, selbst für große Inselgrößen. Das stimmt sehr gut mit den Ergebnissen von Jacobs et al. [56] überein. Sie fanden heraus, dass AM-KPFM bei langen Spitzen mit kleinem Kegel-Öffnungswinkel α und stumpfem oder besser noch plattem Ende am besten arbeitet. Für solche „Spitzen“ dominiert die elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem vorderen Ende und der Oberfläche. Für scharfe Spitzen hingegen überwiegt die elektrostatische Kraft auf den Kegelstumpf. Das detektierte Potential nimmt für Inselradien, die kleiner als der Spitzenradius sind, stark ab.

Die blaue Kurvenschar zeigt, dass FM-KPFM das volle Potential von 1 V ermittelt, solange die Insel größer als die Spitze bleibt. Erst für Inselradien, die kleiner

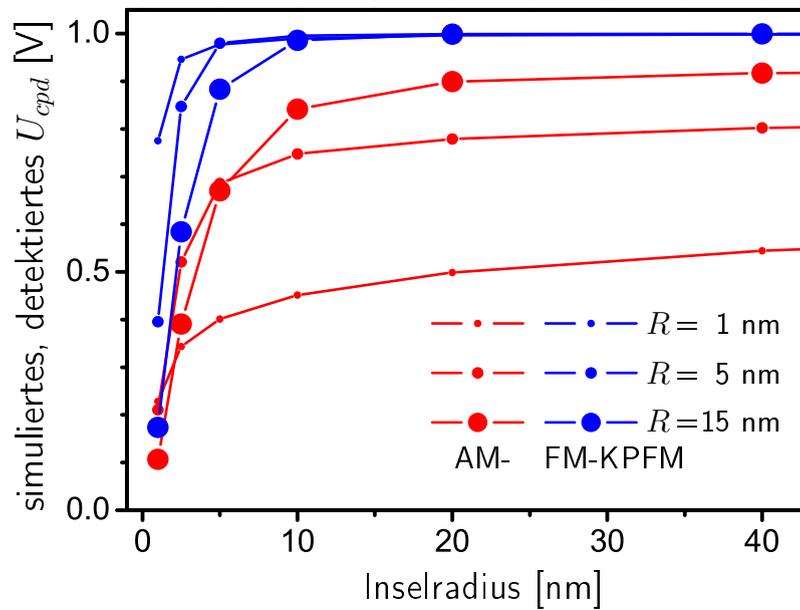


Abbildung 3.12: Simuliertes U_{cpd} , das nach der AM- (rot) und FM-Methode (blau) für eine kreisförmige Insel mit variablem Radius und drei Spitzen mit unterschiedlichen Radien R vom Kelvin-Regelkreis detektiert werden würde.

als der Spitzendurchmesser sind, spielt das umgebende 0-V-Potential eine größere Rolle, U_{cpd} der Simulation nimmt ab. FM-KPFM misst mit scharfen Spitzen das korrekte Potential selbst bei kleinen Objekten, die laterale Auflösung ist groß.

Die derzeit schärfsten kommerziell erhältlichen Spitzen werden von der Firma Nanoworld AG [5] unter dem Namen „Super Sharp Silicon“ (SSS) hergestellt, indem auf eine normale Spitze eine Siliziumnadel aufgewachsen wird, deren Radius am Ende typischerweise 2 nm beträgt. Leider oxidiert diese Nadel an Luft komplett durch und ist für KPFM nicht mehr ausreichend leitfähig. Da Chrom (Cr) auf Oxiden als glatter Film aufgedampft werden kann und bei Schichtdicken von 2 nm einen Flächenwiderstand im Bereich von einigen $10 \text{ k}\Omega/\square$ aufweist [60], wurde Cr zur Beschichtung der oxidierten Nadel ausgewählt.

Dazu wurden SSS-Spitzen in einer Vakuumkammer mit dem Basisdruck $2 \cdot 10^{-7}$ mbar mit 3 nm Cr bedampft. Die Dampfrate von etwa 1 nm/Minute wurde gewählt, um die thermische Belastung der SiO_2 -Nadel durch Kondensationswärme gering zu halten. Gleichzeitig wurde die Spitze gedreht, um eine gleichmäßige Schichtbildung auf allen Spitzenflanken zu erzielen und eine Verbiegung der Spitze beim Abkühlen zu vermeiden, verursacht durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten.

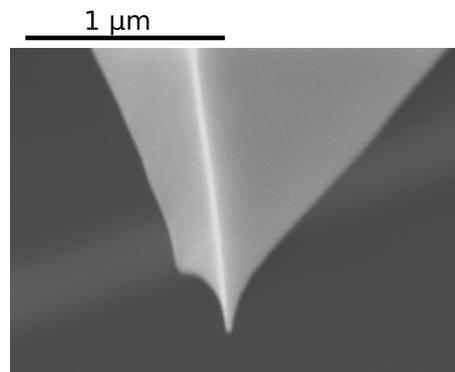


Abbildung 3.13: REM-Bild einer Cr-bedampften Spitze des Typs „Super Sharp Silicon“ der Firma Nanoworld AG.

Bild 3.13 zeigt in elektronenmikroskopischer Aufnahme die glatte Oberfläche einer mit 3 nm Cr bedampften SSS-Spitze. Es sind keine Beschädigungsspuren durch das Beschichten zu erkennen. Leider wurde die Auflösungsgrenze des REM bei dieser Aufnahme bereits erreicht, und der Spitzenradius lässt sich nur zu < 12 nm ermitteln. Zu erwarten wäre allerdings 3 nm Cr-Schichtdicke zusätzlich zu den vom Hersteller angegebenen 2 nm Spitzenradius.

Eine so präparierte Spitze wurde benutzt, um die in Abbildung 3.14 gezeigten Bilder einer C_{60} -Insel auf Au(111) aufzuzeichnen. Einzelne Moleküle in hexagonaler Anordnung sind im Topographiebild a) im oberen Drittel zu erkennen. Darunter wur-

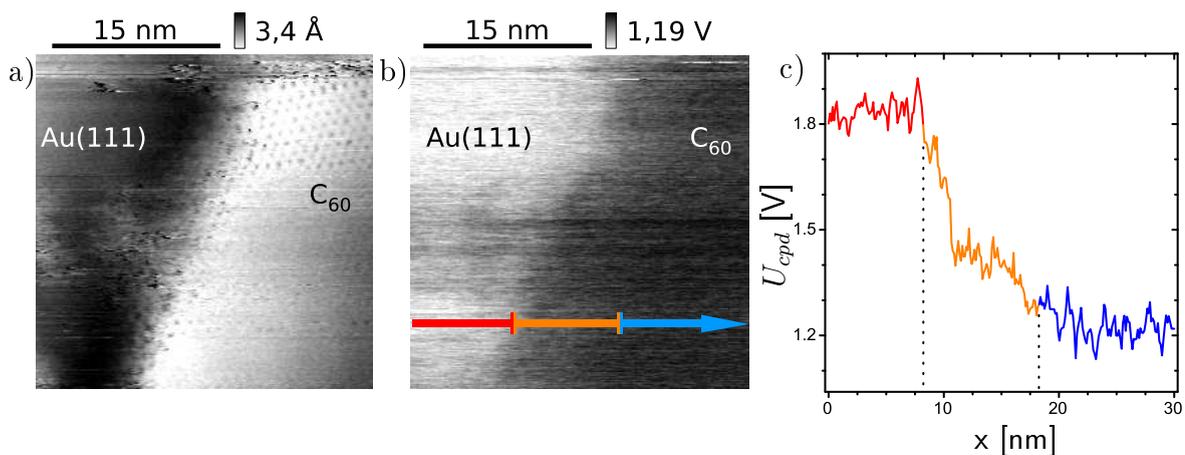


Abbildung 3.14: a) Topographie und b) FM-KPFM-Bild einer C_{60} Inselkante, die auf Au(111) aufgedampft wurde, abgebildet mit einer SSS+3 nm Cr Spitze. Einige der hexagonal angeordneten C_{60} -Moleküle konnten aufgelöst werden. c) zeigt eine herausgegriffene Linie von b). Befindet sich die Spitze über Gold (rot) oder C_{60} (blau), so ist U_{cpd} konstant. Der 90%-10% Übergang (orange) hat eine Breite von etwa 10 nm.

$f_0 = 171,5$ kHz, $\Delta f = -160$ Hz, $A_0 = 2,9$ nm, $U_{mod} = 0,5$ V_{eff}

de die Inselkante unscharf abgebildet, da das Spitzenende während des Abrasterns atomar verändert wurde. Das ist auch am zeilenweise verschobenen Kontaktpotential des Kelvin-Bildes b) erkennbar, was anzeigt, dass die Austrittsarbeit der Spitze nicht konstant blieb. Der Verlauf der farbig eingezeichneten Linie wurde in c) wiedergegeben. Bildet die Spitze Gold oder C_{60} ab, so bleibt die Kontaktpotentialdifferenz konstant. Dazwischen findet auf einer Länge von etwa 10 nm der Übergang zwischen den konstanten Potentialen statt. Damit konnte gezeigt werden, dass mit scharfen Spitzen eine laterale, quantitative Kelvin-Auflösung von etwa gleicher Größe wie der Spitzendurchmesser erhalten werden kann.

Wie bereits im Kapitel 2.4 beschrieben, muss eine reale Messspitze mit einer wenige Atome großen vordersten Struktur beschrieben werden, da ansonsten die hohe laterale Auflösung eines Rasterkraftmikroskops nicht erklärt werden kann. Deshalb wurde das bisher benutzte Spitzenmodell (Abb. 3.15 a) um eine Nanospitze (Abb. 3.15 b) erweitert. Simuliert wurde eine kreisförmige Insel mit dem Radius 2,5 nm und dem Potential 1 V, umgeben von 0 V. Die Ergebnisse der Berechnung sind in Abbildung 3.15 c) dargestellt.

Deutlich wird, dass beide Spitzenmodelle eine so kleine Insel nicht mehr quantitativ auflösen können. Schuld daran ist der große Kugelkappenradius von 15 nm. Betrachtet man die Halbwertsbreite der Kurven, so geben beide Modelle die laterale Ausdehnung der Insel gut wieder. Speziell das erweiterte Spitzenmodell bildet den Potentialsprung an der Inselkante sehr steil ab, die Steigung beträgt etwa 250 mV/nm bei 1 V Potentialstufenhöhe.

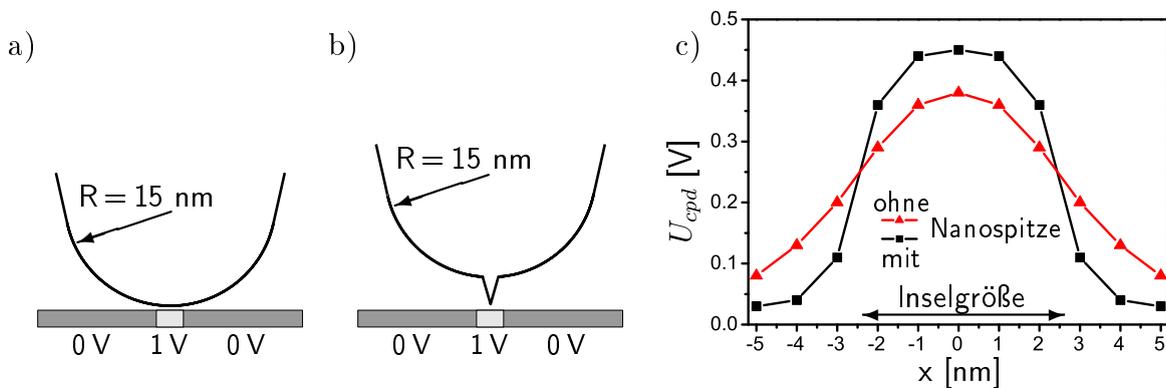


Abbildung 3.15: Simulation des FM-KPFM Kontrastes für eine kreisförmige Insel mit 1 V Potential und 2,5 nm Radius, umgeben von 0 V. Zwei aus Kegelstumpf und Kugelkappe bestehende Spitzenmodelle wurden gerechnet, einmal ohne (a) und einmal mit aufgesetzter Nanospitze (b), 3 nm hoch, an der Basis 2,4 nm breit und mit dem Radius 0,5 nm. Daneben (c) ist das Ergebnis der Simulation für das Modell ohne (rot) und mit (schwarz) Nanospitze zu sehen.

In Verbindung mit der Tatsache, dass halbwegs scharfe Spitzen weitaus kleinere Spitzenradien als die in der Simulation angenommenen 15 nm besitzen, lässt sich schließen, dass mit FM-KPFM durchaus ein molekularer Kontrast zu erwarten ist. Das darf aber nicht darüber hinwegtäuschen, dass die erhaltenen Werte nicht mehr quantitativ sind.

3.15 Oberflächen-Photospannung

KPFM eignet sich nicht nur zur Bestimmung eines sich *lateral* ändernden Oberflächenpotentials. Da es sich um eine Methode handelt, die ständig die elektrostatische Wechselwirkung minimiert, kann damit auch ein sich *zeitlich* änderndes Potential verfolgt werden, verursacht beispielsweise durch eine lichtinduzierte Oberflächen-Photospannung, deren quantitative Ermittlung hier erklärt werden soll.

Eine Methode zur Erfassung dieser Photospannung wäre das Aufzeichnen zweier KPFM-Bilder, einmal mit und einmal ohne Beleuchtung. Die Differenz der Bilder entspricht der Photospannung. Dieser recht direkte Zugang hat aber den Nachteil, dass wegen der lateralen Drift der Probe und der Hysterese der Piezostellelemente die Bilder nicht exakt übereinander gelegt werden können. Auch würde eine nicht konstante Austrittsarbeit der Spitze bei der Berechnung des Differenzbildes zu verfälschten Ergebnissen führen.

Eine Verbesserung wäre, die Lichteinstrahlung beispielsweise nur während der Aufzeichnung des Vorwärts-Bildes einzuschalten, beim Rückführen der Spitze wird das Dunkelbild aufgenommen. Der letztgenannte Nachteil würde durch die zeilenweise Subtraktion eliminiert, das Problem der lateralen Drift bleibt.

Für Proben, die lateral nicht stark unterschiedliche Photospannungen aufweisen, kann durch Modulation der Lichtintensität der Potentialunterschied ohne oben erwähnte Nachteile ermittelt werden. Als Modulationsfrequenz wird ein ganzzahlig Vielfaches der schnellen Rasterfrequenz gewählt. Dadurch ergeben sich im aufgezeichneten KPFM-Bild in der langsamen Rasterrichtung Streifen, die dem Oberflächenpotential unter Beleuchtung und im Dunkeln entsprechen. Durch zeilenweises Mitteln des Kelvin-Bildes lässt sich das Rauschen stark reduzieren und so die Genauigkeit der ermittelten Photospannung steigern.

Allerdings stellt das Ein- und Ausschalten der Belichtung eine nicht unerhebliche thermische Beeinflussung des Systems dar. Vor allem die Temperatur der Spitze mit ihrer geringen Masse und Wärmekapazität wird von der Intensitätsmodulation mit Frequenzen im Herz-Bereich stark beeinflusst. Dementsprechend kräftig sind die

Störungen im Topographie-Bild, die durch Expansion und Kontraktion der Spitze verursacht werden.

Durch Erhöhen der Modulationsfrequenz lässt sich die Temperaturschwankung der Spitze deutlich reduzieren, und dementsprechend verbessert sich das Topographiebild. Die Bandbreite des Kelvin-Reglers ist jedoch begrenzt (siehe Kap. 3.5), so dass für höhere Modulationsfrequenzen zu wenig Photospannung detektiert wird.

Aus diesem Grund muss ein veränderter Messaufbau gewählt werden: Die Modulationsfrequenz wird weit über die Bandbreite des Kelvin-Reglers erhöht, dessen Grenzfrequenz zusätzlich verringert wird. Somit kann der Kelvin-Regler der Modulation nur noch unmerklich folgen und regelt sich auf den Mittelwert der Oberflächenpotentiale im hellen und dunklen Zustand ein.

Nun liegt am Fehler-Eingang des Kelvin-Reglers eine Wechselspannung an, deren Amplitude proportional zur Photospannungsamplitude ist. Durch die Benutzung eines (weiteren) phasenempfindlichen Gleichrichters kann der Betrag dieser Amplitude ermittelt werden, was die Aufzeichnung des Bildes der lokal generierten Photospannung ermöglicht.

Da der erhaltene Betrag der Fehlersignal-Amplitude stark von den eingestellten Empfindlichkeiten der Gleichrichter abhängt, ist eine Kalibrierung notwendig, die durch initiale Ermittlung von $U_{cpd, \text{hell}} - U_{cpd, \text{dunkel}}$ recht einfach bewerkstelligt werden kann.

Bei der schrittweisen Frequenzerhöhung der Intensitätsmodulation wurde festgestellt, dass die vom phasenempfindlichen Gleichrichter ermittelte Amplitude nicht konstant bleibt. Um festzustellen, ob die Ursache im Tiefpassverhalten der gesamten Photospannungs-Detektion liegt, wurde eine Wechselspannung an die Spitze angelegt und so eine Photospannung simuliert.

Unten stehende Tabelle zeigt in der oberen Spalte die Frequenz der an die Spitze angelegten Wechselspannung. Darunter ist der vom phasenempfindlichen Gleichrichter generierte Betrag R_3 der Wechselspannung am Fehlereingang des Kelvin-Reglers mit seiner Schwankungsbreite bei der Zeitkonstante τ_3 aufgelistet. Die Amplitude der an die Spitze angelegten Wechselspannung betrug $200 \text{ mV}_{\text{eff}}$; es ist jedoch ein Zufall, dass R_3 etwa den gleichen Wert aufweist.

Frequenz [Hz]	1	5	10	20	42	98	200
R_3 [mV]	194 ± 5	195 ± 5	196 ± 4	194 ± 5	193 ± 5	187 ± 5	170 ± 6

Diese Werte wurden bei $f_0 = 156,2 \text{ kHz}$, $\Delta f = -84 \text{ Hz}$, $U_{mod} = 1 \text{ V}_{\text{eff}}$, $f_{mod} = 2,5 \text{ kHz}$, $A_0 = 3 \text{ nm}$ und $\tau_3 = 1 \text{ s}$ aufgezeichnet. Es lässt sich also tatsächlich ein leichtes Tiefpassverhalten der Photospannungs-Detektion erkennen, die Grenzfrequenz ist bei

200 Hz noch nicht erreicht. Für die Modulation der Lichtintensität wurde eine maximale Frequenz von 100 Hz benutzt. Die bei dieser Frequenz festgestellte Reduktion von R_3 um etwa 3% muss bei der Kalibrierung berücksichtigt werden.

Neben dem Tiefpassverhalten der Photospannungs-Detektion muss des Weiteren die Frequenzabhängigkeit der generierten Photospannung in den unterschiedlichen Bereichen der Probe berücksichtigt werden. Heterogene Proben mit beispielsweise lokal stark unterschiedlichen Ladungsträger-Beweglichkeiten können bei höheren Modulationsfrequenzen zu verfälschten Photospannungs-Ergebnissen führen.

3.16 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Auswirkungen einer oszillierenden elektrostatischen Kraft auf den (auf seiner Resonanzfrequenz schwingenden) Federbalken dargestellt. Die Kraft führt zu einer oszillierenden Verbiegung des Federbalkens, der Kraft*gradient* verursacht eine Frequenzmodulation der Federbalken-Resonanzfrequenz. Beide Auswirkungen lassen sich nutzen, um über einen Regler die zwischen Spitze und Probe angelegte Gleichspannung U_{dc} auf $U_{dc} = U_{cpd} = (\phi_{\text{Probe}} - \phi_{\text{Spitze}})/e$ nachzustellen. Es kann direkt die Kontaktpotentialdifferenz und damit auch die Differenz der Austrittsarbeiten von Spitze und Probe gemessen werden.

Es wurde ermittelt, dass kraft*gradient*sensitives KPFM gegenüber kraftsensitivem KPFM einige Vorteile besitzt: Es kann eine höhere laterale Auflösung erzielt werden, außerdem werden mit UPS ermittelte quantitative Austrittsarbeitswerte reproduziert. Letztere Detektionstechnik ist in beiden Punkten unterlegen.

Dieser experimentelle Befund deckt sich exakt mit den Ergebnissen einer Computersimulation, in der eine Oberflächen-Potentialstufe mit einem an reale Abmessungen angelehntes Spitzenmodell unter Verwendung beider Detektionstechniken „abgebildet“ wurde.

Der Einfluss unterschiedlicher Messspitzen-Typen wurde untersucht: Weder die Federkonstante, die Abmessungen, noch die Resonanzfrequenz des Federbalkens veränderten das Messergebnis von kraft*gradient*sensitivem KPFM. Auch bei der Verwendung von Spitzen mit verschiedenen leitfähigen Oberflächen wurde kein Unterschied festgestellt: Sowohl metallisierte als auch blank geätzte, hoch n-dotierte Siliziumspitzen erbrachten keine Abweichung. Lediglich Messspitzen mit einer auf der Oberfläche natürlich gewachsenen Oxidschicht zeigten eine Abweichung um mehrere Prozent.

Weitere Einflussgrößen wie die Schwingungsamplitude des Federbalkens, der Spitze-Proben-Abstand oder die Amplitude der Modulationsspannung wurden untersucht: Innerhalb „normaler“ Werte konnte bei kraft*gradient*sensitivem KPFM keine

Veränderung des Messergebnisses festgestellt werden. Die Grenzen dieser Parameter wurden experimentell bestimmt.

Da das ComputermodeLL zu den Experimenten sehr gut passende Werte lieferte, wurde es zur Bestimmung der minimalen Größe eines potentialbehafteten Objekts herangezogen, das noch quantitativ aufgelöst werden kann. Auch hier zeigte sich die kraft*gradient*sensitive Detektionstechnik überlegen: Der Durchmesser der Spitze entspricht etwa der minimalen Objektgröße, die quantitativ abgebildet werden kann. „Scharfe“ Spitzen erzielen die höchste Auflösung.

Ein passendes Experiment bestätigte die Simulation: Mit einer speziell präparierten Spitze, deren Kugelkappendurchmesser etwa 10 nm betrug, wurde eine Potentialstufe auf der Oberfläche mit einer lateralen Auflösung von 10 nm abgebildet.

Die Erweiterung des Simulations-Spitzenmodells um eine Nanospitze ergab, dass durchaus die Möglichkeit eines molekularen KPFM-Kontrastes besteht. Bei solch geringen lateralen Abmessungen dürfen aber keine quantitativen Messergebnisse mehr erwartet werden.

Abschließend wurde die Nutzung von KPFM zum Verfolgen sich zeitlich ändernder Oberflächenpotentiale, verursacht durch eine Photospannung, beschrieben. Durch Modulation der Beleuchtungsintensität mit einem ganzzahlig Vielfachen der schnellen Rasterfrequenz entstehen im Kelvin-Signal Streifen, die dem Potential der Oberfläche mit und ohne Beleuchtung entsprechen. Die generierte (Oberflächen-) Photospannung kann damit direkt ausgemessen werden.

Die Beleuchtungsmodulation verursacht stark die Topographie-Abbildung störende thermische Effekte. Es konnte in diesem Kapitel gezeigt werden, dass durch starkes Erhöhen der Modulationsfrequenz und durch die Verwendung eines (weiteren) phasenempfindlichen Gleichrichters sich ein Bild der lokal generierten Photospannung aufzeichnen lässt.

Teil II

Anwendungen der Kelvin-Sonden- Rasterkraftmikroskopie

Kapitel 4

Austrittsarbeit von C_{60} auf Metallsubstraten

Im vorherigen Kapitel wurde die Kelvin-Sonden-Rasterkraftmikroskopie auf ihre Quantität hin untersucht. In den nun folgenden Kapiteln soll diese Detektionstechnik auf verschiedene Probensysteme angewendet werden.

Dieses Kapitel befasst sich mit der Ermittlung der Austrittsarbeit einer Monolage C_{60} auf verschiedenen Metallsubstraten. Gleichzeitig wird damit noch einmal die Zuverlässigkeit der mit KPFM ermittelten Austrittsarbeiten überprüft, indem die nanoskopisch erhaltenen Werte mit Literaturangaben verglichen werden, die mit makroskopischen Messmethoden ermittelt wurden. Es wird festgestellt, dass eine Monolage C_{60} auf den Metallsubstraten $Cu(100)$, $Ag(111)$ und $Cu(111)$ die Austrittsarbeit der Oberfläche erhöht, auf $Au(111)$ hingegen reduziert eine Monolage C_{60} die Austrittsarbeit. Außerdem wird bestätigt, dass ein linearer Zusammenhang zwischen der Austrittsarbeit des Metallsubstrats und dem Grenzschicht-Dipol besteht, der sich bei der Adsorption von organischen Molekülen ausbildet.

4.1 Einleitung

Das Buckminsterfulleren C_{60} ist bei der Entwicklung von organischen Halbleiterbauelementen von großer Bedeutung. Bereits heute werden beispielsweise Solarzellen, Leuchtdioden oder Feldeffekt-Transistoren aus organischen Halbleitern hergestellt. Im Gegensatz zu den klassischen, anorganischen Halbleitern besitzen sie nur sehr wenige oder gar keine freien Ladungsträger. Deshalb müssen sowohl Elektronen als auch Löcher aus den Elektroden in das aktive Material injiziert werden [61–63], wobei sie die Grenzfläche vom Metall zum organischen Material überwinden müssen.

Um die elektrischen Eigenschaften dieser Grenzschicht zu verbessern, wurden oft ultradünne C_{60} -Filme eingesetzt. Lee [64] fügte zwischen dem Aluminium-Kontakt und der Löcher-Leitschicht einer organischen Leuchtdiode eine Lage C_{60} ein und konnte damit bei einer gleichzeitigen Verbesserung des Wirkungsgrades um den Faktor sechs die minimale Betriebsspannung halbieren. Nonomura et al. [65] stellten durch Einfügen einer dünnen Schicht C_{60} zwischen Goldelektrode und ZnPc eine 19-fache Vergrößerung der Löcher-Stromdichte fest. Feng et al. [66] konnten bestätigen, dass für gut funktionierende organische Halbleiterbauteile eine niedrige Barrierenhöhe bei der Injektion von Ladungsträgern nötig ist. Außerdem zeigten sie, dass ein ohmsches Verhalten des Bauteilwiderstandes notwendig ist, um gute Ergebnisse zu erzielen. Beides bewerkstelligten sie mit einer Zwischenlage C_{60} .

Wegen der geringen oder fehlenden Dichte der freien Ladungsträger und einem dementsprechend hohen elektrischen Widerstand der organischen Halbleitermaterialien kann die Photoelektronen-Spektroskopie nicht benutzt werden, um die Barrierenhöhe des organisch/metallenen Übergangs fehlerfrei zu bestimmen [67–70]. Genauso ungeeignet sind C-V-Messungen. Die Kelvin-Sonden-Messtechnik hingegen wurde bereits erfolgreich angewandt, um die Barriere eines Grenzschichtdipols zu bestimmen [34, 35, 71].

Die Änderung der Austrittsarbeiten von verschiedenen polykristallinen Metallsubstraten durch eine aufgedampfte Schicht C_{60} wurde von Hayashi et al. [72] mit der makroskopischen Kelvin-Sonde gemessen. Mit jener Technik kann nur ein gemittelter Wert der Austrittsarbeit der gesamten Oberfläche gemessen werden. Sind die C_{60} -Filme nicht geschlossen, so führt dies zu verfälschten Ergebnissen. Deshalb wurde in dieser Arbeit die Kelvin-Sonden-Rasterkraftmikroskopie eingesetzt. Damit kann die C_{60} -Bedeckung der Oberfläche lokal aufgelöst und gleichzeitig die Differenz der Austrittsarbeiten zwischen Spitze und Probe aufgezeichnet werden.

4.2 Probenpräparation

Die Probenpräparation und die gezeigten Messungen wurden *in situ* im UHV durchgeführt. Das verwendete C_{60} wurde durch dreifache Vakuumsublimation über einen Temperaturgradienten hinweg gereinigt. Die verwendeten Metall-Einkristalle wurden durch mehrfach wiederholten Ar^+ -Beschuss ($37 \mu A$ Ionenstrom, 1 keV Energie, 15 Minuten) und anschließendes Tempern der Oberfläche (700 K, 15 Minuten) gereinigt.

Nach dem letzten Heizen mit leicht reduzierter Temperatur bei 650 K wurde während des Abkühlens der Kristalle etwa eine halbe Monolage C_{60} aufgedampft, die Rate lag bei ≈ 1 ML/Minute. Die erhöhte Temperatur der Substrate vergrößert die

Oberflächenmobilität der Moleküle, so dass sich großflächige, geschlossene C_{60} -Inseln mit einer Dicke von 1 ML bilden.

4.3 Ergebnisse

In Abbildung 4.1 sind die erhaltenen Topographie- und Kelvin-Signal-Bilder bei einer teilweisen Bedeckung der Metallsubstrate mit C_{60} zu sehen. In der oberen Reihe sind die Topographie-Bilder der Metall-Einkristalle Cu(100) (Abb. 4.1 a), Ag(111) (c), Cu(111) (e) und Au(111) (g) zu sehen. Sie zeigen atomar flache Terrassen, bedampft mit einer halben Monolage C_{60} . Die Bilder der unteren Reihe zeigen die gleichzeitig aufgenommenen U_{dc} -Spannungen des Kelvin-Reglers. Da dieser die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe kompensiert, gilt $U_{dc} = U_{cpd}$ (siehe Kapitel 2.4.2). Die Ausgangsspannung des Kelvin-Reglers liefert damit eine Abbildung der lokalen Kontaktpotentialdifferenz U_{cpd} .

U_{dc} war mit der Probe verbunden, während die Spitze auf Massepotential lag. Der Umstand, dass die C_{60} -Bereiche auf den Substraten Cu(100), Ag(111) und Cu(111)

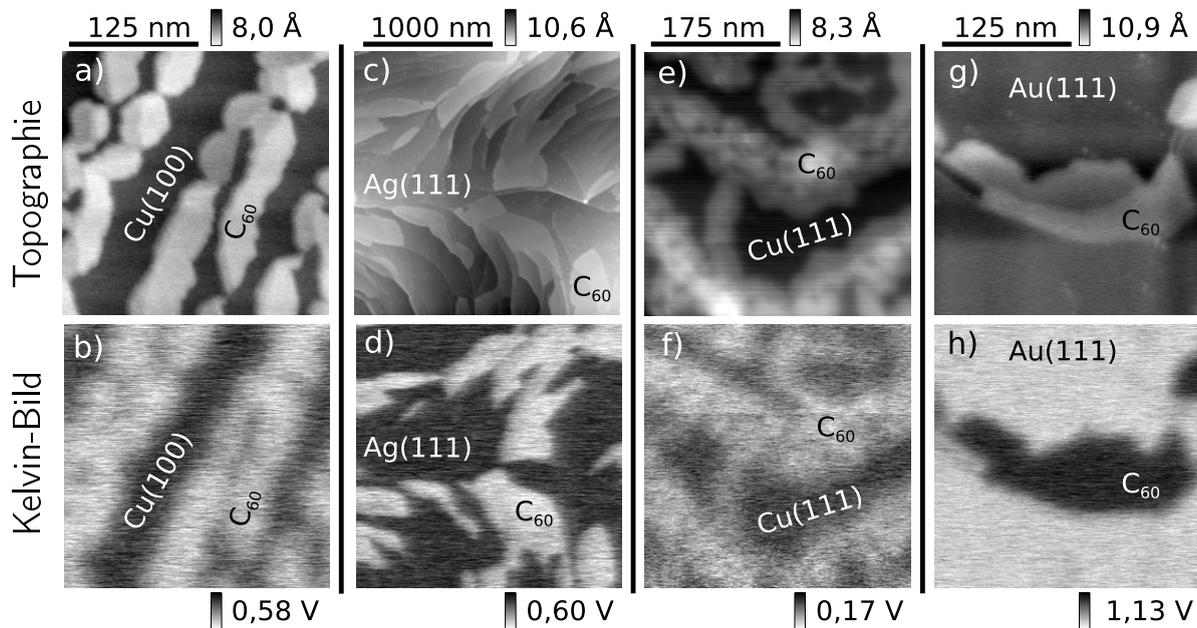


Abbildung 4.1: Topographie (obere Zeile) und Kelvin-Bild (untere Zeile) einer halben Monolage C_{60} auf verschiedenen Metall-Einkristallen. Die Substrate sind: Cu(100) für a) und b), Ag(111) für c) und d), Cu(111) für e) und f) und Au(111) für g) und h). Das Kelvin-Signal der Moleküle auf Ag und Cu zeigt einen invertierten Kontrast im Vergleich zum Signal von C_{60} auf Au.

$U_{mod} = 0,5 \text{ V}_{eff}$; a) $f_0 = 173,9 \text{ kHz}$, $\Delta f = -6 \text{ Hz}$, $A_0 = 1,6 \text{ nm}$; c) $f_0 = 173,9 \text{ kHz}$, $\Delta f = -31 \text{ Hz}$, $A_0 = 1,2 \text{ nm}$; e) $f_0 = 171,6 \text{ kHz}$, $\Delta f = -330 \text{ Hz}$, $A_0 = 7,5 \text{ \AA}$; g) $f_0 = 173,3 \text{ kHz}$, $\Delta f = -35 \text{ Hz}$, $A_0 = 2,6 \text{ nm}$

heller erscheinen als das unbedeckte Substrat, bedeutet, dass im Bereich des C_{60} eine positivere Probenspannung nötig ist, um das Potential an der Oberfläche gegenüber der geerdeten Spitze zu kompensieren. Wegen $U_{dc} = U_{cpd} = \frac{\phi_{Probe} - \phi_{Spitze}}{e}$ (Gleichung 2.12, Seite 26) bedeutet ein positiveres U_{dc} eine im Vergleich zum Metallsubstrat erhöhte Austrittsarbeit. Somit erhöht eine Monolage C_{60} auf Cu(100), Ag(111) und Cu(111) die Austrittsarbeit der Oberfläche, wohingegen sie mit Au(111) als Substrat durch die C_{60} -Schicht verringert wird.

Die erhaltenen Kelvin-Bilder wurden, wie in Kapitel 3.6 beschrieben, jeweils durch Anschmiegern zweier Gauss-förmiger Kurven an das Histogramm ausgewertet. Die Differenz der Austrittsarbeiten $\Delta\phi = \phi_{C_{60}/Metall} - \phi_{Metall}$ entspricht dem Abstand der Scheitelpunkte der angeschmiegnen Kurven auf der Abszisse.

Tabelle 4.1 zeigt die mit KPFM ermittelten $\Delta\phi$ -Werte von C_{60} auf verschiedenen Metall-Einkristallen. Zum Vergleich sind makroskopisch ermittelte Werte für ähnliche Metall/ C_{60} -Systeme aus der Literatur eingetragen, die von Cho et al. [67], Veenstra et al. [68], Tsuei et al. [69], Tzeng et al. [70] und Hayashi et al. [72] veröffentlicht wurden. Cho et al. fanden eine Verringerung von $\Delta\phi$ von 0,65 eV auf 0,50 eV, nachdem sie die Probe geheizt hatten. In der Tabelle ist letzterer Wert zu finden, da für diese Arbeit das C_{60} auf ein warmes Substrat gedampft wurde.

Eine Kalibrierung der Spitzen-Austrittsarbeit bei Messbeginn ist nicht sinnvoll, da sie sich während der Messung ändern kann [55]. Da KPFM ohne kalibrierte Spitze nur Austrittsarbetsdifferenzen ermittelt, wurde in dieser Arbeit darauf geachtet, die

	ϕ_{Metall}	$\Delta\phi$	Quelle
Cu(100)	4.59 eV	+0.47 eV	diese Arbeit
Cu polyc.	-	+0.50 eV	Cho
Ag(111)	4.74 eV	+0.45 eV	diese Arbeit
Ag polyc.	4.30 eV	+0.30 eV	Hayashi
Ag polyc.	4.55 eV	+0.13 eV	Veenstra
Cu(111)	4.94 eV	+0.13 eV	diese Arbeit
Cu polyc.	4.51 eV	+0.25 eV	Hayashi
Cu(111)	4.94 eV	-0.08 eV	Tsuei
Au(111)	5.31 eV	-0.78 eV	diese Arbeit
Au(111)	5.30 eV	-0.60 eV	Tzeng
Au polyc.	5.29 eV	-0.67 eV	Hayashi
Au polyc.	5.34 eV	-0.64 eV	Veenstra

Tabelle 4.1: Tabellarische Übersicht über die gemessenen Austrittsarbets-Änderungen, enthalten sind auch Werte aus der Literatur. Die in dieser Arbeit ermittelten Werte wurden auf Bereichen ermittelt, die von exakt einer Monolage C_{60} bedeckt waren.

Metallsubstrate nur etwa zur Hälfte mit C_{60} zu bedecken, so dass jederzeit das blanke Metallsubstrat als Referenz herangezogen werden kann. Die ϕ_{Metall} -Werte wurden dem „CRC Handbook of Chemistry and Physics“ [73] entnommen.

Alle in Tabelle 4.1 aufgeführten $\Delta\phi$ -Werte sind in Abhängigkeit von der Metallsubstrat-Austrittsarbeit in Abbildung 4.2 dargestellt. Die in der Literatur [67–70, 72] gemessenen Austrittsarbeiten von Au (leere Kreise) variieren kaum, jedoch weichen die Austrittsarbeiten der Ag- (leere Dreiecke) und Cu-Substrate (leere Quadrate) teilweise stark von den von uns benutzten Literaturwerten [73] ab.

Eine Erklärung für die Streuung dieser Werte könnte in der Reaktivität der Metalle liegen: Cu und Ag sind im Vergleich zu Au nicht inert, sie reagieren mit den Restgasen, die selbst im UHV noch vorhanden sind. Beim Vergleich der KPFM-Werte eines frisch präparierten Cu-Substrates mit Werten einer einige Tage alten Oberfläche konnten auch von uns große Variationen festgestellt werden. Möchte man sich quantitativ auf die Austrittsarbeiten der Metalloberflächen beziehen, müssen diese frisch präpariert sein. Dies ist speziell bei der Anwendung von KPFM wichtig, da

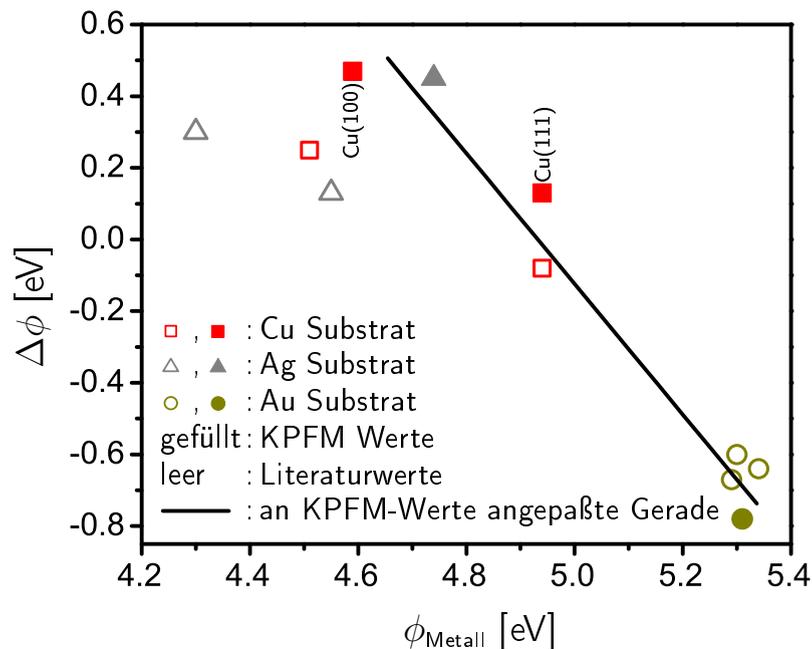


Abbildung 4.2: Änderung der Austrittsarbeit von C_{60} -bedeckten Metalloberflächen, aufgetragen über der Metall-Austrittsarbeit. Die gefüllten Symbole wurden mit KPFM ermittelt, die leeren Zeichen sind Literaturwerte. Die schwarze Gerade, angepasst an die KPFM-Werte, zeigt den linearen Zusammenhang zwischen ϕ_{Metall} und $\Delta\phi$.

die Austrittsarbeit des blanken Metallsubstrats wie oben beschrieben als Referenz genommen wird.

Nebst Verunreinigungen der untersuchten Oberflächen kann die Ursache für die unterschiedlichen Werte von $\Delta\phi$ für die gleichen Metallsubstrate darin liegen, dass nicht alle Literaturwerte auf Einkristallen gemessen wurden, sondern dass auch polykristalline Oberflächen verwendet wurden. Bei diesen Substraten liegen viele kristallographische Orientierungen und damit auch viele (lokal) unterschiedliche Austrittsarbeiten vor. Über diese wird bei der Messung mit einer makroskopischen Technik gemittelt.

Die mit KPFM ermittelten Werte von $\Delta\phi$ stammen von exakt einer Monolage C_{60} . Durch die simultane Erfassung der Topographie lässt sich ausschließen, dass Multilagene oder auch Löcher im C_{60} -Film zu fehlerhaften Ergebnissen führen. Im Gegensatz dazu lässt sich bei der Benutzung von makroskopischen Methoden nicht mit Sicherheit aussagen, dass die $\Delta\phi$ -Werte ausschließlich von mit einer Monolage C_{60} bedeckten Oberflächen stammen, lediglich die gemittelte C_{60} -Schichtdicke ist bekannt.

Die schwarze Gerade in Abbildung 4.2 wurde an die mit KPFM gemessenen Punkte angepasst. Sie bestätigt die Beobachtung aus der Literatur [41, 74], dass ein linearer Zusammenhang zwischen der Austrittsarbeit des Metallsubstrates und dem Grenzschicht-Dipol, der sich bei der Adsorption von organischen Molekülen ausbildet, besteht. Für das Molekül C_{60} kann dies bestätigt werden.

Trotz aller Unterschiede lässt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den makroskopisch und nanoskopisch erhaltenen Ergebnissen festhalten. Dies bestätigt, dass sowohl die makroskopische Kelvin-Sonde als auch (FM-)KPFM quantitative richtige Messergebnisse der Austrittsarbeit liefern [72, 75, 76].

4.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Änderung der Austrittsarbeit untersucht, die bei der Adsorption von einer Monolage C_{60} auf verschiedene Metallsubstrate stattfindet.

Auf den Substraten Cu(100), Ag(111) und Cu(111) wurde durch die Adsorption der Monolage C_{60} die Austrittsarbeit erhöht, auf Au(111) hingegen fand eine Reduktion der Austrittsarbeit statt.

Die Untersuchung der Austrittsarbeiten diente noch einmal zur Überprüfung der Zuverlässigkeit der mit KPFM ermittelten Ergebnisse. Mit makroskopischen Messmethoden ermittelte Austrittsarbeiten aus der Literatur wurden mit Werten einer

nanoskopisch arbeitenden Detektionstechnik KPFM verglichen, eine gute Übereinstimmung wurde festgestellt.

Der lineare Zusammenhang zwischen der Austrittsarbeit des Metallsubstrats und dem sich bei der Adsorption von organischen Molekülen ausbildenden Grenzsicht-Dipol konnte für C_{60} bestätigt werden.

Die in der Literatur angegebenen Werte für die Austrittsarbeit von Au sind beinahe identisch, jedoch variieren die angegebenen Austrittsarbeiten für die Oberflächen von Cu und Ag. Diese Beobachtung konnte mit KPFM bestätigt werden: Cu und Ag können mit den im Ultrahochvakuum vorhandenen Restgasen reagieren, die Oberflächen „altern“. Nur frisch präparierte Oberflächen bieten verlässliche Austrittsarbeiten.

Durch die gleichzeitige Aufzeichnung des Topographie- und Kelvin-Signals bei KPFM können Löcher oder Multilagen des C_{60} -Films erkannt werden, die bei der Anwendung von makroskopischen Messtechniken zu gemittelten, fehlerhaften Ergebnissen führen würden. KPFM gewährleistet die Ermittlung der Austrittsarbeit von exakt einer Monolage C_{60} .

Kapitel 5

Phosphonsäure-terminierte Alkylketten auf polaren und unpolaren Substraten

Die selbst-ordnenden Eigenschaften von phosphonsäureterminierten Alkylketten bei ihrer Abscheidung auf Oberflächen aus der Gasphase und aus einer Lösung werden in diesem Kapitel untersucht. Auf oxidischen Oberflächen reagiert die Phosphonsäure-Gruppe des Moleküls mit dem Substrat. Da bei der Synthese der Moleküle die Alkylkettenlänge variiert werden kann, bildet sich ein molekülinterner Dipol mit variabler Dipollänge. Dieses sollte sich in unterschiedlichen Oberflächenpotentialen zeigen, die mit KPFM ermittelt werden.

An Proben mit Glimmer oder Graphit als Substrat wird das selbst-ordnende Filmwachstum der Oktadezyl-Phosphonsäure erforscht. Es stellt sich heraus, dass die Moleküle auf Glimmer Doppellagen bilden, wobei die Alkylketten verkippt zur Senkrechten der Oberfläche orientiert sind. Glimmer erweist sich als ungeeignetes Substrat zur Messung des Oberflächenpotentials, da er ein elektrischer Isolator ist. Außerdem wird durch das Doppellagen-Wachstum ein eventuell vorhandener Dipol der ersten Lage durch die invers angeordnete zweite Schicht OPA kompensiert. Auf Graphit hingegen liegen die Alkylketten parallel zur Oberfläche und ordnen sich in Bündeln an, die mit dem AFM abgebildet werden. Der molekülinterne Dipol kann mit KPFM als schwacher Kontrast aufgezeichnet werden.

5.1 Einleitung

Die physikalischen Eigenschaften von Oberflächen können durch eine Vielzahl von Techniken verändert werden. Eine Möglichkeit ist die chemische Modifikation der

Oberfläche. So wird zum Beispiel beim Anodisieren von Aluminium eine bedeutend härtere und chemisch beständigere Schicht Aluminiumoxid erzeugt. Ein anderer Weg ist die Beschichtung, bei der die Oberfläche mit einem anderen Material überdeckt wird, das die gewünschten Eigenschaften besitzt.

Eine vielversprechende Beschichtungstechnik stellt das Abscheiden von selbstordnenden Monolagen (engl.: self-assembled monolayers, SAM) dar. Sie bestehen üblicherweise aus drei Teilen: Eine Ankergruppe stellt die (chemische) Bindung zu der zu überdeckenden Oberfläche her, eine Alkylkette dient als Abstandshalter, und eine Endgruppe schließt das Molekül ab. Die gewünschten Eigenschaften der durch SAMs gebildeten, neuen Oberfläche lassen sich durch Funktionalisieren der Endgruppe einstellen. Außerdem ist die Ausbildung von SAMs stark von der Bindungsstärke der Ankergruppe zum Substrat und von der intermolekularen Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den Alkylketten abhängig. Aus diesen Gründen wurden seit der ersten Erwähnung 1946 [77] eine Vielzahl von Molekülen synthetisiert, die auf unterschiedlichsten Substraten selbstordnende Monolagen mit den gewünschten Oberflächeneigenschaften bilden. Einen Überblick über SAMs verschaffen [78–80].

Diese Arbeit beschränkt sich auf Oktadezyl-Phosphonsäure (engl.: octadecylphosphonic acid, OPA; $\text{PO}(\text{OH})_2(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$), das Molekül ist in der Abbildung 5.1 skizziert. Die Bildung von OPA-SAMs wurde bisher hauptsächlich auf Metalloxiden [81–84] und auf Glimmer [85–88] untersucht. Durch Synthetisieren von OPA mit passender Endgruppe lässt sich gezielt eine neue Oberfläche mit den gewünschten Eigenschaften herstellen. So wurden bisher Moleküle synthetisiert, die als Haftvermittler [89,90], zur stromlosen Metallisierung von Glas mithilfe des Mikro-Kontakt-Druckverfahrens [91] oder zur Herstellung von hoch leitfähigen Nanobausteinen auf Oxidsubstraten verwendet werden können [92].

Auf Glimmer bestimmt eine Säure-Basen-Reaktion die Bindung der Phosphonsäure-Ankergruppe an die polare Glimmeroberfläche. Da es bei solchen Reaktionen üblicherweise zu einem Ladungsaustausch zwischen dem organischen Molekül und der Oberfläche kommt, wurde die Bildung eines molekülinternen Dipols erwartet. Phosphonsäureterminierte Alkylketten mit variabler Kettenlänge lassen sich einfach synthetisieren. Bei der Bindung unterschiedlicher Moleküle auf die Glimmeroberfläche sollten verschiedene Oberflächenpotentiale mit KPFM zu detektieren sein, verursacht durch den variierten Abstand der Ladungen voneinander.

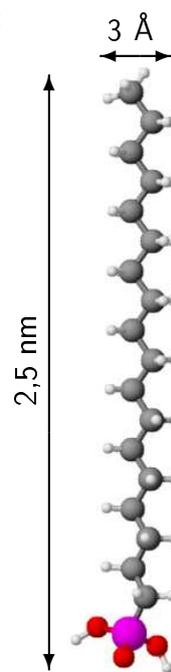


Abbildung 5.1:
OPA-Molekül

Die exakte Anordnung der OPA-Moleküle auf Glimmer hängt stark von der Präparationsmethode ab. Speziell das Vorhandensein von Wasser während der Abscheidung und ein sich eventuell anschließendes Tempern der Probe haben großen Einfluss auf das Filmwachstum. Das Eintauchen des Glimmers in eine verdünnte OPA-Lösung führte in den meisten Fällen zur Abscheidung einer einzelnen Monolage [93–95]. Mit zunehmender Benetzungszeit der Lösung findet zuerst eine Keimbildung statt, danach wachsen die SAMs lateral, verdichten sich, gefolgt vom Zusammenwachsen der einzelnen SAM-Inseln [86]. Bei höheren Lösungskonzentrationen oder einer langen Eintrocknungszeit des Lösungsmittels bildeten sich hingegen Multilagen [87, 96].

Bei der Präparation durch Auftropfen einer konzentrierten Lösung und anschließendem Trockenblasen wurde festgestellt, dass sich selbstordnende Doppellagen (engl.: self-assembled bilayers, SABs) bilden [96]. Die hydrophoben CH₃-Gruppen „stecken dabei die Köpfe zusammen“, die hydrophilen Ankergruppen orientieren sich zur Außenseite der Doppellage hin. Dies führte dazu, dass diese Filme unter Einfluss der Luftfeuchtigkeit instabil wurden und sich von SABs in ungeordnete Monolagen umbauten, nach einigen Tagen hatten sie sich zu SAMs umstrukturiert. Diese gewisse Beweglichkeit der Moleküle ist auch für die Selbstheilungs-Eigenschaften von OPA-SAMs verantwortlich, die nach dem Eindringen einer AFM-Spitze in die Oberfläche beobachtet wurde [95].

5.2 Probenpräparation

Zu Vergleichszwecken wurde für diese Arbeit OPA sowohl aus einer Lösung auf Glimmer abgeschieden als auch lösungsmittelfrei im Vakuum auf das gleiche Substrat aufgedampft. Da es sich bei Glimmer um ein polares Material handelt, wurde OPA auch auf unpolarem Graphit (engl.: highly oriented pyrolytic graphite, HOPG) aufgedampft. Die Synthese von OPA fand nach der Michaelis-Arbusov-Methode [89] statt.

Die nasschemische Präparation an Luft fand durch einstündiges Eintauchen von frisch gespaltenem Glimmer in eine 0,5 mMol-OPA-Lösung statt, das Lösungsmittel war Ethanol. Danach wurden die Proben mit Ethanol abgespült und im Argonstrom getrocknet.

Das Bedampfen von Glimmer und Graphit mit OPA fand *in situ* im Vakuum bei einem Basisdruck von $< 5 \times 10^{-8}$ mbar statt. Die Glimmer- und Graphit-Substrate wurden *ex situ* gespalten beziehungsweise abgezogen und anschließend in die Vakuumkammer eingesetzt. Die Bedampfung der 300 K warmen Substrate fand ohne

vorheriges Ausheizen statt, die OPA-Dampftrate betrug 0,5- 1 ML/Minute. Anschließend wurden die Glimmerproben 10 Minuten lang bei 100°C getempert.

Bei der Angabe von aufgedampften Molekülmengen bezieht sich der Ausdruck „1 ML“ auf eine geschlossene Monolage senkrecht zur Oberfläche stehender Moleküle.

5.3 Ergebnisse

Abbildung 5.2 a) zeigt das Topographiebild von OPA-Molekülen, die aus einer verdünnten Lösung auf Glimmer abgeschieden wurden. Das Substrat ist zu etwa 80%

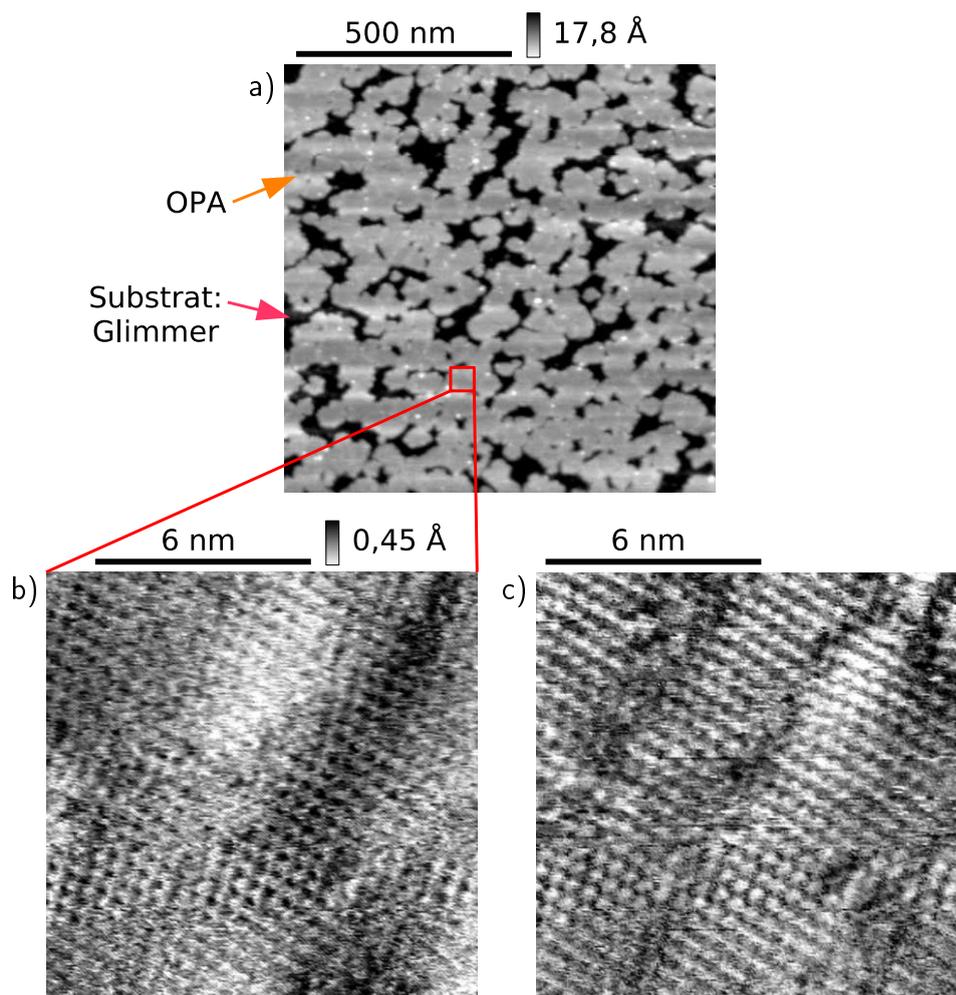


Abbildung 5.2: OPA aus verdünnter Lösung auf Glimmer abgeschieden. Das Topographiebild a) zeigt die zu etwa 80% mit einer SAM bedeckte Oberfläche, die Höhe des Films beträgt 1,5 nm. Die Topographie b) und Dämpfung c) auf der selbstordnenden Monolage zeigt die hexagonale Orientierung der einzelnen OPA-Moleküle.

$f_0 = 163,6$ kHz, $A_0 = 8$ Å, U_{cpd} kompensiert, $U_{mod} = 0,5$ V_{eff}, a) $\Delta f = -93$ Hz, b) $\Delta f = -280$ Hz

mit SAMs bedeckt. Die Höhe des Films beträgt 1,5 nm, das sind 0,4 nm weniger als die erwartete Höhe bei einem Verkippungswinkel der Moleküle von etwa 40° zur Senkrechten der Oberfläche [85,94,97]. Da Glimmer eine hydrophile Oberfläche besitzt und die Probe nach dem Einschleusen ins Vakuum nicht ausgeheizt wurde, liegt die Vermutung nahe, dass sich auf dem unbedeckten Glimmer eine Monolage Wasser befindet. Dies könnte die gemessene Höhenabweichung von 0,4 nm erklären.

Die gute Ordnung der SAMs auf molekularer Ebene ist im Topographie- 5.2 b) und Dämpfungsbild 5.2 c) erkennbar. Die hexagonale Struktur mit einem Molekül- abstand von 0,49 nm passt gut zu anderen AFM-Experimenten [87]. Weiter zeigt die Komprimierbarkeit eines OPA-Langmuir-Films auf Wasser zwei Phasen: eine „flüssige“ Phase mit 21 \AA^2 pro Molekül und eine „unkomprimierbarere“ Phase mit $18,8 \text{ \AA}^2$ pro Molekül [85], auch diese Werte passen zu dem hier ermittelten Molekül- abstand von 0,49 nm.

Zum Vergleich ist in Abbildung 5.3 a) das Topographiebild von ≈ 3 ML OPA zu sehen, die auf Glimmer *aufgedampft* wurden. Die Höhe der Inseln beträgt 3,9 nm, was einer Doppellage OPA-Moleküle entspricht, die um 40° zur Senkrechten der Oberfläche verkipppt sind. Abbildung 5.3 c) zeigt in vergrößerter Darstellung die molekulare Ordnung der SAM, die sowohl *auf* den Inseln als auch *zwischen* den Inseln feststellbar ist. Unter Berücksichtigung der aufgedampften Molekülmenge kann angenommen werden, dass aufgedampftes OPA eine geschlossene Doppellage bildet, auf der eine weitere OPA-Doppellage Inseln bildet.

Diese Vermutung wurde durch schrittweises Aufdampfen von einzelnen Monolagen mit anschließendem Tempern bestärkt: Bei einer Bedeckung mit 1 und 2 ML zeigte sich eine ungeordnete Oberfläche mit einer Rauigkeit von 0,5 nm. Erst nach dem Aufbringen der dritten ML bildeten sich OPA-SABs, wie sie in Abbildung 5.3 a) zu sehen sind. Die Inselgröße der oberen Doppellage kann durch Tempern vergrößert werden, sie kann laterale Ausdehnungen von Mikrometern erreichen.

Die ungeordneten Oberflächen lassen sich mit der thermischen Stabilität der SAMs erklären: Bis zu einer Temperatur von 80°C bleiben die SAMs gut geordnet, zwischen 80°C und 110°C geht diese Ordnung verloren und die Oberfläche dieser Filme wird unregelmäßig [94].

Im Gegensatz dazu findet bei SABs erst bei diesen Temperaturen eine Ordnung der Moleküle statt, die oberhalb 110°C zerstört wird [98]. Durch das Tempern bei 100° nach dem Aufdampfen von 1 und 2 ML OPA wird die Ordnung von gebildeten SAMs zerstört, erst wenn ausreichen OPA vorhanden ist, findet durch das Tempern eine Ordnung der Moleküle zu SABs statt. Es handelt sich also in Abbildung 5.3 um SAB-Inseln auf einer geschlossenen Doppellage OPA.

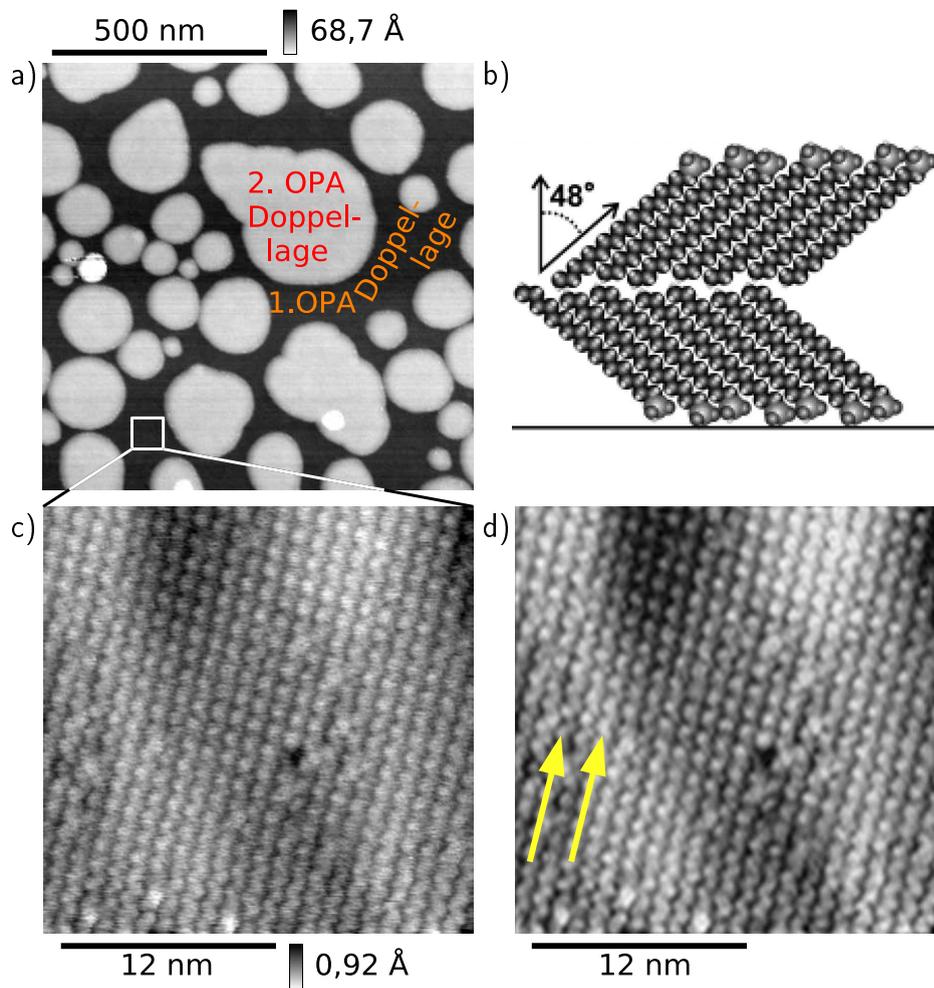


Abbildung 5.3: a) Topographiebild von 3 ML OPA, aufgedampft auf Glimmer. Auf einer ersten, geschlossenen Doppellage OPA sind SAB-Inseln zu sehen. Die Höhe der Inseln entspricht mit 3,9 nm der Höhe von OPA-SABs, wobei die Moleküle etwa um 40° zur Senkrechten der Oberfläche verkippt sind. Dieses ist in b) skizziert (aus [87]). c) zeigt in der Topographie die hohe Ordnung der SABs. Durch Tiefpassfiltern von c) erhält man d), speziell in den mit Pfeilen gekennzeichneten Linien lassen sich weitere Moleküle zwischen den Maximas erkennen. Wie in b) dargestellt könnte eine Erklärung für diese Anordnung der OPAs die Verzahnung der Moleküle sein, bei der jedes zweite Molekül etwa 1 \AA erhöht ist.

a) $f_0 = 150,5 \text{ kHz}$, $\Delta f = -43 \text{ Hz}$, $A_0 = 1,6 \text{ nm}$, U_{cpd} kompensiert, $U_{mod} = 0,5 \text{ V}_{eff}$,
 c, d) $f_0 = 163,3 \text{ kHz}$, $\Delta f = -110 \text{ Hz}$, $A_0 = 1,8 \text{ nm}$, U_{cpd} kompensiert, $U_{mod} = 0 \text{ V}$

Die Maxima der OPA-SABs im Topographiebild 5.3 c) sind $1,0(1) \text{ nm}$ voneinander entfernt. Bei diesem Abstand ist die intermolekulare Van-der-Waals-Wechselwirkung, die zur Bildung von SAMs dieser Alkylkettenlänge benötigt wird, zu gering [85]. Zur Entfernung des Rauschens wurde das Topographiebild 5.3 c) tiefpassgefiltert, das Ergebnis ist in Abbildung 5.3 d) zu sehen. Speziell in den mit

Pfeilen markierten Molekülreihen lassen sich zwischen den Hauptmaxima weitere, seitlich versetzte Objekte erkennen. Es ist anzunehmen, dass es sich hierbei um Zwischenmoleküle handelt. Solch ein Modell wurde bereits von Fontes et al. [87] für eine ähnliche Struktur vorgeschlagen. Die Alkylketten verzahnen sich derart, dass jedes zweite Molekül etwa 1 Å höher liegt, wie es in Abbildung 5.3 b) (aus [87]) skizziert ist, pro Molekül wird die Fläche von 26Å^2 benötigt. Die in dieser Arbeit ermittelte Fläche pro Molekül beträgt $25,5\text{Å}^2$ und stimmt damit mit den von Fontes et al. gemessenen Werten überein.

Sowohl bei den aus Lösung abgeschiedenen SAMs als auch bei den aufgedampften SABs war kein Kontrast im Kelvin-Signal zu erkennen. Die Tatsache, dass trotz des isolierenden Glimmer-Substrats überhaupt ein stabiler Kelvin-Regelkreis aufgebaut werden konnte, ist wohl der metallenen Probenhalterung zu verdanken. Sie stellt unter der Glimmerschicht mit mehreren hundert Mikrometern Abstand zur Spitze eine Gegenelektrode dar. Das Maximum des elektrostatischen Kraftgradienten direkt unter der Messspitze ist deshalb aber bedeutend schwächer ausgeprägt und dominiert nicht mehr die Kraftgradienten, die auf die Spitzenflanke und den Federbalken wirken. Somit sind die Voraussetzungen zum Erzielen einer (hohen) lateralen Kelvin-Auflösung nicht mehr gegeben und das aufgezeichnete Oberflächenpotential stellt einen großflächig gemittelten Wert dar.

Außerdem kommt bei den SABs noch hinzu, dass ein eventuell vorhandenes Dipolmoment der ersten Molekülschicht durch die invers angeordnete zweite Monolage OPA kompensiert wird.

Graphit ist im Gegensatz zu Glimmer ein unpolares Substrat. Nach der Bedampfung mit der äquivalenten Menge von 1 ML *stehender* OPA-Moleküle zeigt sich die in Abbildung 5.4 a) dargestellte Topographie. Zu erkennen ist ein Doppellagen-Wachstum, die Moleküle sind aber im Gegensatz zu ihrem verkippten Wachstum auf Glimmer nunmehr parallel zur Oberfläche ausgerichtet (siehe Skizze 5.4 c).

Die aufgedampfte Menge OPA bezieht sich auf eine Monolage senkrecht stehender Moleküle; in der liegenden Ausrichtung nehmen sie auf der Oberfläche bedeutend mehr Platz ein. Man erkennt im Topographiebild 5.4 a) eine erste Monolage, die stellenweise von einer zweiten und dritten Lage OPA überdeckt wird. Die Höhe einer Monolage misst 0,4 nm, der Reihenabstand von 5,0 nm entspricht genau der doppelten Moleküllänge von OPA.

Im gelb markierten Bereich der vergrößerten Darstellung 5.4 b) zeigt sich, dass jede Schicht ohne seitlichen Versatz parallel zur Reihe über der darunterliegenden aufwächst. Dieses ist in 5.4 c) skizziert. Diese Beobachtungen stimmen gut mit Er-

gebnissen aus der Literatur überein, bei denen die Probe durch Schleuderbeschichtung hergestellt wurde [93].

Wird nur das Mengenäquivalent von 0,3 ML *stehender* OPA-Moleküle aufgedampft, so zeigt sich das Topographiebild 5.5 a). Die Moleküle ordnen sich großflächig, Störungen sind an den Orientierungsgrenzen und stellenweise auch innerhalb einer Reihe zu erkennen.

Beim weiteren Vergrößern lassen sich die hellen Grate in Abbildung 5.5 b) als Phosphonsäure-Ankergruppe identifizieren, die über Wasserstoffbrücken aneinander binden. Zwischen den Ankergruppen müssten sich die Alkylketten anordnen, man erkennt eine Schraffur unterschiedlicher Breite von links unten nach rechts oben.

Es lässt sich vermuten, dass die Ankergruppen entlang der Reihe den Abstand der OPA-Moleküle vorgeben, wohingegen sich die Alkylketten durch ihre geringere

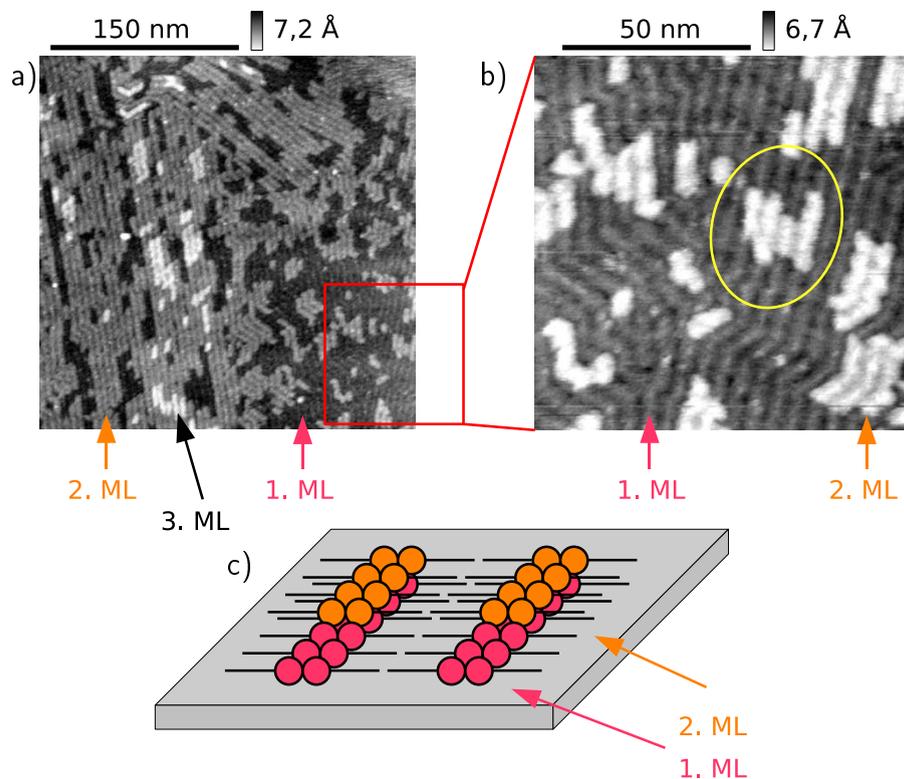


Abbildung 5.4: a) Topographiebild von Graphit, bedampft mit einem Mengenäquivalent von 1 ML OPA-Moleküle. Im Vergleich zum Substrat Glimmer lässt die unpolare Oberfläche die Doppellagen liegend wachsen. Im gelb markierten Bereich der vergrößerten Darstellung b) sieht man, dass die zweite und dritte Monolage ohne seitlichen Versatz parallel zur Reihe übereinander aufwachsen. Dieses ist zur Verdeutlichung noch einmal in c) skizziert. $f_0 = 160,0$ kHz, $A_0 = 9$ Å, $U_{mod} = 0,5$ V_{eff}, a) $\Delta f = -24$ Hz, b) $\Delta f = -52$ Hz

Breite dank der Van-der-Waals-Wechselwirkung verzahnt zu Bündeln ordnen, die als Schraffur abgebildet werden.

Parallel zum Topographiebild 5.5 b) wurde das Kelvin-Signal 5.5 c) aufgezeichnet. Die Phosphonsäure-Ankergruppen sind im Kelvin-Bild als schwacher Kontrast erkennbar, quantitative Werte dürfen bei solch kleinen lateralen Abständen nicht erwartet werden.

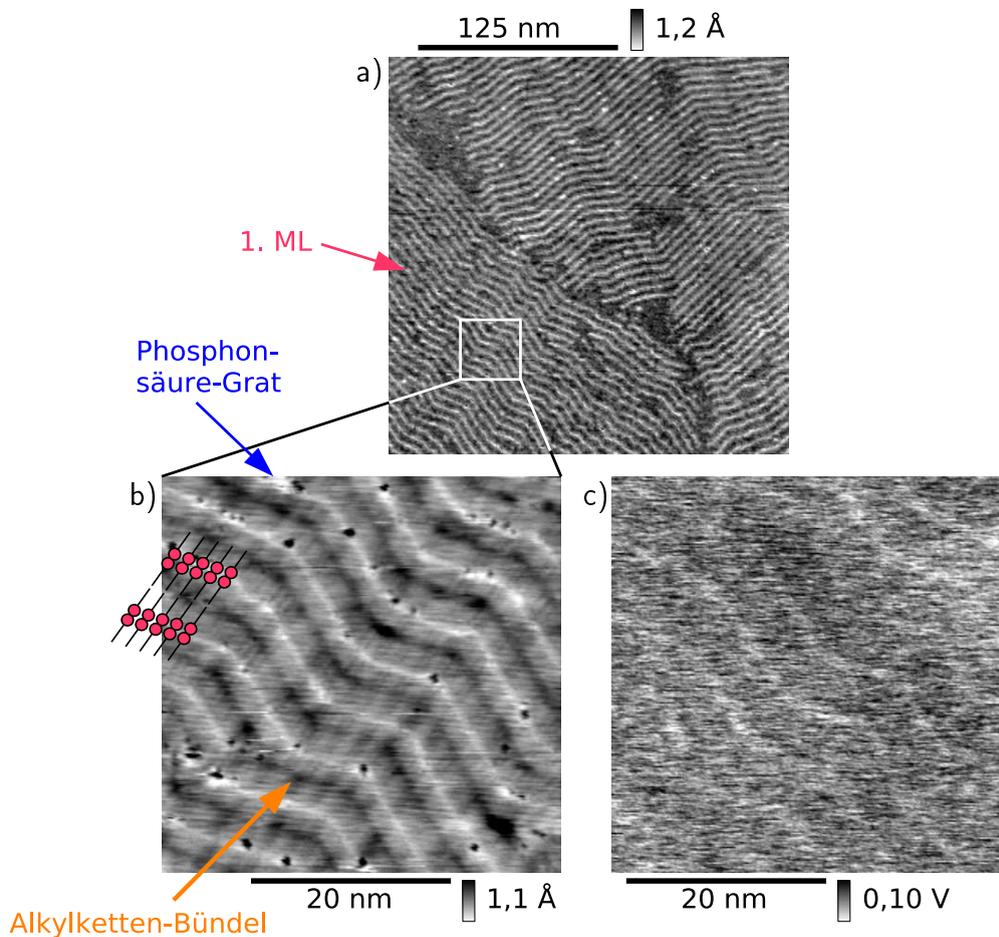


Abbildung 5.5: a) Werden nur 0,3 ML (stehender) Moleküle aufgedampft, ordnet das OPA großflächig. Kleinere Störungen sind sowohl an den Orientierungsgrenzen als auch innerhalb einer Reihe zu sehen. b) Bei weiterer Vergrößerung sind die Phosphonsäure-Ankergruppen als helle Grate im Topographiebild erkennbar. Sie geben vermutlich den molekularen OPA-Abstand entlang der Reihe vor. Die Alkylketten benötigen lateral weniger Platz, sie ordnen sich wegen der Van-der-Waals-Wechselwirkung verzahnt zu Bündeln an, diese werden als Schraffur von links unten nach rechts oben abgebildet. c) Das Kelvin-Bild zeigt einen schwachen molekülinternen Kontrast der Phosphonsäure-Grate.
 $f_0 = 160,0 \text{ kHz}$, $A_0 = 9 \text{ \AA}$, $U_{mod} = 0,5 \text{ V}_{eff}$, a) $\Delta f = -90 \text{ Hz}$, b) $\Delta f = -110 \text{ Hz}$

5.4 Zusammenfassung

Es wurden die selbst-ordnenden Eigenschaften der Oktadezyl-Phosphonsäure (OPA) bei der Abscheidung aus einer verdünnten Lösung und durch lösungsmittelfreies Aufdampfen auf das polare Substrat Glimmer und die Ordnung von aus der Gasphase abgeschiedenem OPA auf dem unpolaren Substrat Graphit untersucht.

Bei der Abscheidung von OPA aus der Lösung formten sich bei der gewählten Benetzungszeit zusammenhängende Inseln. Die Moleküle bildeten selbst-ordnende Monolagen mit einem hohen Ordnungsgrad. Der ermittelte Molekülabstand passte sehr gut zu Literaturwerten eines OPA-Langmuir-Films.

Zum Vergleich wurde OPA auf Glimmer auch aus der Gasphase abgeschieden. Durch monolagenweises Aufdampfen und anschließendem Tempern der Probe wurde festgestellt, dass sich mit dieser Präparationsmethode nur dann geordnete Schichten bilden, wenn ausreichend OPA zur Bildung einer geschlossenen ersten Doppellage auf der Glimmeroberfläche vorhanden ist. „Überschüssiges“ OPA bildet dann auf dieser ersten Doppellage wiederum Inseln aus OPA-Doppellagen.

Weiter wurde ermittelt, dass sich das OPA verzahnt anordnet, so dass jedes zweite Molekül etwa 1 Å höher liegt. Damit lässt sich der Flächenbedarf pro Molekül zu $25,5 \text{ \AA}^2$ berechnen, was mit Literaturwerten übereinstimmt.

Glimmer, ein elektrischer Isolator, erwies sich als ungeeignet zum Messen des durch die Moleküle verursachten Oberflächenpotentials. Zudem wird nach außen hin der molekülinterne Dipol durch die Symmetrie der Doppellagen kompensiert.

Graphit stellt ein unpolares, leitfähiges Substrat dar. Auch auf dieser Oberfläche wurde ein Doppellagen-Wachstum des OPA festgestellt, allerdings richteten sich die Alkylketten parallel zum Substrat aus. Der laterale Abstand der Doppellagen wurde zu 5,0 nm ermittelt, was exakt der doppelten Länge von OPA entspricht. Die zweite und dritte Molekül-Monolage wuchs senkrecht über der darunter liegenden auf.

Bei den in den Topographie-Bildern hell abgebildeten Graten schien es sich um die Phosphonsäure-Ankergruppen zu handeln. Sie gaben den Abstand der Moleküle entlang der Doppellagen-Reihe vor. Die Alkylketten mit ihrer geringeren Breite ordneten sich zu verzahnten Bündeln parallel zur Oberfläche, diese konnten mit dem AFM aufgelöst werden.

Der molekülinterne Dipol bei dem auf Graphit liegenden OPA konnte mit KPFM abgebildet werden. Die voneinander nur 5 nm entfernten Phosphonsäure-Grate traten dabei als geringfügig hellerer Kontrast in Erscheinung.

Kapitel 6

PTCDA und Alq₃ auf teilweise KBr-bedecktem Ag(111)

Das Wachstum von PTCDA-Schichten auf den Substraten Au und Ag wird untersucht, wobei die organischen Moleküle teilweise durch eine Lage KBr vom Metall entkoppelt werden. Die mit KPFM ermittelten Ergebnisse zeigen, dass der zwischen Metallsubstrat und KBr gebildete Grenzflächendipol einen starken Einfluss auf die Ordnung der Moleküle hat: Er variiert die Wechselwirkungsstärke des PTCDA mit dem Substrat und kann somit das Adsorptionsverhalten und die Selbstorganisation der Moleküle beeinflussen. Dieses Ergebnis wird mit einer Rechnersimulation verifiziert. Die identifizierten drei unterschiedlichen Wachstumsarten von PTCDA, das durch 0, 1 und 2 Monolagen KBr vom Ag-Substrat separiert ist, wird aufgeklärt.

Alq₃ zeigt auf der gleichen KBr-Ag-Oberfläche eine Ausrichtung der Moleküle relativ zur vom Substrat vorgegebenen Symmetrie. Auch bei diesem Molekül wird die Orientierung aufgeklärt. Im Vergleich zum PTCDA dominiert bei Alq₃ durchweg die intermolekulare Wechselwirkung, auch auf der ersten und zweiten Monolage KBr auf Ag(111).

6.1 Einleitung

Für die Herstellung elektronischer, organischer Bauelemente steht eine beinahe unbegrenzte Auswahl an Molekülen zur Erzielung der gewünschten Funktion zur Verfügung, was diesen Bereich der Forschung sehr interessant macht. Werden die Moleküle auf einer Oberfläche adsorbiert, führt die intermolekulare Wechselwirkung und die Orientierung der Moleküle relativ zum Substrat zu veränderten Eigenschaften.

Bei der Adsorption auf Metalloberflächen kommt es üblicherweise zu einem Ladungsaustausch. Dieser Grenzflächendipol beeinflusst noch einmal die Eigenschaften des Adsorbats.

So wurde beispielsweise die Wechselwirkung von PTCDA (3,4,9,10-Perylen-Tetracarbonsäure-Di-Anhydrid) mit metallischen Oberflächen wie Al [99], Ag [99, 100], Au [100] und Ti [101] mit *First-principle*-Methoden, angewandt auf die elektronische Struktur des Moleküls, theoretisch untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Energie, mit der das PTCDA auf den Metalloberflächen Al(111) und Ag(111) gebunden ist, etwa 1,2 eV pro Molekül beträgt. Der Abstand des Moleküls zur Oberfläche wurde zu 2,8 Å berechnet. Dies deutet auf eine Van-der-Waals-Wechselwirkung hin [99], die durch eine Kopplung der Schwingungsmoden zwischen Molekül und Substrat verstärkt wird.

Diese Kopplung fehlt bei der Adsorption von PTCDA auf Au(111), die Wechselwirkung ist bei diesem System geringer [100]. Trotz der schwachen Wechselwirkungen mit den genannten Substraten kommt es bei allen Adsorptionen zur Bildung zusätzlicher Zustände zwischen Valenz- und Leitungsband.

Metalle können aber auch „tote“ organische Schichten verursachen, die beabsichtigte Funktion der Moleküle ist in diesem Bereich gestört. So wurde festgestellt, dass durch die Präsenz der Metalloberfläche eine Tunnelstrom-induzierte Lichtemission flacher Moleküle verhindert werden kann [102, 103].

Wurden die Moleküle stattdessen durch eine ultradünne Oxidschicht [104] vom Metall entkoppelt oder Moleküle adsorbiert, deren Beine die emittierende Gruppe vom Substrat separieren [105], konnte eine molekülspezifische Emission von Licht detektiert werden.

Eine große Schwachstelle vieler elektronischer Bauelemente auf molekularer Basis ist der schlechte elektrische Kontakt zu den Elektroden. Eine hohe Schottky-Barriere oder die Coulomb-Blockade schmälern die Effizienz, da sie die Injektion von Ladungsträgern in die aktive Schicht behindern. Ein Überblick über organische Dünnschichten und Kontakte auf molekularer Ebene geben Forrest [61], McReery [106] und Cahen et al. [62].

Um die genannten Probleme zu beheben, sollte als Elektrode ein Material gewählt werden, dessen elektronische Struktur gut zum adsorbierten Molekül passt. Bei der Injektion von Elektronen müsste die Metallelektrode also eine niedrige Austrittsarbeit besitzen, damit die Fermi-Kante in etwa die Position des LUMOs (engl.: lowest unoccupied molecular orbital; niedrigstes unbesetztes Molekülorbital) der organischen Schicht trifft. Gängige Elektrodenmaterialien wie Au, Al oder Ag erfüllen diese Anforderung nicht.

Es konnte jedoch gezeigt werden, dass sich durch Aufbringen eines ultradünnen Salzfilmes auf ein Metallsubstrat die Austrittsarbeit der Oberfläche reduzieren lässt [107]. Weiter wurde festgestellt, dass durch Aufdampfen verschiedener Alkalisalze die Austrittsarbeit der Elektrode gezielt eingestellt werden kann [36].

Wie wichtig ultradünne Isolatorschichten sind, die das Molekül von der Metalloberfläche entkoppeln, konnte bei der Injektion von Ladungsträgern aus einer Aluminiumelektrode in AlQ_3 (Aluminium-Tris(8-Hydroxyquinolin)) gezeigt werden. Durch das Einfügen von LiF - und MgF_2 -Salzfilmen zwischen Metall und organischem Molekül verbesserte sich die Leitfähigkeit der Grenzschicht [53, 108–110].

Bei der *Bottom-up*-Herstellung von nanoskopischen Bauelementen wird versucht, eine Struktur mit einer gewissen Funktionalität gezielt aus atomaren oder molekularen Bausteinen herzustellen. Eine der Anforderungen an die einzelnen Schichten besteht darin, dass sie geordnet aufwachsen. Alkalihalogenide können als ultradünne, großflächig homogene Filme aufgedampft werden. Gleichzeitig stellen sie ein geeignetes Substrat dar, um auf ihnen organische Moleküle geordnet aufwachsen zu lassen. Dies wurde bereits in einigen Veröffentlichungen gezeigt [36, 111–114], auch Nichtkontakt-Rasterkraftmikroskopie kam zur Untersuchung der Molekülordnung zum Einsatz [115–118]. Außerdem entkoppeln ultradünne Halogenidfilme die organischen Bausteine von den Metallelektroden, so dass die elektronischen und optischen Eigenschaften der Moleküle erhalten bleiben.

Sind Moleküle nur schwach an die Oberfläche gebunden und wird nur wenig Material adsorbiert, so richten sich die organischen Dünnschichten meist relativ zu der vom Substrat vorgegebenen Struktur aus. Bei höheren Molekül-Schichtdicken findet jedoch eher eine Anordnung ohne Beziehung zur Substratorientierung statt. Dies zeigt, dass die Ausrichtung der Moleküle stark vom empfindlichen Gleichgewicht der Wechselwirkungsstärken Molekül-Molekül und Molekül-Substrat abhängt.

So wurde beispielsweise von Kunstmann et al. [117] gezeigt, dass PTCDA, auf einen $\text{KBr}(001)$ -Einkristall aufgedampft, Kristallite mit bis zu 30 Lagen Höhe bilden kann, obwohl nur etwa 0,3 ML aufgebracht wurden. Dies weist auf eine sehr geringe Wechselwirkung zwischen PTCDA und dem KBr -Substrat hin, die intermolekulare Van-der-Waals-Wechselwirkung dominiert. In Verbindung mit einer großen Oberflächen-Diffusionslänge führt das zur Bildung hoher Kristallite.

Dicke Schichten aus Alkalihalogeniden sind zur Injektion von Ladungsträgern nicht geeignet, da sie nicht elektrisch leitfähig sind. Deshalb soll im Folgenden exemplarisch das Wachstum von PTCDA und AlQ_3 auf den Elektrodenmaterialien Au und Ag untersucht werden, wobei die Moleküle teilweise durch eine ultradünne Alkalihalogenidschicht vom Metall entkoppelt werden.

6.2 Probenpräparation

Die Probenpräparation und die Messungen fanden *in situ* im UHV statt. Das zur Herstellung der Proben verwendete KBr hoher Reinheit wurde ohne zusätzliche Reinigung benutzt, PTCDA und Alq₃ wurde durch zwei- bis dreifache Vakuumsublimation über einen Temperaturgradienten hinweg gereinigt. Die Metall-Einkristalle Au(111) und Ag(111) wurden durch mehrfach wiederholten Ar⁺-Beschuss (37 μ A Ionenstrom, 1 keV Energie, 20 Minuten) und anschließendes Tempern der Oberfläche (720 K, 20 Minuten) gereinigt. Das letzte Tempern erfolgte bei etwa 650 K, danach wurde während des Abkühlens der Metallsubstrate 0,5 bis 1,2 ML KBr bei einer Rate von etwa 1 ML/Minute aufgedampft.

Die erhöhte Substrattemperatur während der Deposition von KBr führt zur Bildung großflächiger, geschlossener Monolagen. Stellenweise sind auf diesem KBr-Film quadratische Inseln einer zweiten Monolage zu erkennen, ihre Kanten sind parallel zur [100]- oder [010]-Richtung des KBr ausgerichtet [119].

Insgesamt wurden drei Orientierungen dieser Inseln festgestellt, die sich jeweils um 120° unterschieden. Die dreizählige Symmetrie der (111)-Metalloberfläche erklärt diesen Winkel. Experimente zur Beugung niederenergetischer Elektronen (engl.: low-energy electron diffraction, LEED) an einer Monolage NaCl auf Cu(111) [120] ergaben, dass sich die [100]-Richtung des NaCl-Films parallel zur [110]-Orientierung der Cu(111)-Oberfläche anordnet. Die Verhältnisse der Gitterkonstanten von NaCl zu Cu(111) und von KBr zu Ag(111)/Au(111) stimmen fast exakt überein. Analog zu obigen LEED-Beobachtungen wurden außerdem von uns nur drei Richtungen der KBr-Inseln in der zweiten Monolage gefunden. Es darf also davon ausgegangen werden, dass in unserem Fall das gleiche Filmwachstum wie in Ref. [120] vorliegt.

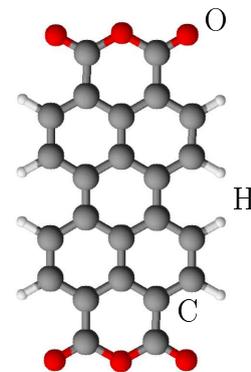


Abbildung 6.1: PTCDA-Molekül

Nach dem Abkühlen des KBr-bedampften Metallkristalls wurden bei Raumtemperatur weitere 0,8 ML PTCDA oder Alq₃ aufgedampft. Die Rate betrug auch hier etwa 1 ML/Minute. Die PTCDA-bedeckten Proben wurden bei Raumtemperatur, die Alq₃-bedampften Proben bei 80 K untersucht.

6.3 PTCDA auf KBr-bedecktem Au(111)

Zunächst möchte ich das Wachstum von PTCDA (siehe Abb. 6.1) auf KBr-bedecktem Au(111) zeigen.

Im Topographiebild 6.2 b) sind die Terrassenstufen des Au(111)-Substrates zu sehen, sie ziehen sich von links unten nach rechts oben durch das Bild. Die erste, geschlossene Monolage KBr ist nicht erkennbar. Sie muss jedoch vorhanden sein, da quadratische Inseln der zweiten Monolage KBr zu sehen sind, die stellenweise über Goldstufen hinweg wachsen. Einige der Inseln sind im kantengefilterten Topogra-

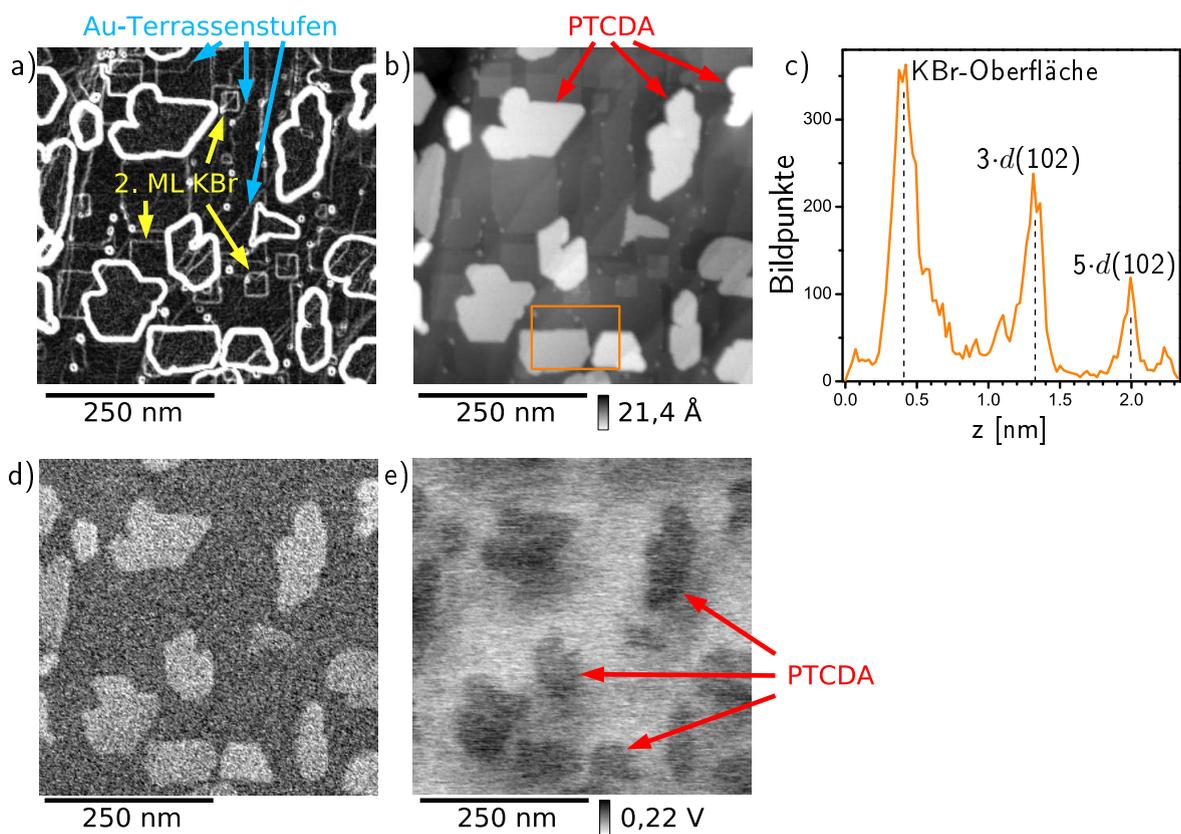


Abbildung 6.2: PTCDA auf einer geschlossenen Schicht KBr auf Au. Das Topographiebild b) zeigt Terrassenstufen der Au(111)-Oberfläche, die sich als Linien durchs Bild ziehen. Darüber wurde eine (geschlossene) Monolage KBr aufgedampft. An einigen Stellen hat sich eine zweite Monolage KBr gebildet, diese typischen Inseln mit quadratischer Grundfläche sind im kantengefilterten Topographiebild a) besser zu erkennen, einige sind mit gelben Pfeilen markiert. Auf der ersten ML KBr befinden sich Inseln aus PTCDA, in b) hell dargestellt. Das Histogramm des orangenen Rechtecks ist in c) zu sehen, die verschiedenen Scheitelwerte entsprechen den z -Positionen der Monolage KBr, drei und fünf PTCDA-(102)-Ebenenabständen $d(102)$. Die Dämpfung d) zeigt nur die PTCDA-Inseln. Die Auflösung des Kelvin-Bildes e) ist zur exakten Bestimmung der lokalen Austrittsarbeit zu gering, es können nur ungefähre Werte angegeben werden.

$f_0 = 151,4$ kHz, $\Delta f = -15$ Hz, $A_0 = 1,0$ nm, $U_{mod} = 0,5$ V_{eff}

phiebild a) mit gelben Pfeilen markiert. Auf dem Salzfilm haben sich PTCDA-Inseln gebildet, sie sind im Topographiebild 6.2 b) hell dargestellt.

Vergleicht man dieses Bild mit dem der lokalen Dämpfung d), so ist festzustellen, dass nur die PTCDA-bedeckten Bereiche eine erhöhte Dissipation verursachen, der Rest des Bildes ist uniform und zeigt keinen weiteren Materialkontrast. Aus diesem Befund und aus dem Vorhandensein von KBr-Inseln, die die zweite Monolage darstellen, lässt sich schließen, dass der Salzfilm auf der Au(111)-Oberfläche komplett geschlossen ist.

Bei genauerer Betrachtung der PTCDA-Inseln lässt sich feststellen, dass viele der Inselkanten parallel zueinander verlaufen. Dies deutet auf das bereits von Kunstmann et al. [117] festgestellte kristalline Wachstum hin.

In Abbildung 6.2 c) ist das Topographie-Histogramm von zwei unterschiedlich hohen PTCDA-Kristalliten abgebildet. Die Höhe der linken PTCDA-Insel beträgt 0,93 nm, die rechte Insel ist 1,59 nm hoch. Möbus et al. [121] konnten feststellen, dass PTCDA-Kristallite eine α - und β -Phase bilden, beide Phasen wachsen sowohl auf KCl als auch auf NaCl mit der (102)-Ebene parallel zur Salzoberfläche auf. Der (102)-Ebenenabstand beträgt für die α -Phase 3,22 Å, für die β -Phase 3,25 Å. Nimmt man ein gleiches Wachstum von PTCDA auf KBr an, so entspricht die Höhe der linken Insel recht genau drei (102)-Ebenenabständen, die der rechten Insel fünf (102)-Ebenenabständen. Ob es sich beim vorliegenden PTCDA um die α - oder β -Phase handelt, kann nicht festgestellt werden.

Aus Abbildung 6.3 geht eine Reduktion der Austrittsarbeit von Au(111) durch eine Monolage KBr von 614 meV hervor. $\phi_{\text{Au}(111)}$ beträgt 5,31 eV [73], dementsprechend wäre für die KBr-bedeckte Oberfläche $\phi_{\text{KBr}/\text{Au}(111)} = 4,70$ eV zu erwarten und den helleren Gebieten im Kelvin-Bild zuzuordnen. Das Kelvin-Bild 6.2 e) bietet keine ausreichende Auflösung, um quantitativ exakte Aussagen treffen zu können. Die Austrittsarbeit des adsorbierten PTCDA ist gegenüber der KBr-bedeckten Oberfläche noch einmal um ≈ 60 meV erniedrigt, sie dürfte etwa $\phi_{\text{PTCDA}/\text{KBr}/\text{Au}(111)} = 4,64$ eV betragen.

Insgesamt ergibt sich ein zu Kunstmann et al. [117] analoges Wachstum der PTCDA-Kristallite, wenngleich der KBr-Dünnsfilm im Vergleich zum KBr-Einkristall mehr Störstellen aufweisen dürfte. Daraus resultiert auf der Oberfläche eine höhere PTCDA-Inseldichte bei geringerer Größe der einzelnen Kristallite. Der zwischen Au und KBr gebildete Grenzflächendipol scheint also keinen Einfluss auf das Wachstum von PTCDA zu besitzen.

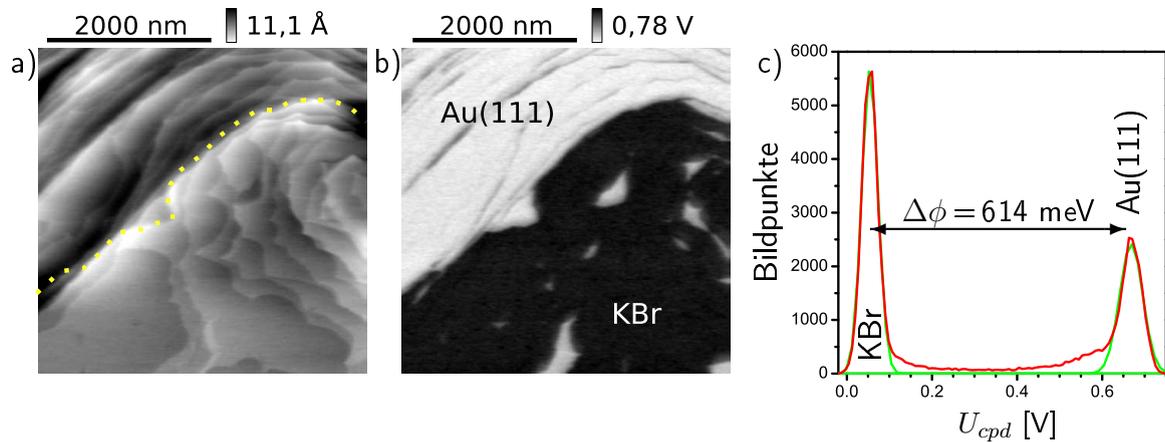


Abbildung 6.3: Topographiebild a) und Kelvin-Signal b) einer Au(111)-Oberfläche, teilweise mit einer Monolage KBr bedeckt. Die gelb gestrichelte Linie markiert in a) den KBr-Rand. Das Histogramm c) (rot) des Kelvin-Bildes wurde mit zwei Gauss-Kurven angeschmiegt (grün), ihre Maxima sind 614 mV voneinander entfernt. Somit erniedrigt 1 ML KBr die Austrittsarbeit von Au(111) um 614 meV.

$f_0 = 177,9 \text{ kHz}$, $\Delta f = -11 \text{ Hz}$, $A_0 = 6,6 \text{ nm}$, $U_{mod} = 1,0 \text{ V}_{eff}$

6.4 PTCDA auf KBr-bedecktem Ag(111)

Wird KBr auf eine Ag(111)-Oberfläche adsorbiert, so ist die Bildung eines starken Grenzflächendipols zu erwarten [122]. Wie in Abbildung 6.4 zu sehen ist, reduziert eine auf Ag(111) aufgedampfte Monolage KBr tatsächlich die Austrittsarbeit der Oberfläche um 1,05(3) eV, $\phi_{Ag(111)} = 4,74 \text{ eV}$ wird auf $\phi_{KBr/Ag(111)} = 3,69 \text{ eV}$ reduziert.

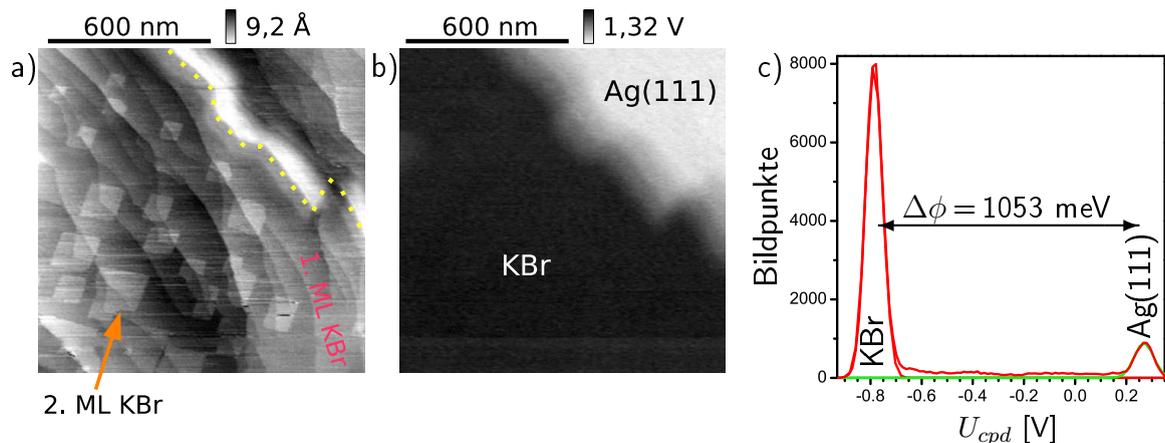


Abbildung 6.4: Topographiebild a) und Kelvin-Signal b) einer Ag(111)-Oberfläche, teilweise mit einer Monolage KBr bedeckt. Die gelb gestrichelte Linie verdeutlicht in a) den KBr-Rand. Das Histogramm c) (rot) des Kelvin-Bildes wurde mit zwei Gauss-Kurven angeschmiegt (grün), ihre Maxima sind 1,053 V voneinander entfernt. Somit erniedrigt 1 ML KBr die Austrittsarbeit von Ag(111) um 1053 meV.

$f_0 = 159,2 \text{ kHz}$, $\Delta f = -120 \text{ Hz}$, $A_0 = 4,2 \text{ nm}$, $U_{mod} = 1,0 \text{ V}_{eff}$

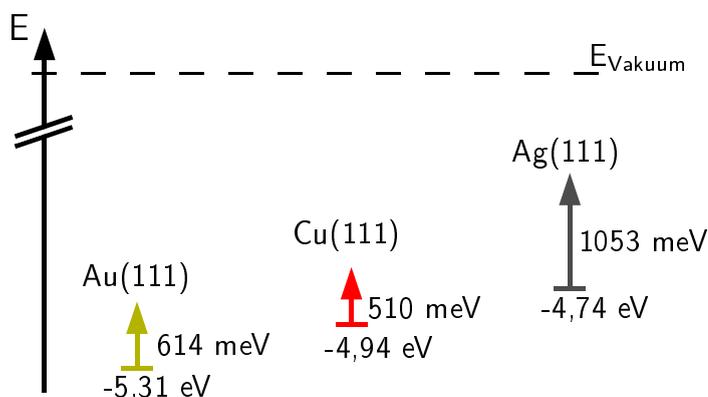


Abbildung 6.5: Austrittsarbeiten der blanken Oberflächen Au(111), Cu(111) und Ag(111) und der gleichen Oberflächen, jedoch mit einer Monolage KBr bedeckt. Bei allen Metallen reduziert sich die Austrittsarbeit. Zwischen Silber-Atomen und Brom-Ionen bildet sich eine schwache Bindung, die Austrittsarbeit wird um mehr als 1 eV verringert.

Im Diagramm 6.5 sind die Austrittsarbeiten der Oberflächen Au(111), Cu(111) und Ag(111) mit den jeweils durch eine Monolage KBr gebildeten Grenzflächendipolen dargestellt (KPFM-Messung von Cu(111) wird hier nicht gezeigt). Es fällt auf, dass die Austrittsarbeit bei der Ag(111)-Oberfläche durch die Schicht KBr etwa doppelt so stark reduziert wird wie bei Au(111) und Cu(111). Dies liegt am „bromophilen“ Verhalten von Ag, es kommt zur Bildung von schwachen Bindungen zwischen Ag und dem Brom-Ion von KBr [122, 123]. Ein kräftiger Ladungsaustausch zwischen Substrat und Adsorbat ist die Folge.

In Abbildung 6.6 a) ist die Topographie von etwa 0,8 ML PTCDA zu sehen, die auf eine teilweise mit KBr bedeckte Ag(111)-Oberfläche aufgedampft wurden. Es lassen sich drei Phasen voneinander separieren: Der rote Pfeil zeigt auf einen Bereich, in dem sich das PTCDA direkt auf dem Ag befindet, im Bereich des blauen Pfeils entkoppelt eine Monolage KBr die Moleküle vom Substrat. Der orange Pfeil markiert Adsorbat, das durch zwei Monolagen KBr vom Metall getrennt ist, erkennbar an der quadratischen Grundfläche der zweiten Monolage KBr.

Im Topographiebild 6.6 b) ist links unten der Bereich mit einer Monolage KBr zwischen den Molekülen und dem Substrat zu erkennen, im restlichen Bereich des Bildes fehlt diese Zwischenschicht. Eine weitere Vergrößerung c) zeigt ein teilweise geordnetes Wachstum von PTCDA.

Ein Grund für diese nicht großflächige Ordnung der Moleküle könnte in der schwachen Bindung zwischen Ag und den Brom-Ionen des KBr liegen. Während des Aufdampfens der Salzsicht werden Störstellen auf der Ag(111)-Oberfläche generiert, die ein großflächig geordnetes Wachstum des PTCDA verhindern. Glück-

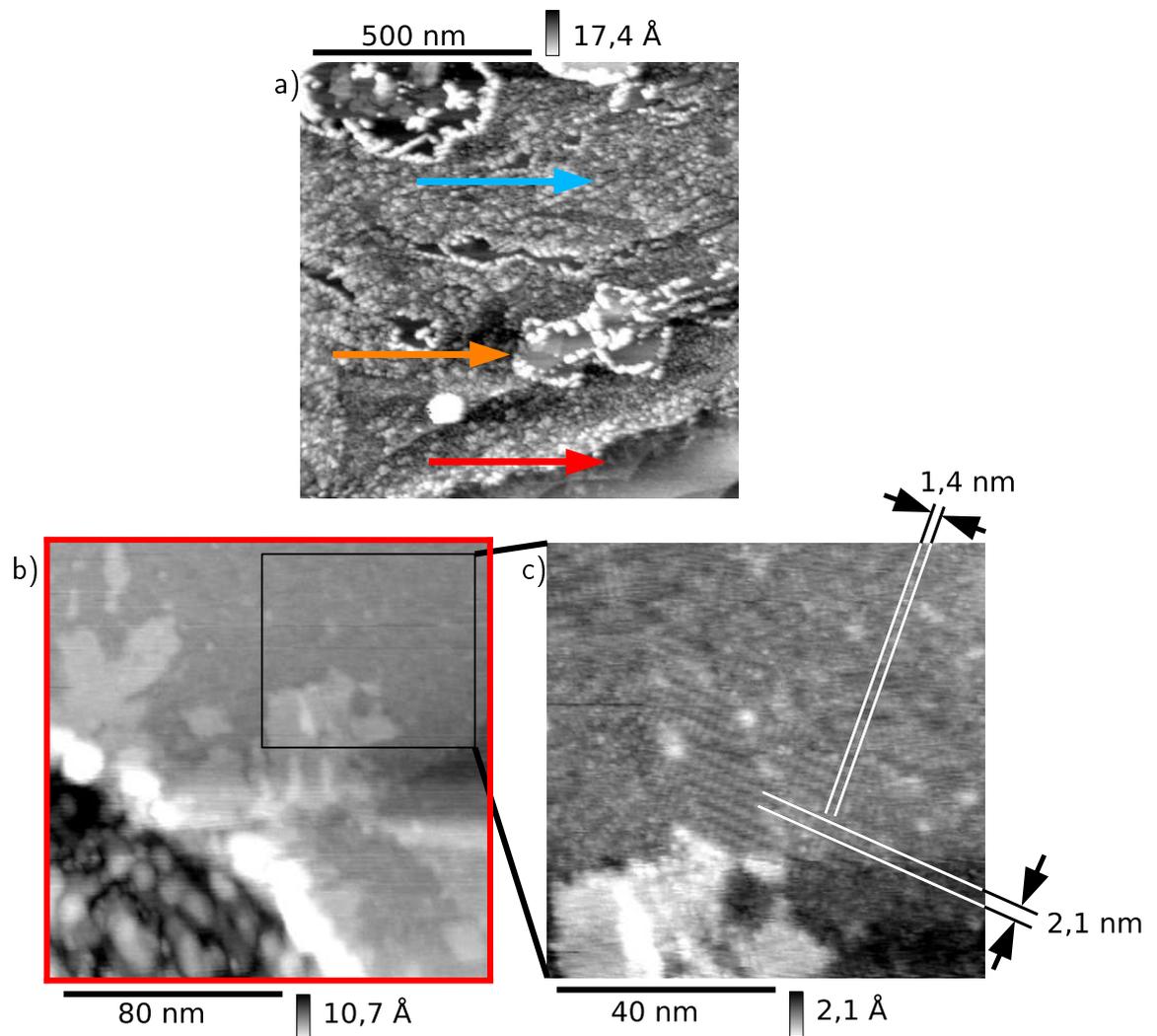


Abbildung 6.6: Topographiebilder von PTCDA auf KBr auf Ag(111). Im Bild a) ist PTCDA auf drei unterschiedlichen Oberflächen zu sehen: Der rote Pfeil zeigt auf Moleküle, die sich direkt auf dem Ag(111) befinden, im Bereich des blauen (orangenen) Pfeils sind sie durch eine Monolage (zwei Monolagen) KBr vom Substrat entkoppelt. b) zeigt in vergrößerter Darstellung den rot markierten Bereich, in c) ist eine teilweise Ordnung der Moleküle zu sehen.

$f_0 = 155,9$ kHz, $A_0 = 1,3$ nm, $U_{mod} = 0,5$ V_{eff}, a) $\Delta f = -70$ Hz, b) $\Delta f = -24$ Hz, c) $\Delta f = -34$ Hz

ler et al. [124] hatten auf Ag(111) ein großflächiges Wachstum von PTCDA in der *Herringbone*-Struktur mit einer beinahe rechtwinkligen Einheitszelle festgestellt. Die Gitterkonstanten von PTCDA in Abbildung 6.6 liegen mit 1,4 / 2,1 nm über den von Glöckler et al. gemessenen Konstanten der *Herringbone*-Struktur von 1,2 / 1,9 nm.

Es kann nicht eindeutig bestimmt werden, ob hier eine gleiche Anordnung der Moleküle vorliegt.

Im Bereich, in dem das PTCDA vom Metallsubstrat durch eine Monolage KBr entkoppelt ist (in Abb. 6.6 a) blau markiert), wurden die Topographiebilder 6.7 aufgezeichnet. Es lassen sich zwei Arten des Wachstums unterscheiden: Zum einen bildet das PTCDA kleine, nicht geordnete Haufen mit 2-6 nm Durchmesser. Zum anderen ordnet es sich zu parallel liegenden Stäben mit einem seitlichen Abstand

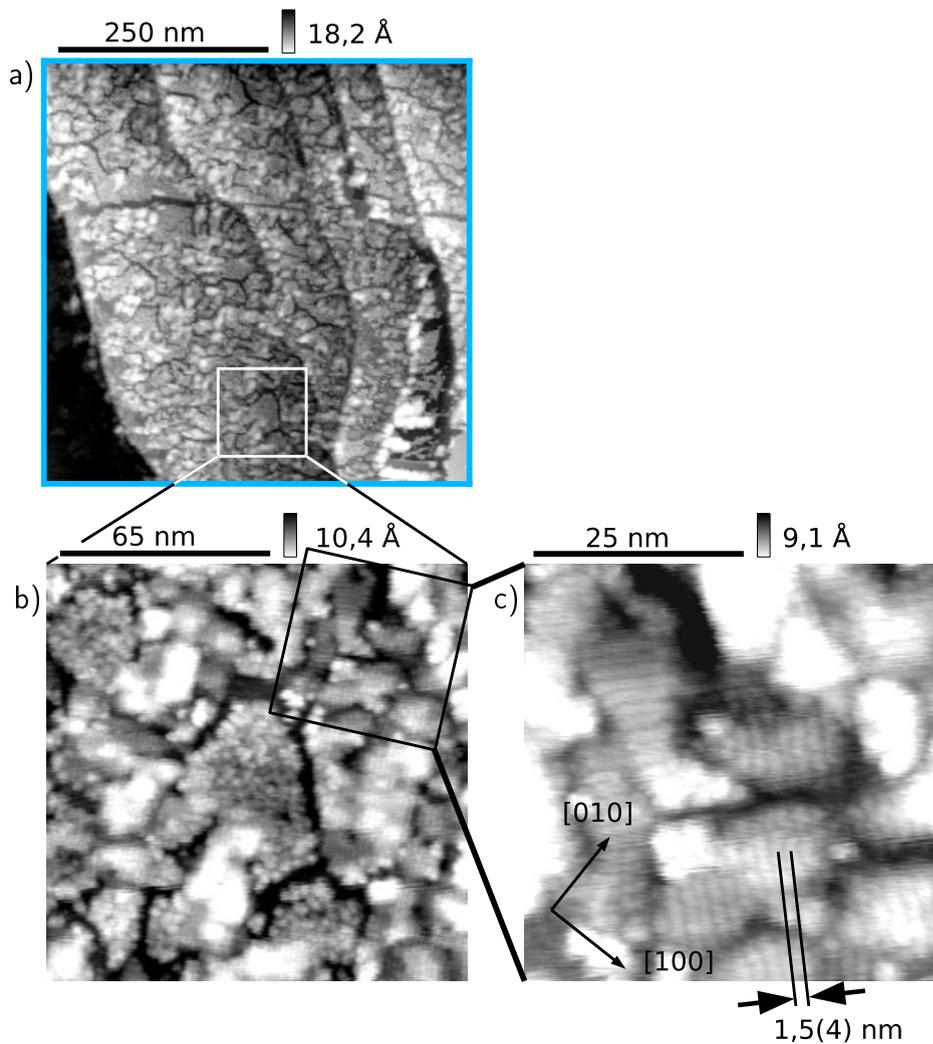


Abbildung 6.7: PTCDA-Inseln, durch eine Monolage KBr vom Ag(111) entkoppelt, aufgezeichnet im blauen Bereich des Bildes 6.6 a). Ein Häufchen-Wachstum lässt sich in den vergrößerten Darstellungen b) und c) von einer geordneten Phase unterscheiden. Dort wachsen die Moleküle senkrecht stehend in parallel liegenden Stäben. Im Bild c) sind zusätzlich die Gittervektoren des KBr eingezeichnet.

$f_0 = 155,9$ kHz, $A_0 = 1,3$ nm, $U_{mod} = 0,5$ V_{eff}, a) und b) $\Delta f = -29$ Hz, c) $\Delta f = -34$ Hz

von 1,5(4) nm an. Im Topographiebild 6.7 c) ist die Orientierung des KBr-Substrates eingezeichnet, die Stäbe wachsen im $\pm 45^\circ$ -Winkel zu den Einheitsvektoren.

Schmitz-Hübsch et al. [125] stellten auf einer *rekonstruktionsfreien* Au(100)-Oberfläche, erzeugt durch Aufdampfen von Au auf einen KBr-Einkristall, ein Wachstum der Moleküle in der *Herringbone*-Struktur fest. Auf der Au(100)-Oberfläche *mit* Rekonstruktion hingegen fanden sie eine stabartige Anordnung von PTCDA vor, der laterale Abstand der Stäbe voneinander wurde mit 1,6(6) nm ermittelt. Sie schlossen, dass es sich hierbei um die (010)-Ebene von α -PTCDA handelt, der Grund für diese unterschiedliche Anordnung sei in der nanoskopischen Strukturierung der *rekonstruierten* Au(100)-Oberfläche zu finden.

Es darf davon ausgegangen werden, dass es sich bei der stabartigen Anordnung der Moleküle im Bild 6.7 um die bereits von Schmitz-Hübsch et al. gefundene (010)-Oberfläche von α -PTCDA handelt, die gemessenen Abstände der Stäbe stimmen überein.

Abbildung 6.8 zeigt PTCDA, das durch ein (blauer Bereich) und zwei (oranger Bereich) Monolagen KBr vom Ag(111) separiert wird. Die blau/orange Grenzlinie markiert gleichzeitig die [010]-Orientierung des Kaliumbromids [119], PTCDA-Stäbe wachsen im $\pm 45^\circ$ -Winkel über diese Linie hinweg in Bereiche mit zwei Monolagen KBr. Bei ausreichend großer Entfernung zur Inselkante der zweiten ML KBr findet ein flaches Wachstum des PTCDA parallel zur KBr-Oberfläche statt.

Die vergrößerten Darstellungen der Topographie 6.8 c) und der Dämpfung 6.8 d) zeigen die Ordnung der Moleküle. Das Fourier-transformierte Dämpfungsbild lässt auf eine quadratische Einheitszelle mit einer Gitterkonstante von 1,6(2) nm schließen.

Chizhov et al. [126] und Törker [127] fanden auf Au(111) bzw. Au(100) die Koexistenz einer quadratischen Phase und der bekannten *Herringbone*-Struktur vor, die Gitterkonstanten der erstgenannten Phase wurden mit 1,70 nm bzw. 1,6(4) nm bestimmt. Auch Staub et al. [128] stellte für PTCDA auf Dekanthiolen sowohl die *Herringbone*- als auch die quadratische Phase mit einer Gitterkonstante von 1,66 nm fest. Die für PTCDA auf zwei Monolagen KBr auf Ag(111) gefundene Gitterkonstante der Phase stimmt also sehr gut mit Werten aus der Literatur überein.

Die dunklen Bereiche im Kelvin-Bild 6.8 b) entsprechen Flächen, die nicht von PTCDA bedeckt sind. Die Austrittsarbeit dieser Flächen wurde zu $\phi_{\text{KBr}/\text{Ag}(111)} = 3,69$ eV bestimmt. Interessanterweise ist die Austrittsarbeit des in Häufchen/Stäben wachsenden PTCDA trotz des Übergangs von 1 ML KBr zu 2 ML KBr konstant, es kommt offensichtlich nur auf die Orientierung der Moleküle an. Die Austrittsarbeit dieser Oberfläche ist gegenüber $\phi_{\text{KBr}/\text{Ag}(111)}$ erhöht, sie beträgt

$\phi_{\text{PTCDA}/\text{KBr}/\text{Ag}(111)} = 3,87 \text{ eV}$. Das planar wachsende PTCDA auf der zweiten ML KBr besitzt die höchste Austrittsarbeit, sie beträgt $\phi_{\text{PTCDA}/2\cdot\text{KBr}/\text{Ag}(111)} = 3,92 \text{ eV}$.

Das bromophile Verhalten von Ag führt zu einem starken Ladungsaustausch zwischen Ag-Substrat und dem KBr-Adsorbat [123]. Diese elektrostatische Wechselwir-

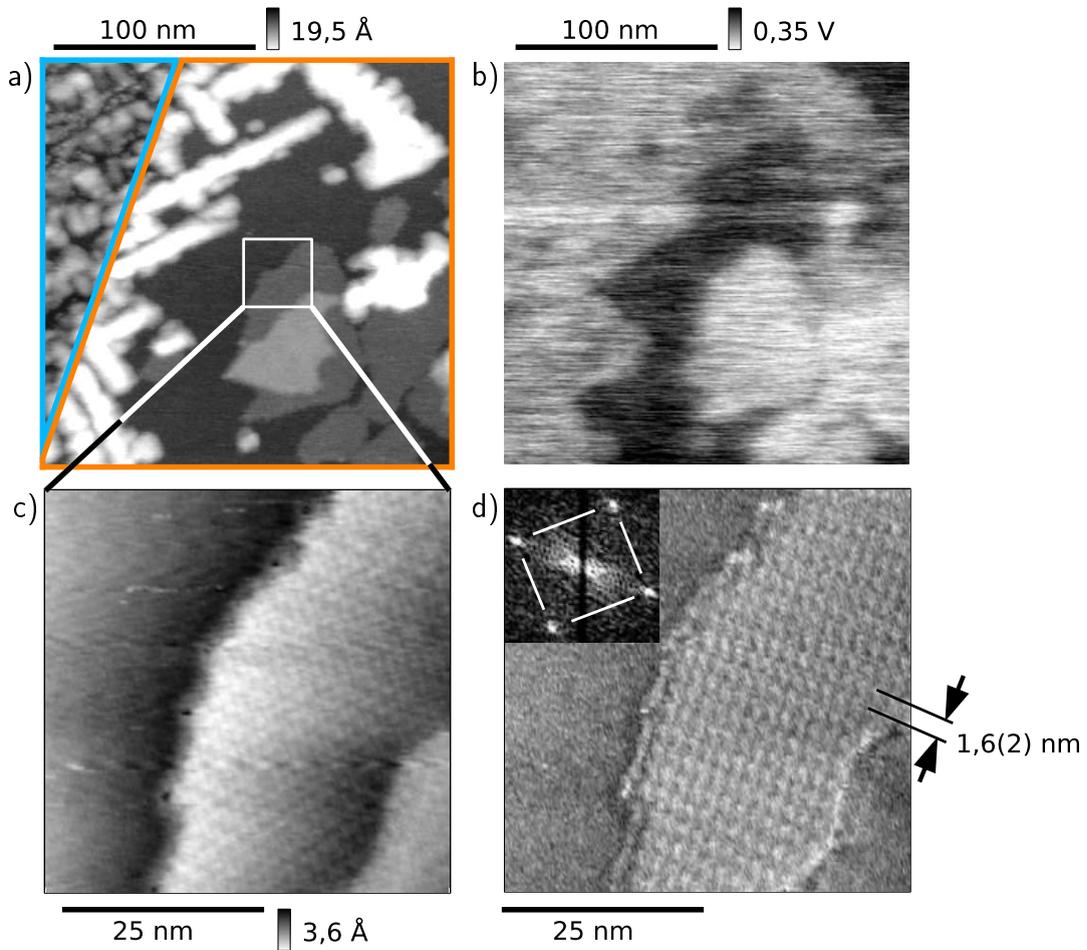


Abbildung 6.8: PTCDA, durch ein (blau) und zwei (orange) Monolagen KBr vom Ag(111) entkoppelt. Die Grenzlinie blau/orange markiert im Topographiebild a) gleichzeitig die [010]-Orientierung des KBr. PTCDA in Stabanordnung wächst vom 1-ML-Separationsbereich hinüber in den 2-ML-Separationsbereich, im Kelvin-Bild b) ist kein Unterschied der Austrittsarbeiten feststellbar. Bei der Aufzeichnung des Bildes war die Austrittsarbeit der Spitze während einiger Zeilen nicht konstant, sie erscheinen heller. Auf der zweiten Monolage KBr adsorbiert PTCDA offensichtlich in einer anderen Ausrichtung, diese Oberfläche besitzt eine höhere Austrittsarbeit als im Fall des in Stäben wachsenden PTCDA. Im Topographie- c) und Dämpfungsbild d) zeigt sich das geordnete Wachstum des PTCDA auf der zweiten Monolage KBr. Das Fourier-transformierte Dämpfungsbild ist in der linken, oberen Ecke von d) zu sehen.

$f_0 = 155,9 \text{ kHz}$, $A_0 = 1,3 \text{ nm}$, $U_{\text{mod}} = 0,5 \text{ V}_{\text{eff}}$, a) und b) $\Delta f = -33 \text{ Hz}$, c), d) $\Delta f = -70 \text{ Hz}$

kung ist mit der ersten Monolage KBr abgeschlossen und erstreckt sich nicht auf weitere Monolagen [36]. PTCDA, das auf der zweiten Monolage adsorbiert, müsste von der Ag(111)-Oberfläche entkoppelt aufwachsen. Auf ausgedehnten 2·KBr/Ag(111)-Terrassen sollten sich analog zu [117] größere PTCDA-Kristallite finden lassen.

Die gefundenen drei Bereiche unterschiedlichen Inselwachstums des PTCDA lassen auf verschiedene Wechselwirkungsstärken zwischen den Molekülen und der jeweiligen Oberfläche schließen. Um diesen Sachverhalt zu überprüfen, wurde eine theoretische Simulation durchgeführt, basierend auf einem Ising-Modell. Die Wechselwirkung zwischen benachbarten Molekülen ist darin bereits enthalten.

Erweitert wurde dieses Konzept einerseits durch die Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen übernächsten Nachbarmolekülen, andererseits durch das Einführen einer Wechselwirkung des PTCDA mit dem Substrat. Die Wechselwirkungsstärke der PTCDA-Moleküle untereinander wurde *First-principle*-Berechnungen von PTCDA-Dimeren entnommen [129,130]. Die Stärke der Wechselwirkung des PTCDA mit dem Substrat wurde anhand der Grenzwerte aus [99–101] eingestellt.

Die Oberflächenmobilität der Moleküle und die Wahrscheinlichkeiten der Adsorption auf und Desorption von der Oberfläche sind temperaturabhängig. Um auch dieses in die Simulation einzubeziehen, wurde der Metropolis-Monte-Carlo-Algorithmus eingebunden. Einzelheiten sind bei Morawetz et al. [131] zu finden.

Generell kann beobachtet werden, dass die Größe und Anzahl der gebildeten Molekülseln stark von der angenommenen Temperatur abhängt. Oberhalb einer kritischen Temperatur T_{krit} sind nur kleine Molekülgruppen bis hin zu Monomeren vorhanden. Unterhalb T_{krit} ergab die Simulation nur eine einzige, große Insel. T_{krit} selbst ist von den Wechselwirkungsstärken zwischen den Molekülen und zwischen Adsorbat und Substrat abhängig, größere Werte der Wechselwirkung führen zu erhöhtem T_{krit} .

Nur für Temperaturen, die in etwa der kritischen Temperatur T_{krit} entsprachen, ergab die Simulation zum Experiment passende Inselgrößen. Im Diagramm 6.9 ist für diesen Temperaturbereich die Verteilung der Inselgrößen dargestellt, die sich bei der zusätzlichen Berücksichtigung der Wechselwirkung mit den übernächsten Nachbarmolekülen (horizontale Pfeile = 1) und der Wechselwirkung der Moleküle mit dem Substrat (vertikale Pfeile = 1) ergeben.

Im Standardmodell ist nur die Wechselwirkung zwischen Nachbarmolekülen berücksichtigt (6.9 a). Wird die Wechselwirkung mit dem Substrat hinzugeschaltet b), so steigt T_{krit} an. Die Bindung der Moleküle an das Substrat dominiert die laterale Wechselwirkung, es bilden sich geordnete Inseln um einzelne Kondensationskeime herum und die Streuung der Inselgrößen wird stark reduziert.

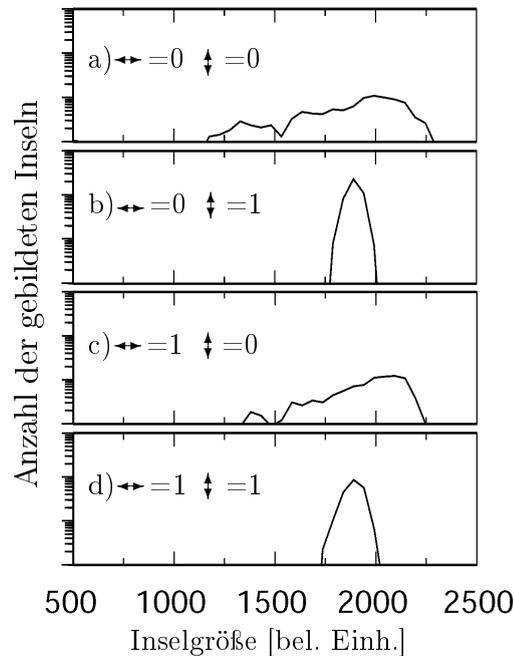


Abbildung 6.9: Verteilungen der Inselgrößen, simuliert für eine etwa der kritischen Temperatur T_{krit} entsprechenden Proben temperatur. Zusätzlich zur Wechselwirkung der Moleküle mit ihren nächsten Nachbarn wurde eine Wechselwirkung mit den übernächsten Nachbarn berücksichtigt (horizontale Pfeile = 1) und/oder eine Wechselwirkung der Moleküle mit dem Substrat eingeführt (vertikale Pfeile = 1).

Wird stattdessen die Wechselwirkung zu den übernächsten Nachbarn eingeschaltet (c), so steigt auch für diesen Fall T_{krit} an. Die laterale Wechselwirkung ist größer als die (nicht vorhandene) Wechselwirkung der Moleküle mit dem Substrat. Der Schwerpunkt der Inselgrößenverteilung verschiebt sich zu ausgedehnteren Inselgrößen hin, die Streuung der Inselgrößen wird kompakter. Im Vergleich zu a) entspricht diese Beobachtung einer hohen Ordnung der Moleküle.

Werden beide Wechselwirkungen (übernächste Nachbarn und zum Substrat) berücksichtigt (d), so dominiert zwar immer noch die Substratwechselwirkung. Es bilden sich aber im Vergleich zu b) vermehrt kleinere Inseln. Die verstärkte Wechselwirkung zwischen den Molekülen begünstigt solch ein Wachstum auch abseits von Kondensationskeimen, die Streuung der Inselgrößen nimmt zu.

Angewandt auf die drei gefundenen Bereiche unterschiedlichen Inselwachstums des PTCDA bedeutet dies, dass im rot markierten Bereich von Abb. 6.6 a), in dem das PTCDA direkt auf der Ag(111)-Oberfläche liegt, die vertikale Wechselwirkung dominiert, die Moleküle ordnen sich.

Im orange markierten Bereich hingegen herrscht die laterale Wechselwirkung vor, auch hier bilden sich große, geordnete Molekülinseln.

Ein Gleichgewicht der horizontalen und vertikalen Wechselwirkungen führt zu einem „Wetteifern“ zweier molekülordnender Kräfte. Dies führt im blau markierten Bereich zur Bildung von PTCDA-Häufchen und Stabwachstum, es lassen sich keine größeren Inseln finden.

Nun möchte ich zu einem ähnlichen Probensystem wechseln, um das Adsorptionsverhalten eines weiteren organischen Moleküls zu untersuchen. Das Substrat, KBr auf Ag(111), wird beibehalten, aber an die Stelle des PTCDA tritt nun Alq₃. Somit handelt es sich prinzipiell um den gleichen Probenaufbau mit einem Metalleinkristall, einer entkoppelnden (Mono-)Lage KBr und einem organischen Molekül.

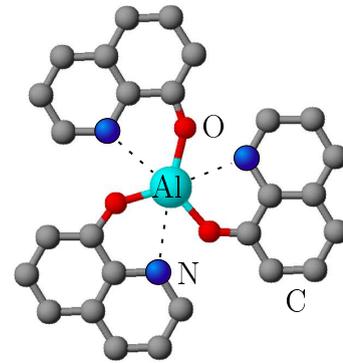


Abbildung 6.10: Alq₃-Molekül

6.5 Alq₃ auf KBr-bedecktem Ag(111)

Wird Alq₃ (siehe Abb. 6.10) auf eine teilweise mit KBr bedeckte Ag(111)-Oberfläche gedampft, so zeigt sich die in Abbildung 6.11 a) dargestellte Höhenverteilung. Der rot markierte Bereich, innerhalb dessen das Alq₃ direkt auf dem Ag(111)

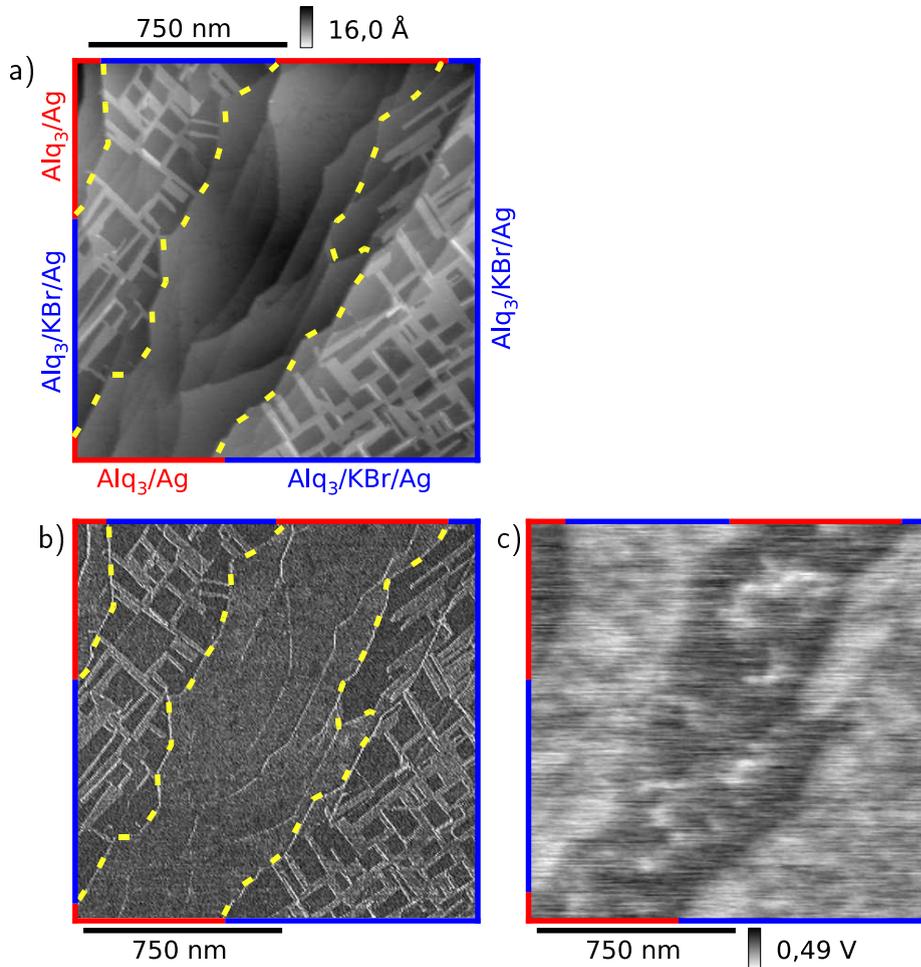


Abbildung 6.11: Teilweise mit KBr bedeckte Ag(111)-Oberfläche, mit Alq₃ bedampft. Im Topographiebild a) lassen sich die Bereiche mit (blauer Rand) und ohne (roter Rand) KBr-Schicht zwischen den organischen Molekülen und dem Metallsubstrat unterscheiden. Im Dämpfungsbild b) zeigt sich ein Materialkontrast zwischen Alq₃-bedecktem und KBr-bedecktem Ag(111), die gelb gestrichelte Linie kennzeichnet in a) und b) den Verlauf des KBr-Randes. Zusätzlich unterscheiden sich im blau markierten Bereich Flächen mit (heller) und ohne (dunkler) Alq₃ auf dem KBr. Das Kelvin-Signal c) zeigt, dass im roten Bereich der Alq₃-Film nicht komplett geschlossen ist, die hellen Flecken stammen von der hohen Austrittsarbeit des Ag(111). Bei dieser Materialkombination *erhöht* die Zwischenschicht KBr die Austrittsarbeit der Alq₃-bedeckten Flächen, sie liegt im blauen Bereich generell höher als im roten Bereich.

$$f_0 = 159,8 \text{ kHz}, \Delta f = -25 \text{ Hz}, A_0 = 1,6 \text{ nm}, U_{mod} = 0,5 \text{ V}_{\text{eff}}$$

zu liegen kommt, lässt sich deutlich vom blauen Bereich unterscheiden, wo eine Schicht KBr die organischen Moleküle vom Metallsubstrat entkoppelt. Das Dämpfungsbild 6.11 b) zeigt einen Materialkontrast, Alq_3 -bedeckte Oberflächen sind heller als KBr dargestellt. Damit lassen sich auch die Verläufe der KBr-Kanten als gelb gestrichelte Linien einzeichnen.

Die Topographie- (6.12 a) und Dämpfungsbilder (6.12 b) zeigen in vergrößerter Darstellung den Rand der KBr-Schicht. In der unteren Hälfte des Bildes befindet sich das Alq_3 auf dem blanken $\text{Ag}(111)$. Dieser Bereich ist im Topographiebild 6.12 d) noch einmal dargestellt. Deutlich zu sehen ist eine zweite Monolage Alq_3 , die auf einer ersten, geschlossenen Monolage aufgewachsen ist. Zur Verdeutlichung der hohen

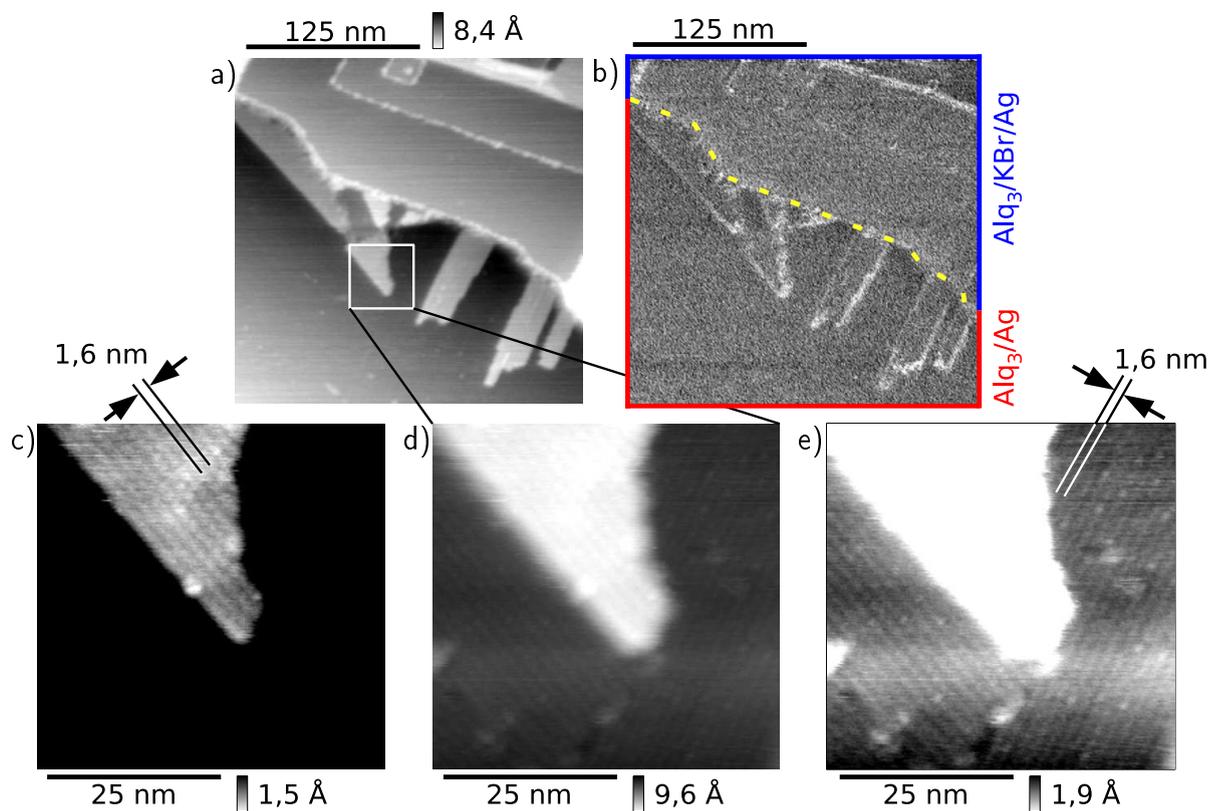


Abbildung 6.12: Kante der KBr-Zwischenschicht, zu sehen im Topographie- a) und Dämpfungsbild b) (gelb gestrichelt). In der oberen Bildhälfte *mit* KBr-Schicht sind nur geringe Teile der KBr-Terrasse und die Stufenkante zwischen der ersten und zweiten Monolage KBr mit Alq_3 bedeckt. In der unteren Bildhälfte *ohne* Zwischenschicht hat sich stellenweise eine zweite Monolage auf der ersten Monolage Alq_3 gebildet. Der Haftkoeffizient direkt auf dem Ag -Substrat und an der KBr-Kante ist offensichtlich höher als auf der KBr-Terrasse. Im Topographiebild d) sind die ersten beiden Monolagen Alq_3 auf $\text{Ag}(111)$ dargestellt, zur Verdeutlichung der Molekülordnung wurde die Grauskalierung in den Bildern c) und e) an die erste bzw. zweite Monolage angepasst.

$f_0 = 159,8$ kHz, $A_0 = 4,1$ Å, $U_{mod} = 0,5$ V_{eff}, a) und b) $\Delta f = -45$ Hz, c) bis e) $\Delta f = -64$ Hz

molekularen Ordnung in beiden Ebenen wurde der Kontrast der Bilder c) und e) angepasst, ansonsten sind sie mit d) identisch.

Die Kante der zweiten Monolage KBr im oberen Teil des Topographiebildes (6.12 a) ist parallel zur [110]-Orientierung des (111)-Metallsubstrates ausgerichtet (Referenzen [119,120], siehe Kapitel 6.2, Seite 82). Das Alq₃ bildet auf Ag(111) nebeneinander liegende Stäbe. Sie sind parallel zur Kante der zweiten Monolage KBr ausgerichtet und somit also auch parallel zu einer der [110]-Richtungen des Ag(111)-Substrates.

Der laterale Abstand der Stäbe beträgt 1,6 nm, der Höhenunterschied zwischen der ersten und der zweiten Monolage Alq₃ misst etwa 1,0 nm. Aus diesen Werten kann geschlossen werden, dass die Alq₃-Stäbe auf jeder sechsten Atomreihe der Ag(111)-Oberfläche adsorbiert sind. Ihre Rotationssymmetrieachse liegt dabei parallel zur Oberfläche, der intermolekulare Abstand entlang eines Stabes war nicht zu ermitteln.

In der oberen Hälfte der Bilder 6.12 a) und b) sind außer den Stufenkanten zwischen der ersten und zweiten Monolage KBr nur wenige Gebiete der KBr-Terrassen mit Alq₃ bedeckt. Der Haftkoeffizient scheint auf der KBr-Oberfläche, verglichen mit dem Ag(111)-Substrat, geringer zu sein.

Die Ordnung des Alq₃ auf den KBr-Terrassen ist im Topographiebild 6.13 a) dargestellt. Das Alq₃ bildet einen durch viele Löcher unterbrochenen Film mit der gleichen Höhe wie die Stäbe auf der Ag(111)-Oberfläche. Nur vereinzelt ist eine zweite Monolage Alq₃ zu sehen, markiert durch gelbe Pfeile. Die kleineren Höhenunterschiede (orange Pfeile) lassen sich der Stufenhöhe von KBr-Inseln (3,3 Å) oder Ag(111)-Terrassen (2,3 Å) oder einem ganzzahlig Vielfachen dieser Höhen zuordnen.

Die Topographie- 6.13 b) und Dämpfungsbilder 6.13 c) zeigen mit molekularem Kontrast den in a) markierten Bereich, das Alq₃ überdeckt hier eine KBr-Stufenkante. Der Winkel ξ zwischen den unterschiedlichen Orientierungen der Reihen ist nicht exakt 90°, sondern weicht davon um etwa 10° ab.

Dies ist auch im Bild 6.13 a) zu erkennen, die Löcher im Alq₃-Film sind nicht exakt rechteckig. Das gelbe Kreuz in Abbildung 6.13 c) verdeutlicht den Winkel zwischen den einzelnen Molekülreihen und den dazu quer verlaufenden Furchen im Dämpfungsbild. Auch dieser Schnittwinkel weicht um 9,7° von 90° ab.

Der laterale Abstand zwischen den einzelnen Molekülreihen beträgt 1,4(7) nm, der Abstand der dazu quer verlaufenden Gräben misst 1,9(3) nm. Vergleicht man den Abstand der Reihen mit der Gitterkonstante von KBr (0,660 nm), so entspricht er grob 2,5 Gitterkonstanten oder 5 Ionenabständen. Geht man davon aus, dass die Alq₃-Moleküle immer auf dem gleich Salz-Ion adsorbieren, so lässt sich der von 90° abweichende Winkel erklären: Die Moleküle adsorbieren mit einem lateralen Abstand

von 2,5 [100]- und 0,5 [010]-KBr-Gitterkonstanten. Der Winkel zwischen den Reihen und dem KBr-Substrat beträgt somit rechnerisch $11,3^\circ$, dies entspricht sehr genau den gemessenen Winkeln.

Ishikawa et al. [132] führten Messungen zur Reflexion mittlereenergetischer Elektronen an einem mit Alq_3 bedampften KBr-Einkristall durch. Sie schlossen auf eine eindimensionale Orientierung der Alq_3 -Moleküle entlang der [110]-Richtung des KBr-Substrates, der intermolekulare Abstand betrug hierbei 0,89 nm. Weder Ori-

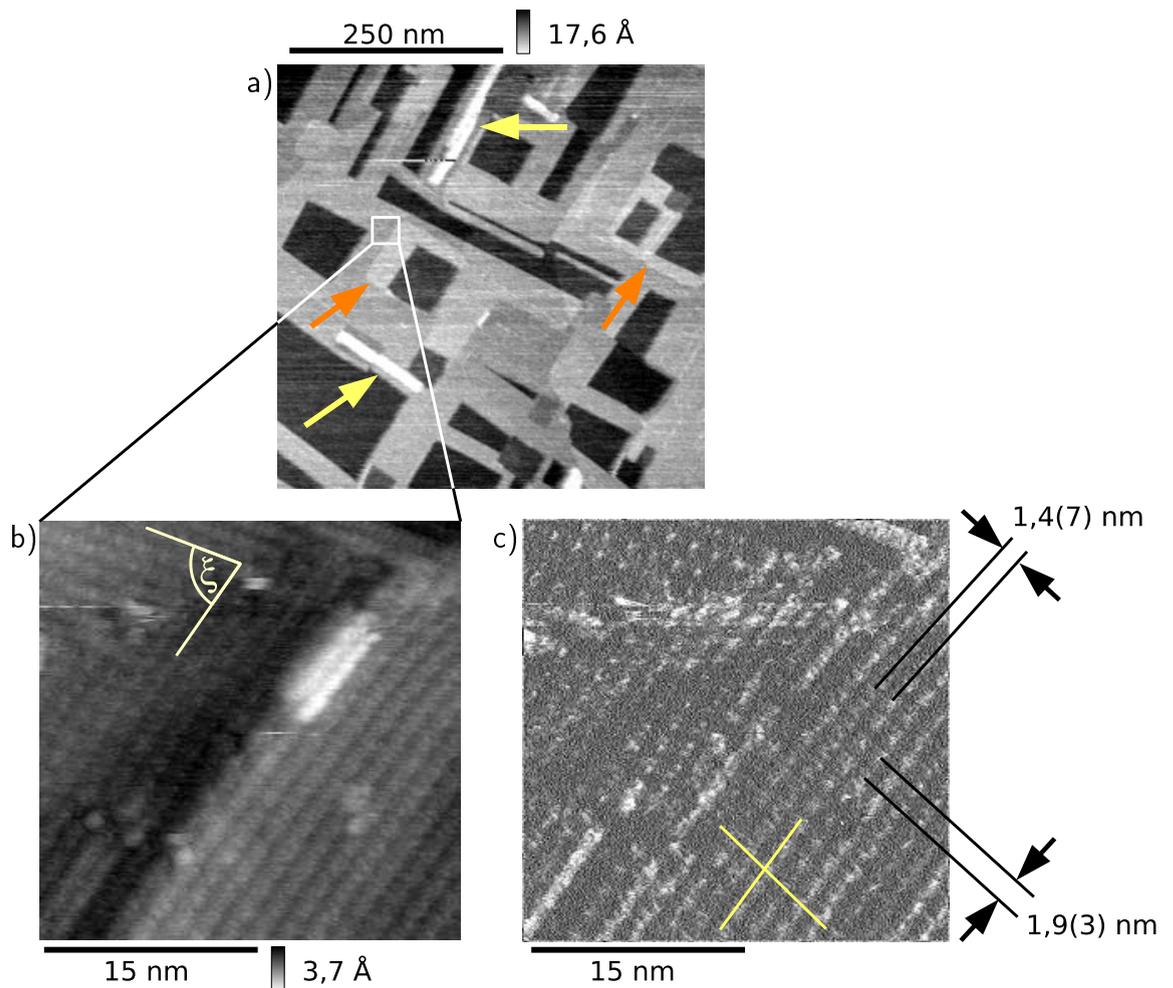


Abbildung 6.13: Topographie- (a, b) und Dämpfungsbilder c) von Alq_3 auf KBr auf $\text{Ag}(111)$. Der Alq_3 -Film mit einer Monolage Dicke ist durch viele Löcher unterbrochen, eine zweite Monolage ist durch gelbe Pfeile markiert. Geringe Höhenunterschiede können KBr- oder $\text{Ag}(111)$ -Terrassenstufen zugeordnet werden (orange Pfeile). Der Abstand der Molekülreihen in b) beträgt 1,4(5) nm, der Winkel ξ der unterschiedlichen Orientierungen weicht um etwa 10° von 90° ab, auch erkennbar an den nicht exakt rechteckigen Löchern in a). Der Schnittwinkel der gelben Geraden in c) beträgt $80,3^\circ$ bzw. $99,7^\circ$.

$f_0 = 173,3$ kHz, $A_0 = 1,9$ nm, $U_{mod} = 0,5$ V_{eff}, a) $\Delta f = -15$ Hz, b) und c) $\Delta f = -22$ Hz

entierung noch lateraler Molekülabstand passen zu den hier gezeigten Ergebnissen. Einerseits könnte dies an der Substrat-Präparationsmethode von Ishikawa et al. liegen, bei der der KBr-Einkristall *ex situ* gespalten wurde. Andererseits weist unser KBr-Substrat eine hohe Stufenkanten-Dichte auf, die Moleküle könnten in ein Wachstum (beinahe) parallel oder rechtwinklig zur Salzkante gezwungen werden.

Brinkmann et al. [133] führten Röntgenbeugungsmessungen an pulverisierten Alq₃-Kristallen durch. Die Gitterkonstanten der dabei gefundenen α -Phase betragen $a = 6,26 \text{ \AA}$, $b = 12,91 \text{ \AA}$ und $c = 14,74 \text{ \AA}$, die Winkel der triklinen Einheitszelle wurden zu $\alpha = 109,7^\circ$, $\beta = 89,7^\circ$ und $\gamma = 97,7^\circ$ bestimmt.

Der beobachtete Abstand der Reihen stimmt mit c überein. Der Abstand der Gräben entspricht recht genau dem Dreifachen von a , das Alq₃ könnte auf dem KBr-Substrat eine Überstruktur bilden, bei der nur jedes dritte Molekül einen Kontrast im Dämpfungssignal hervorruft. Es kann also davon ausgegangen werden, dass es sich bei der gefundenen Anordnung des Alq₃ um eine ähnliche Ausrichtung der Moleküle wie in der von Brinkmann et al. gemessenen α -Phase handelt. Das KBr/Ag(111)-Substrat beeinflusst mit seiner Gitterkonstante und der Vielzahl von Stufenkanten die Ausrichtung der Moleküle, dies erklärt die Abweichung der mit dem AFM gemessenen Winkel.

Bei der Simulation der Molekülinselgrößen wurden nur dann großflächige Gebiete erhalten, wenn entweder die laterale Wechselwirkung zwischen den Molekülen oder die vertikale Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat dominierte. Alq₃ bildet sowohl direkt auf Ag(111) als auch auf KBr/Ag(111) großflächige Inseln, eine der beiden Wechselwirkungen herrscht vor.

Das Vorhandensein von Alq₃-Stäben, die sich parallel auf der Oberfläche ausrichten, legt eine dominierende intermolekulare Wechselwirkung nahe. Im Gegensatz zum vorangegangenen Kapitel 6.4, in dem PTCDA auf der ersten und zweiten Monolage KBr auf Ag(111) ein unterschiedliches Wachstum zeigte, ist solch ein Verhalten des Alq₃ nicht feststellbar.

Zurück zum Kelvin-Bild 6.11 c): Im rot umrandeten Bereich zeigen sich helle Flecken. Diese stammen vom Ag(111)-Substrat mit seiner hohen Austrittsarbeit von $\phi_{\text{Ag}(111)} = 4,74 \text{ eV}$, die Bedeckung des Metallkristalls mit Alq₃ ist hier nicht komplett geschlossen.

Um absolute Werte der Austrittsarbeit aus dem Kelvin-Bild 6.11 c) zu erhalten, bietet sich KBr-bedecktes Ag(111) zur Kalibrierung an, die Austrittsarbeit dieser Oberfläche war in Kapitel 6.4 mit $\phi_{\text{KBr}/\text{Ag}(111)} = 3,69 \text{ eV}$ bestimmt worden.

Das Alq₃ wird im Vergleich zu dieser Oberfläche dunkler abgebildet, die Austrittsarbeit ist generell geringer als für KBr/Ag(111). Direkt auf dem Ag(111) ad-

sorbiertes Alq_3 lässt sich zu $\phi_{\text{Alq}_3/\text{Ag}(111)} = 3,4(2)$ eV bestimmen, die Austrittsarbeit des durch KBr vom Metall entkoppeltes Alq_3 beträgt $\phi_{\text{Alq}_3/\text{KBr}/\text{Ag}(111)} = 3,4(6)$ eV.

Bei der hier gezeigten Kombination von Metall und organischem Molekül konnte *keine* Reduktion der Austrittsarbeit durch Einfügen einer Alkali-Bromid-Zwischenschicht gemessen werden, vielmehr wurde die Austrittsarbeit durch das KBr *erhöht*. Von Mori et al. [53] durchgeführte UPS-Messungen ergaben für ein ähnliche Probensystem $\text{Alq}_3/\text{LiF}/\text{Al}$ eine Austrittsarbeit von $\phi_{\text{Alq}_3/\text{LiF}/\text{Al}} = 2,65$ eV, ohne die LiF-Zwischenschicht ermittelten sie $\phi_{\text{Alq}_3/\text{Al}} = 3,26$ eV. Bei dieser Kombination von Metall und Alq_3 ist das Einfügen einer Schicht LiF zur Verringerung der Austrittsarbeit sinnvoll.

6.6 Zusammenfassung

Es wurde das Wachstumsverhalten der organischen Moleküle PTCDA und Alq_3 auf KBr-bedecktem Au(111) und Ag(111) untersucht. Besonderes Augenmerk lag auf einer unterschiedlichen Orientierung der Moleküle durch die Präsenz des Metallsubstrats im Vergleich zu ihrem Wachstum auf einem KBr-Einkristall. Bei der Adsorption von KBr auf das Metall kam es zur Bildung eines Grenzflächendipols. Je nach Stärke des Dipols und der Entkopplung der Moleküle vom Metall führte dies zu unterschiedlichen Orientierungen.

Bei der Untersuchung des Wachstums von PTCDA auf mit einer Monolage KBr bedecktem Au(111) zeigte sich, dass das PTCDA auf dem Salzfilm Kristallite von mehreren (102)-Ebenenabständen Höhe bildet. Das gleiche Wachstum wurde auf einem KBr-Einkristall beobachtet, die Präsenz des Metallsubstrats hatte also keinen Einfluss.

Die Austrittsarbeit der KBr-bedeckten Au(111)-Oberfläche wurde zu $\phi_{\text{KBr}/\text{Au}(111)} = 4,70$ eV bestimmt. Auf den PTCDA-Inseln wurde die Austrittsarbeit zu $\phi_{\text{PTCDA}/\text{KBr}/\text{Au}(111)} = 4,64$ eV ermittelt.

Auf dem Ag(111)-Substrat wurden drei verschiedene Wachstumsarten des PTCDA identifiziert, je nachdem, ob die organischen Moleküle durch 0, 1 oder 2 Monolagen KBr vom Ag entkoppelt waren. Dies ließ auf unterschiedliche Wechselwirkungsstärken zwischen den Molekülen selbst und zur jeweiligen Oberfläche schließen. Eine theoretische Simulation, basierend auf einem modifizierten Ising-Modell, diente zur Verifizierung.

Direkt auf der Ag-Oberfläche lag sehr wahrscheinlich ein Wachstum der Moleküle in der *Herringbone*-Struktur vor. Die Moleküle waren geordnet, der Vergleich mit

den Simulationsergebnissen ließ auf eine dominierende Wechselwirkung der Moleküle mit dem Substrat schließen.

Beim Bedampfen von Ag(111) mit KBr wurden die Brom-Ionen durch eine schwache Bindung an das Ag gebunden. Der dabei stattfindende Ladungsaustausch führte zur Bildung eines Grenzflächendipols zwischen Salz und Metallsubstrat. Die Austrittsarbeit der Ag(111)-Oberfläche von $\phi_{\text{Ag}(111)} = 4,74$ eV wurde durch die Monolage KBr auf $\phi_{\text{KBr}/\text{Ag}(111)} = 3,69$ eV erniedrigt. Der Grenzflächendipol war die Ursache für ein ungeordnetes Wachstum des PTCDA in Häufchen und einem nur lokal geordnetem Wachstum in Stäben, es handelte sich hierbei um die (010)-Ebene von α -PTCDA. Das Simulationsergebnis wies auf etwa gleich starke Wechselwirkungen des PTCDA zwischen den Molekülen und zum Substrat hin. Die Austrittsarbeit dieser Oberfläche betrug $\phi_{\text{PTCDA}/\text{KBr}/\text{Ag}(111)} = 3,87$ eV.

Der Grenzflächendipol beschränkte sich auf die ersten Monolage KBr, PTCDA auf zwei Monolagen KBr wuchs vom Ag(111) entkoppelt auf. Es wurde eine Orientierung der Moleküle in der quadratischen Phase vorgefunden, die Gitterkonstante betrug 1,6(2) nm. In diesem Fall dominierte die intermolekulare Wechselwirkung, es bildeten sich große, geordnete Inseln. Die Austrittsarbeit dieser Oberfläche wurde zu $\phi_{\text{PTCDA}/2\text{-KBr}/\text{Ag}(111)} = 3,92$ eV ermittelt.

Die Resultate zeigen, dass ultradünne Salzfilme geeignete Kandidaten darstellen, um organische Moleküle von Metallen zu entkoppeln und damit das Wachstum geordneter Molekülschichten auf beispielsweise Metallelektroden durch die Selbstorganisation der Moleküle ermöglichen.

Kapitel 7

Messung von Oberflächen-Photospannungen mittels KPFM

Dass KPFM zum Verfolgen sich zeitlich ändernden Oberflächenpotentiale bei gleichzeitiger Ortsauflösung geeignet ist, wurde bereits in Kapitel 3.15 diskutiert. In diesem Abschnitt kommt nun KPFM zum Einsatz, um durch zeitliche Variation der Beleuchtungsintensität die generierte Photospannung einer lokal unterschiedlich dotierten Siliziumprobe und einer organischen Solarzelle zu ermitteln.

Eine niederfrequente Intensitätsmodulation (≈ 1 Hz) erlaubt auf beiden Proben das Messen quantitativer Potentiale. Höhere Modulationsfrequenzen (≈ 100 Hz) gestatten nach einer Kalibrierung das Aufzeichnen eines quantitativen Photospannungs-Bildes. Weiterhin wird bestätigt, dass die aus der Halbleiterphysik bekannte logarithmische Abhängigkeit der Photospannung von der Beleuchtungsintensität im Experiment mit KPFM für beide Proben reproduziert werden kann.

7.1 Einleitung

Das thermische Gleichgewicht an der Oberfläche eines Halbleiters ist gekennzeichnet durch einen Ladungsaustausch zwischen dem Halbleitervolumen und den Oberflächenzuständen. Es kommt zu einer Oberflächenladung in den Zuständen zwischen Valenz- und Leitungsband, die durch eine Raumladungszone unter der Oberfläche mit entgegengesetztem Vorzeichen ausgeglichen wird. Diese Ladungstrennung verursacht eine Bandverbiegung, es bildet sich ein elektrisches Feld unter der Oberfläche aus.

Wird der Halbleiter mit Licht beleuchtet, dessen Photonenenergie größer als die Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband ist, so werden Elektron-Loch-Paare gebildet. Die Minoritäts-Ladungsträger bewegen sich wegen des elektrischen Feldes in Richtung der Oberfläche, sie rekombinieren mit den Oberflächenladungen. Durch diesen Strom reduziert sich die Bandverbiegung, das Oberflächenpotential ändert sich um die „Oberflächen-Photospannung“ (engl.: surface photovoltage, SPV) von seinem Gleichgewichts-Zustand.

Eine Möglichkeit zur theoretischen Beschreibung der Oberflächen-Photospannung ist die Benutzung eines Schottky-Kontaktes, die Metall-Elektrode mit ihrer Fermi-Energie ersetzt hierbei die Oberflächenzustände des Halbleiters [134]. Der durch das Licht verursachte Photostrom J aus Minoritäts-Ladungsträgern wird durch einen Ausgleichstrom aus dem Halbleitervolumen kompensiert, die Photospannung kann dann mit

$$U_{SPV} = \frac{kT}{e} \ln\left(1 + \frac{J}{J_0}\right) \quad (7.1)$$

berechnet werden [134, 135], wobei sich $J_0 = A^* T^2 e^{(-\Phi_B/kT)}$ aus der Richardson-Konstante A^* , der Schottky-Barrierenhöhe Φ_B und der Temperatur T berechnen lässt.

Der Zugang über die Photospannung stellt eine Möglichkeit zur Erfassung der elektronischen Oberflächenzustände auf molekularer und atomarer Skala dar. Außerdem können damit Eigenschaften des Halbleiters wie z. B. die Ladungsträger-Beweglichkeit, Rekombinationsgeschwindigkeiten oder Diffusionslängen ermittelt werden [136].

Mit einem STM kann die Oberflächen-Photospannung mit hoher lateraler Auflösung ermittelt werden, die Benutzung dieser Technik hat aber auch Nachteile. Ein vorhandenes elektrisches Feld zwischen Spitze und Probe kann in Halbleitern mit geringer Oberflächen-Zustandsdichte eindringen und die Bandverbiegung beeinflussen. Gleiches gilt für das Messen der Photospannung bei einem von Null abweichenden Tunnelstrom: Das thermische Gleichgewicht wird gestört [135] und das Messergebnis verfälscht.

Letzteres Problem wird bei der Benutzung eines AFMs vermieden. (FM-)KPFM bietet eine hohe laterale Auflösung und ermöglicht die quantitative Bestimmung von sich zeitlich ändernden Oberflächenpotentialen. Wird, wie in den Kapiteln 3.3 und 3.4 beschrieben, ein phasenempfindlicher Gleichrichter zur Minimierung der elektrostatischen Wechselwirkung verwendet, so muss bedacht werden, dass die notwendige Modulationsspannung bereits einen Einfluss auf das Messergebnis haben kann. In Kapitel 3.13 wurde gezeigt, dass eine Modulationsspannung der Größenordnung $100 \text{ mV}_{\text{eff}}$ für einen stabilen Kelvin-Regelkreis genügt. Der Einfluss der

elektrostatischen Felder auf den Halbleiter kann also weitestgehend reduziert werden.

Im Folgenden sollen die Ergebnisse von (Oberflächen-)Photospannungs-Messungen an einer Silizium-Oberfläche mit lokal unterschiedlicher Dotierung sowie an einer organischen Solarzelle, bestehend aus den Molekülen C_{60} und $ZnPc$, gezeigt werden.

7.2 Herstellung der lokal dotierten Siliziumoberfläche

Als Grundmaterial wurde eine leicht n-dotierte Silizium-(100)-Oberfläche mit $N_D = 10^{15} \frac{1}{\text{cm}^3}$ benutzt. Eine thermisch hergestellte, 200 nm dicke Oxidschicht wurde mit einem Photolithographie-Lack beschichtet und das SiO_2 nach der Belichtung durch eine Maske in 2 μm breiten Streifen durch Ätzen entfernt. Anschließend wurden Bor-Ionen ($E = 30 \text{ keV}$, Dosis = $5 \cdot 10^{14} \frac{1}{\text{cm}^2}$) implantiert und die Probe bei 900°C für 30 Minuten getempert. Das Ergebnis sind hoch p-dotierte Gebiete ($N_A = 10^{18} \dots 10^{19} \frac{1}{\text{cm}^3}$), durch leicht n-dotierte Streifen voneinander getrennt.

Beim anschließenden Ätzen zur Entfernung von Photolithographielack und restlichem SiO_2 wurden auch die n-dotierten Streifen etwas abgetragen. Sie lassen sich damit im Topographiebild erkennen. Außerdem wurde die Breite der p-Streifen in einigen Bereichen der Probe variiert, eine eindeutige Differenzierung der Oberfläche ist damit problemlos möglich.

Die sich auf der Oberfläche bildende natürliche Oxidschicht wurde vor den Messungen im UHV nicht entfernt oder verändert.

7.3 Messungen auf gestreift dotiertem Silizium

Die Beleuchtung der Siliziumoberfläche erfolgte mit dem Licht eines Argon-Ionen-Lasers mit den Wellenlängen $\lambda = 488 \text{ nm}$ und $\lambda = 514 \text{ nm}$ mit einem Einfallswinkel von etwa 70° zur Senkrechten der Oberfläche. Das Licht wurde auf der Probe zu einem Fleck von etwa 0,2 mm Durchmesser fokussiert. Zur Messung der Photospannung kamen PtIr-beschichtete Spitzen zum Einsatz; die Beleuchtung einer nicht metallisierten Spitze aus hoch n-dotiertem Silizium würde eine störende zusätzliche Photospannung verursachen.

In Abbildung 7.1 wurde die Beleuchtung mit der vierfachen Zeilenfrequenz (= 1 Hz) durch eine Schlitzscheibe moduliert. Das Topographiebild 7.1 a) zeigt die diagonal

verlaufenden p- und n-dotierten Streifen. Die bei der Probenherstellung n-dotierten, tiefer geätzten Bereiche können im Topographiebild eindeutig zugewiesen werden.

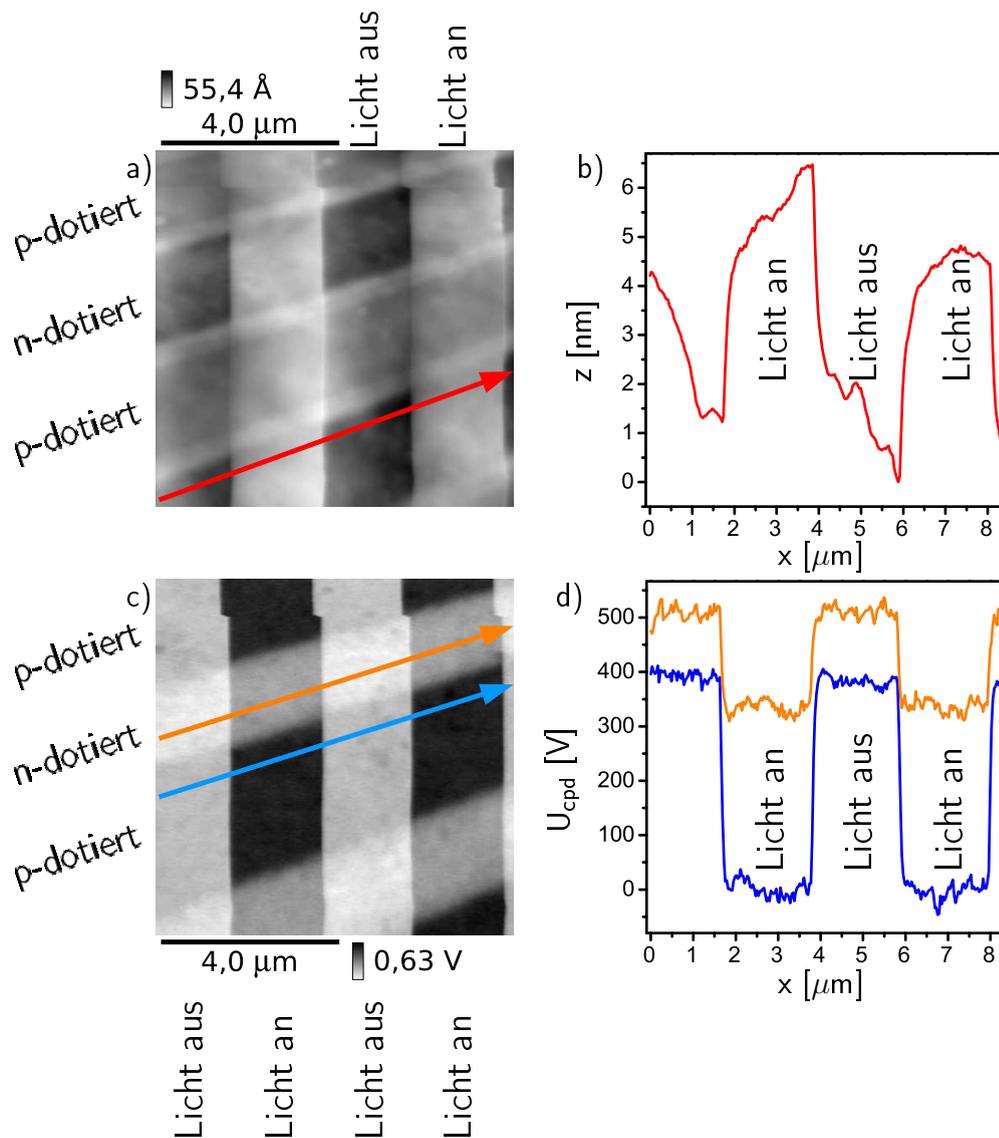


Abbildung 7.1: Im Topographiebild a) lassen sich die diagonal verlaufenden p- und n-dotierten Streifen durch ihre Höhe unterscheiden, die n-dotierten Streifen liegen tiefer. Die Beleuchtung wurde mit einem ganzzahlig Vielfachen der Raster-Zeilenfrequenz moduliert. Die Lichtleistung führte zu einer Erwärmung von Probe und Spitze, die dadurch induzierte thermische Ausdehnung lässt „höhere“ Stege parallel zur Bildkante entstehen. Der Höhenverlauf längs des roten Pfeils ist in b) dargestellt. Das Kelvin-Bild c) zeigt innerhalb der Stege ohne Beleuchtung eine höhere Austrittsarbeit der n-dotierten Streifen, verglichen mit den p-dotierten Bereichen. Mit Beleuchtung muss in beiden Bereichen eine negativere Spannung zur Kompensation der elektrostatischen Wechselwirkung an die Probe angelegt werden, die generierte Oberflächen-Photospannung ist positiv. Die Potentialverläufe entlang der orangen und blauen Linien sind in d) dargestellt.

$f_0 = 59,4$ kHz, $\Delta f = -25$ Hz, $A_0 = 7,7$ nm, $U_{mod} = 0,74$ V_{eff}

Die parallel zur Bildkante verlaufenden Stege werden durch die Beleuchtungsmodulation hervorgerufen. Die Lichtleistung erwärmt Probe und Spitze samt Federballen, die thermische Ausdehnung wird vom Topographieregler als „höher“ aufgezeichnet. Eine herausgegriffene Topographielinie ist in 7.1 b) zu sehen, der exponentielle Verlauf beim Abkühlen und Erwärmen wird qualitativ wiedergegeben.

Die Minimierung der elektrostatischen Wechselwirkung wird von diesen thermischen Einflüssen nicht beeinträchtigt, das Kelvin-Bild 7.1 c) zeigt keine Artefakte. Wird die Beleuchtung eingeschaltet, werden beide Bereiche dunkler abgebildet. Es ist eine negativere Probenspannung zur Kompensation der elektrostatischen Wechselwirkung mit der Spitze vonnöten, p- und n-dotierte Bereiche generieren also beide eine positive Oberflächen-Photospannung.

Der Potentialverlauf entlang der eingezeichneten Pfeile ist in 7.1 d) dargestellt. Das Oberflächenpotential des p-dotierten Bereichs ist gegenüber den n-dotierten Streifen im Dunkeln um ≈ 120 mV, im Hellen um ≈ 320 mV *positiver*. Im Halbleitervolumen ist das Potential der p-dotierten Bereiche im Vergleich zu den n-dotierten Bereichen etwa 800 mV *negativer*. Die gemessene Oberflächen-Potentialdifferenz von nur etwa 200 mV weist also darauf hin, dass die Position der Fermi-Energie stark von Oberflächen-Zuständen beeinflusst wird.

Es ist anzunehmen, dass im n-dotierten Bereich an der Oberfläche eine Bandverbiegung nach oben stattfindet, bei den p-dotierten Streifen liegt eine Verbiegung der Bänder nach unten vor. Wird der Halbleiter beleuchtet, so wäre im n-dotierten Bereich eine Verschiebung des Oberflächen-Potentials in positiver Richtung, in den p-dotierten Streifen eine negative Oberflächen-Photospannung zu erwarten. Das Experiment zeigt jedoch für *beide* Bereiche eine positive Photospannung, ≈ 180 mV für n- und ≈ 380 mV für p-dotierte Streifen.

Die Herstellung der Probe erklärt diese Besonderheit: Da Bor nur etwa 250 nm tief in die Oberfläche implantiert wurde, ist der p-dotierte Bereich sehr dünn und es liegt ein p-n-Übergang unter dem p-Bereich vor. Im n-dotierten Silizium liegt die Fermi-Kante E_F bei

$$E_F = E_C - kT \ln(N_C/N_D) = E_C - 256 \text{ meV} , \quad (7.2)$$

im p-dotierten Bereich bei

$$E_F = E_V + kT \ln(N_V/N_A) = E_V + 59 \text{ meV} . \quad (7.3)$$

Bei einer Temperatur von 300 K betragen die Leitungsband- und Valenzband-Zustandsdichten $N_C = 2,8 \cdot 10^{19} \frac{1}{\text{cm}^3}$ und $N_V = 1,04 \cdot 10^{19} \frac{1}{\text{cm}^3}$. N_A und N_D sind die eindotierten Akzeptor- und Donator-Dichten. Die Bandlücke von Silizium beträgt $\approx 1,1$ V,

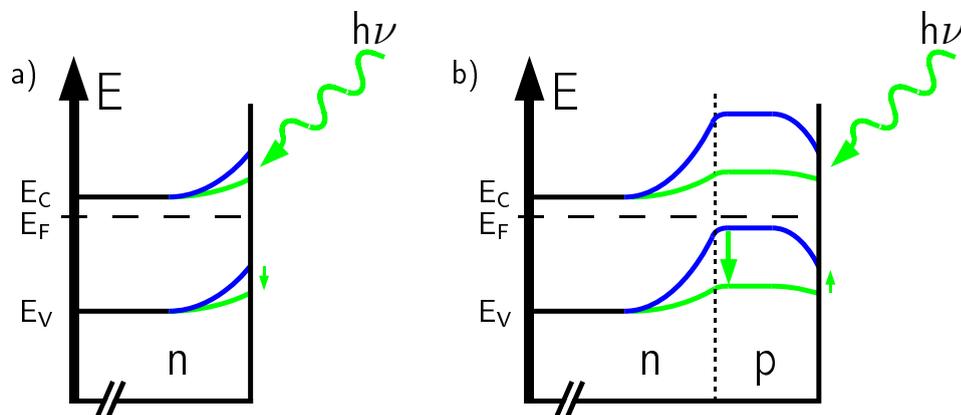


Abbildung 7.2: Skizze der Bänderstruktur der leicht n-dotierten a) und stark p-dotierten b) Bereiche ohne (blau) und mit (grün) Beleuchtung. Das Laserlicht dringt etwa doppelt so tief in die Oberfläche ein wie in b) Bor-Ionen in das Silizium eindotiert wurden, so dass der p-n-Übergang im Halbleiter-Volumen beleuchtet wird. Die durch die Abflachung des p-n-Übergangs verursachte Potentialverschiebung dominiert die kleinere Oberflächen-Photospannung mit dem „richtigen“ Vorzeichen.

somit erhält man eine Potentialdifferenz am p-n-Übergang von etwa 0,79 V. Die Breite der Raumladungszone d_{RLZ} beträgt [137]

$$d_{RLZ} = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0}{e} \frac{N_A + N_D}{N_A \cdot N_D} U}. \quad (7.4)$$

Für einen stark asymmetrisch dotierten p-n-Übergang mit $N_A \gg N_D$ vereinfacht sich diese Gleichung zu

$$d_{RLZ} = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0 U}{e N_D}}. \quad (7.5)$$

Die Breite der Raumladungszone beträgt somit $d_{RLZ} = 1,0 \mu\text{m}$ und befindet sich fast vollständig im n-dotierten Bereich. Der optische Absorptionskoeffizient von $\alpha = 2 \cdot 10^{-4} \frac{1}{\text{cm}}$ bei den verwendeten Wellenlängen entspricht einer Eindringtiefe des Lichtes von etwa $\alpha^{-1} = 500 \text{ nm}$ [138].

Somit wird nicht nur an der Oberfläche eine Photospannung generiert, auch der p-n-Übergang wird beleuchtet, die dort erzeugten Ladungsträgerpaare reduzieren die Bandverbiegung des Übergangs. Die kleine Verringerung der Bandverbiegung an der Oberfläche mit dem „richtigen“ Vorzeichen wird durch die größere Abflachung des Übergangs in der Tiefe des Halbleiters dominiert. Der Verlauf der Bänder im p- und n-dotierten Bereich ist in Abbildung 7.2 dargestellt.

Die obersten Zeilen der Bilder 7.1 a) und c) wurden mit einer geänderten Phasenbeziehung zwischen der schnellen Raster-Bewegung und der Beleuchtungsmodu-

lation aufgezeichnet, weshalb die durch das Licht verursachten Streifen leicht in x-Richtung versetzt sind.

7.4 Beleuchtungsmodulation

Die langsame Beleuchtungsmodulation während des Aufzeichnens der Bilder 7.1 verursachte im Topographiekanal starke Artefakte. Diese thermische Störung kann durch Erhöhung der Modulationsfrequenz verringert werden, in Abbildung 7.3 wur-

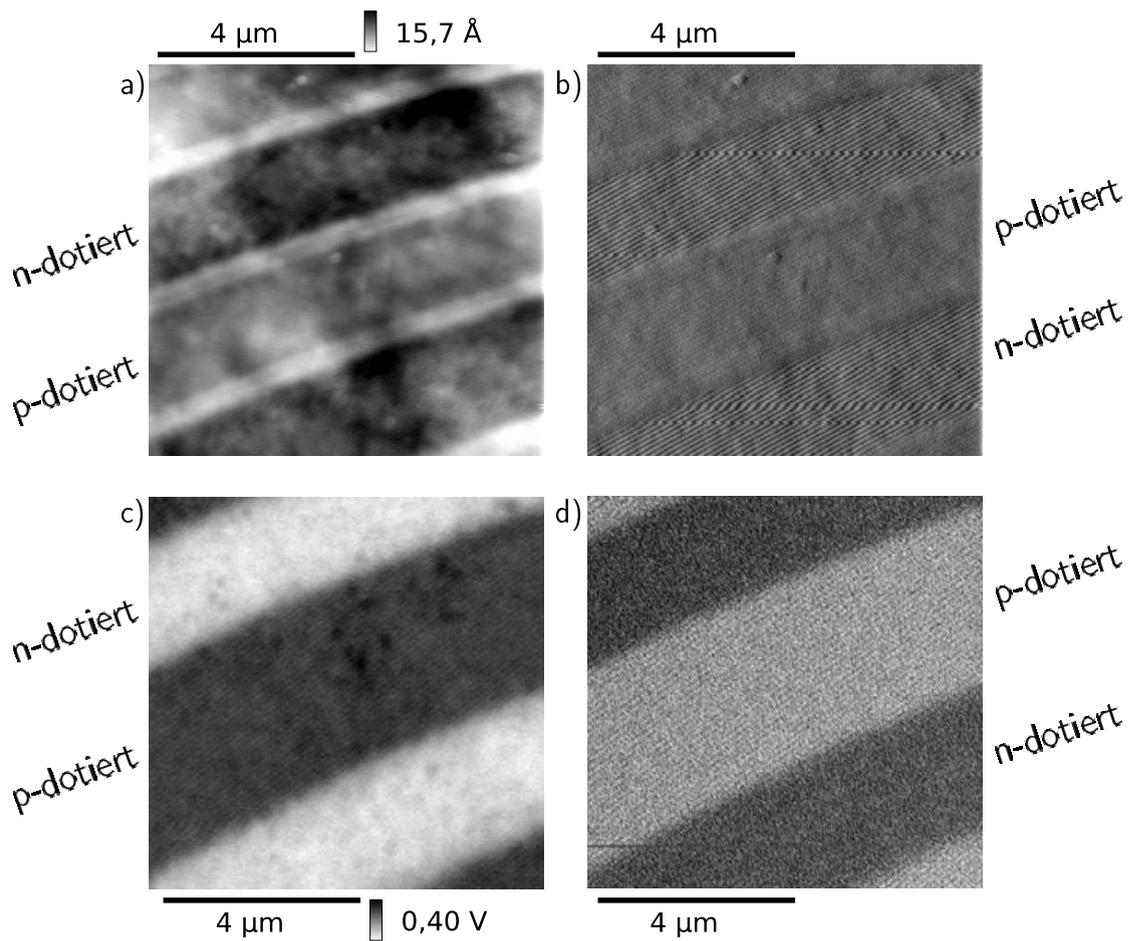


Abbildung 7.3: Durch Erhöhung der Beleuchtungs-Modulationsfrequenz lassen sich thermisch induzierte Störungen im Topographiebild a) stark verringern, nur im Δf -Signal b) sind sie erkennbar. Die Bandbreite des Kelvin-Reglers wurde weit tiefer als die Modulationsfrequenz (100 Hz) eingestellt, er pegelt sich auf einen Mittelwert ein. Dieser Wert ist im Bild c) dargestellt. Die Photospannung liegt als Wechsellspannung am Kelvin-Regler-Fehlereingang an. Ein phasenempfindlicher Gleichrichter generiert ein zur Wechsellspannungs-Amplitude proportionales Signal d), das nach einer Kalibrierung mit den erhaltenen Werten aus Abb. 7.1 quantitative Aussagen zulässt.

$f_0 = 59,4 \text{ kHz}$, $\Delta f = -25 \text{ Hz}$, $A_0 = 7,7 \text{ nm}$, $U_{mod} = 0,74 \text{ V}_{\text{eff}}$

de dies durch eine Schlitzscheibe bewerkstelligt, die eine Modulationsfrequenz von 100 Hz erzeugte. Das Topographiesignal 7.3 a) wird kaum noch gestört, lediglich im Δf -Bild 7.3 b) sind geringe Beeinflussungen zu erkennen.

Die Bandbreite des Kelvin-Reglers wurde absichtlich weit geringer als die Modulationsfrequenz eingestellt, so dass er der sich schnell ändernden Oberflächen-Photospannung nicht folgen kann und sich auf einen Mittelwert einregelt. Das zeitliche Mittel von U_{cpd} ist im Kelvin-Bild 7.3 c) dargestellt, der Unterschied zwischen p- und n-dotierten Bereichen beträgt 240 mV. Dieser Wert wird auch als Differenz der Kontaktpotential-Mittelwerte in Abbildung 7.1 d) erhalten.

Die oszillierende Oberflächen-Photospannung liegt am Fehlereingang des Kelvin-Reglers in Form einer Wechselfrequenz an, ein zur Amplitude der Photospannung proportionales Signal kann durch Benutzung eines phasenempfindlichen Gleichrichters erzeugt werden. Damit lässt sich das Bild 7.3 d) der lokal generierten Oberflächen-Photospannung erzeugen.

7.5 Lichtleistungsabhängigkeit

Die bisher gezeigten Ergebnisse wurden bei einer hohen Beleuchtungsintensität gemessen. Die Lichtleistung betrug ≈ 10 mW, fokussiert auf einen Fleck mit etwa 0,2 mm Durchmesser. Bei dieser Intensität, die etwa 80 Sonnen entspricht, verlaufen die Bänder bereits sehr flach.

Um die logarithmische Leistungsabhängigkeit der generierten Oberflächen-Photospannung zu erhalten, wurde die Lichtleistung in den folgenden Bildern variiert. Die höchste Intensität war dabei bereits zehnmal kleiner als in den bisher gezeigten Messungen.

Leider ist die exakte Intensität, mit der die Probe beleuchtet wird, nicht ohne größere Probleme zu ermitteln. Sie hängt vom Fokussierungsgrad, dem Einfallswinkel, einer wellenlängenabhängigen Absorption in der Vakuumdurchführung und nicht zuletzt von der eingestrahlten Leistung ab. Deshalb sind die Intensitäten in den gezeigten Messungen nur in beliebigen Einheiten angegeben. Anhand einer Messung an einer Probe mit bekannter Oberflächen-Photospannung in Abhängigkeit von der Beleuchtungsintensität könnte die tatsächliche Intensität kalibriert werden.

Abbildung 7.4 zeigt das Topographiebild a) und das Δf -Signal b). Die Lichtleistung war in den obersten Zeilen am geringsten und wurde etwa alle 25 Bildzeilen stufenweise erhöht. Nur im Δf -Bild b) sind geringe Störungen durch die Beleuchtungsmodulation zu sehen.

Das Kelvin-Bild c) verdeutlicht den Verlauf des zeitlich gemittelten Oberflächenpotentials, für den n-dotierten (orange) und p-dotierten (blau) Bereich sind zwei Linien in d) dargestellt. Mit steigender Lichtintensität wird eine höhere, positive

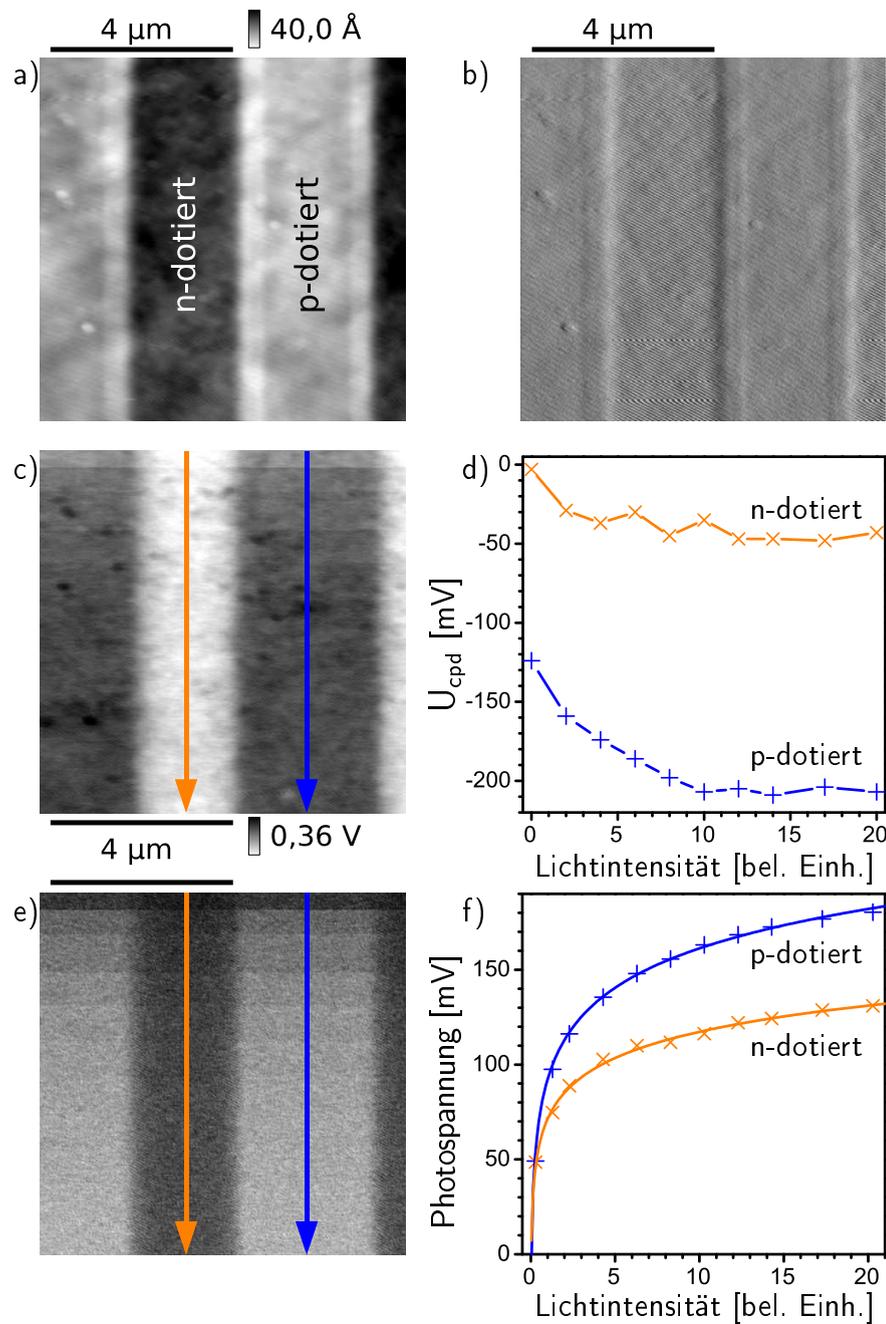


Abbildung 7.4: Topographie a) und Δf -Signal b) bei stufenweiser Erhöhung der Beleuchtungsintensität von oben nach unten. Das zeitlich gemittelte Oberflächenpotential c), auch im Diagramm d) für den p- und n-dotierten Bereich dargestellt, wird mit steigender Intensität positiver, der Kelvin-Regler legt deshalb eine negativere Spannung an die Probe an. Die aus dem Photospannungsbild e) erhaltenen Werte wurden stufenweise gemittelt, sie sind im Diagramm f) zu sehen und folgen sehr exakt der theoretisch erwarteten logarithmischen Abhängigkeit (durchgezogene Linien).

$f_0 = 59,4 \text{ kHz}$, $\Delta f = -25 \text{ Hz}$, $A_0 = 7,7 \text{ nm}$, $U_{\text{mod}} = 0,74 \text{ V}_{\text{eff}}$

Photospannung generiert, und es muss eine negativere Spannung vom Kelvin-Regler an die Probe angelegt werden.

Abbildung e) zeigt die vom phasenempfindlichen Gleichrichter ermittelte Photospannungsamplitude, sie wurde mit den in Abbildung 7.1 ermittelten Werten kalibriert. Der intensitätsabhängige Verlauf der Photospannung in p- und n-dotierten Streifen ist in f) abgebildet. Die durchgezogenen Linien wurden mit der Funktion $y = a \cdot \ln(x+b) + c$ an die Messwerte angeschmiegt: Die mit KPFM ermittelte Oberflächen-Photospannung folgt sehr exakt der logarithmischen Abhängigkeit von Gleichung 7.1 (Seite 102).

7.6 Herstellung einer organischen Solarzelle

Im Institut für Angewandte Photophysik wird an organischen Halbleitern geforscht. Ein Teilaspekt ist die Optimierung von organischen Solarzellen hinsichtlich ihrer Quanteneffizienz und ihrem Wirkungsgrad. Es ist daher naheliegend, die im Institut vorhandenen Techniken und Forschungsziele zu kombinieren.

Eine effiziente Generation freier Ladungsträger aus absorbierten Photonen findet an organischen Donor-Akzeptor-Übergängen statt [139]. Ein Beispiel für eine mögliche Kombination von Materialien, die solch einen Donor-Akzeptor-Übergang bilden, sind die organischen Moleküle ZnPc (engl.: zinc phthalocyanine, Zink-Phthalozyanin) und C₆₀ [140]. Ersteres Molekül besitzt ein donatorartiges Verhalten [139], C₆₀ stellt einen Akzeptor [141, 142] dar.

Je nach beabsichtigtem Forschungsschwerpunkt werden diese beiden Materialien übereinander geschichtet oder miteinander gemischt, beides führt bei Beleuchtung zur Generierung einer Spannung entlang der Stapelrichtung der Schichten senkrecht zur Oberfläche. Die photoaktiven, organischen Schichten sind bei einer Solarzelle zwischen zwei Metallkontakte eingebettet, wobei einer der beiden Kontakte transparent ist. Es handelt sich somit um eine Zelle vom Typ „M-i“ [140]. Bei der Messung der generierten Photospannung mittels KPFM ersetzt die Messspitze die rechte, fehlende Elektrode im Diagramm 7.5.

Als Substrat wurde ein mit ITO (engl.: indium tin oxide, Indium-Zinn-Oxid) beschichteter Glasträger verwendet, die transparente ITO-Elektrode war während der Messungen elektrisch mit der Probenplatte verbunden. Als photoaktive Schicht wurde eine ZnPc : C₆₀ Mischung gewählt, die Lagen der HOMOs (engl.: highest occupied molecular orbital, höchstes besetztes Molekülorbital) und LUMOs (engl.: lowest unoccupied molecular orbital, niedrigstes unbesetztes Molekülorbital) sind in Diagramm 7.5 dargestellt.

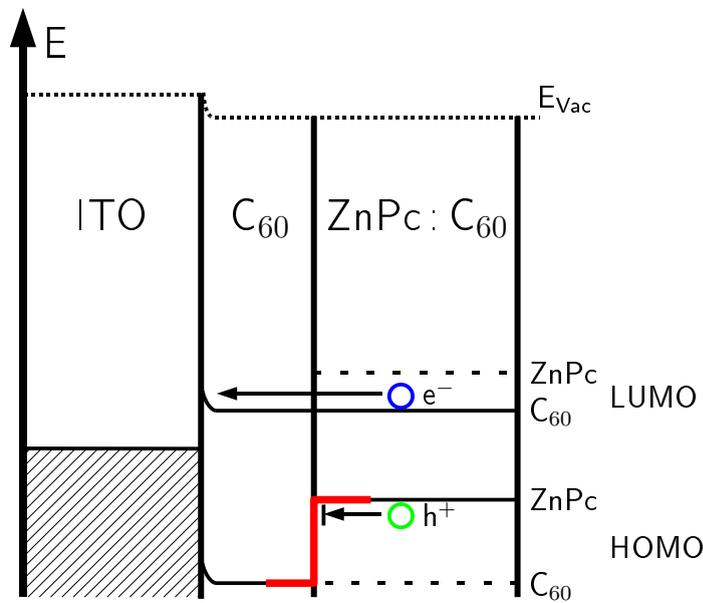


Abbildung 7.5: Lage der HOMOs und LUMOs in der organischen Solarzelle. Ein in der Mischschicht generiertes Exziton relaxiert derart, dass sich das Elektron e^- im LUMO des C_{60} , das Loch h^+ sich im HOMO des ZnPc befindet. Durch die C_{60} -Schicht fließt das e^- nach links zur ITO-Elektrode ab, das h^+ kann die Energiekante (rot) nicht überwinden. Somit ist eine Ladungstrennung bewerkstelligt, es wird eine Photospannung generiert.
 HOMO: $C_{60} \approx 6,2 \text{ eV}$ ZnPc $\approx 5,1 \text{ eV}$ ITO $\approx 4,5 \dots 4,9 \text{ eV}$
 LUMO: $C_{60} \approx 3,9 \text{ eV}$ ZnPc $\approx 3,4 \text{ eV}$

Der Verwendung der organischen Moleküle ging eine Reinigung durch zwei- bis dreifache Vakuumsublimation über einen Temperaturgradienten hinweg voraus. Der auf Seite 115, Abbildung 7.8 a) skizzierte Aufbau der organischen Solarzelle wurde durch Aufdampfen einer 5 nm dicken Lage C_{60} auf die ITO-Elektrode realisiert. Durch gleichzeitiges Verdampfen von ZnPc und C_{60} wurde anschließend eine 15 nm starke Mischschicht im Volumenverhältnis ZnPc : $C_{60} = 1 : 2$ aufgebracht. Die Dampfströme wurden simultan mit zwei Quarz-Mikrowaagen konstant gehalten, sie betragen $0,2 \text{ \AA/s}$ beziehungsweise $0,4 \text{ \AA/s}$.

Einfallendes Licht generiert in der Mischschicht Exzitonen. Diese werden an einem Übergang von ZnPc zu C_{60} in freie Ladungsträger getrennt, so dass ein Loch auf dem HOMO des ZnPc und ein Elektron auf dem LUMO von C_{60} entsteht. Um die Ladungsträger zu extrahieren, wird diese Mischschicht mit einer Lage C_{60} kombiniert. Das Elektron kann im Diagramm 7.5 nach links in Richtung der ITO-Elektrode abfließen. Da das ZnPc-HOMO energetisch höher liegt als das HOMO des C_{60} , kann

das generierte Loch diese Energiebarriere nicht überwinden und bleibt in der Mischschicht gefangen, die Oberfläche wird positiv aufgeladen.

7.7 Photospannungsmessung an einer organische Solarzelle

Auch bei dieser Probe erfolgte die Beleuchtung mit Laserlicht. Die optische Dichte der Mischschicht $\text{ZnPc}:\text{C}_{60}$ ist bei Wellenlängen zwischen 600 nm und 700 nm sehr hoch und zeigt zwei Absorptionsmaxima bei $\lambda = 622$ nm und $\lambda = 686$ nm [140]. Daher lag die Verwendung eines He-Ne Lasers mit einer Wellenlänge von etwa 633 nm nahe. Der Einfallswinkel des Lichts betrug 70° zur Senkrechten der Oberfläche, es wurde auf einen ovalen Fleck von ungefähr $0,1 \cdot 0,2$ mm² Durchmesser fokussiert.

Das Topographiebild 7.6 a) zeigt die amorphe Struktur der organischen Solarzelle. Die parallel zur Bildkante verlaufenden Stege werden durch die Beleuchtungsmodulation mit der vierfachen Raster-Zeilenfrequenz verursacht, sie ist auch für die Linien im Δf -Signal b) und im Dämpfungsbild c) verantwortlich. Diese Störungen werden jedoch vom Topographie- und Amplitudenregler kompensiert. Auch das Kelvin-Bild d) gibt diese Stege wieder, abgesehen von der obersten Bildlinie. Während der Aufzeichnung dieser Zeile fand keine Beleuchtung statt, sie wird durchgehend hell dargestellt. Im beleuchteten Zustand werden vom Regler 0,34 V an die Probe angelegt, im Dunkeln sind es 0,70 V, es wird also eine Photospannung von 360 mV erzeugt. Die photogenerierten Ladungsträgerpaare separieren sich wie im Diagramm 7.5 skizziert: Die Elektronen können zur ITO-Elektrode abfließen, die Probenoberfläche wird positiv aufgeladen.

Zur Bestimmung der intensitätsabhängigen Photospannung wurde die Lichtmodulations-Frequenz auf 95 Hz erhöht und die Lichtleistung stufenweise verändert. Die aufgezeichneten Bilder werden hier nicht gezeigt, der Verlauf der gemessenen Photospannung ist jedoch in der Grafik 7.7 dargestellt.

Die Messwerte bei geringer Intensität folgen sehr genau der logarithmischen Gesetzmäßigkeit aus Gleichung 7.1, die angeschmiegte Funktion ist als rot durchgezogene Linie zu sehen. Bei höheren Leistungen weichen die Werte jedoch von dieser Kurve ab und die gemessene Photospannung reduziert sich. Es muss bedacht werden, dass die Intensität auf der Probenoberfläche sehr hoch ist, der maximale Wert liegt etwa bei $240 \frac{\text{mW}}{\text{mm}^2}$, das sind mehrere 100 Sonnen. Zwar steigt mit zunehmender Lichtleistung die Generationsrate von Exzitonen, gleichzeitig steigt aber auch die Temperatur der photoaktiven Schicht und damit die Rekombinationsrate [143]. Ladungsträgerpaare werden vernichtet, bevor es zu einer räumlichen Trennung kommt, die Photospannung reduziert sich.

Dass die Reduktion der Photospannung nicht auf die thermische Zerstörung der Probe durch die hohe Intensität zurückzuführen ist, kann durch den Verlauf der Messung gezeigt werden. Begonnen wurde mit hoher Intensität bei einer Lichtleistung

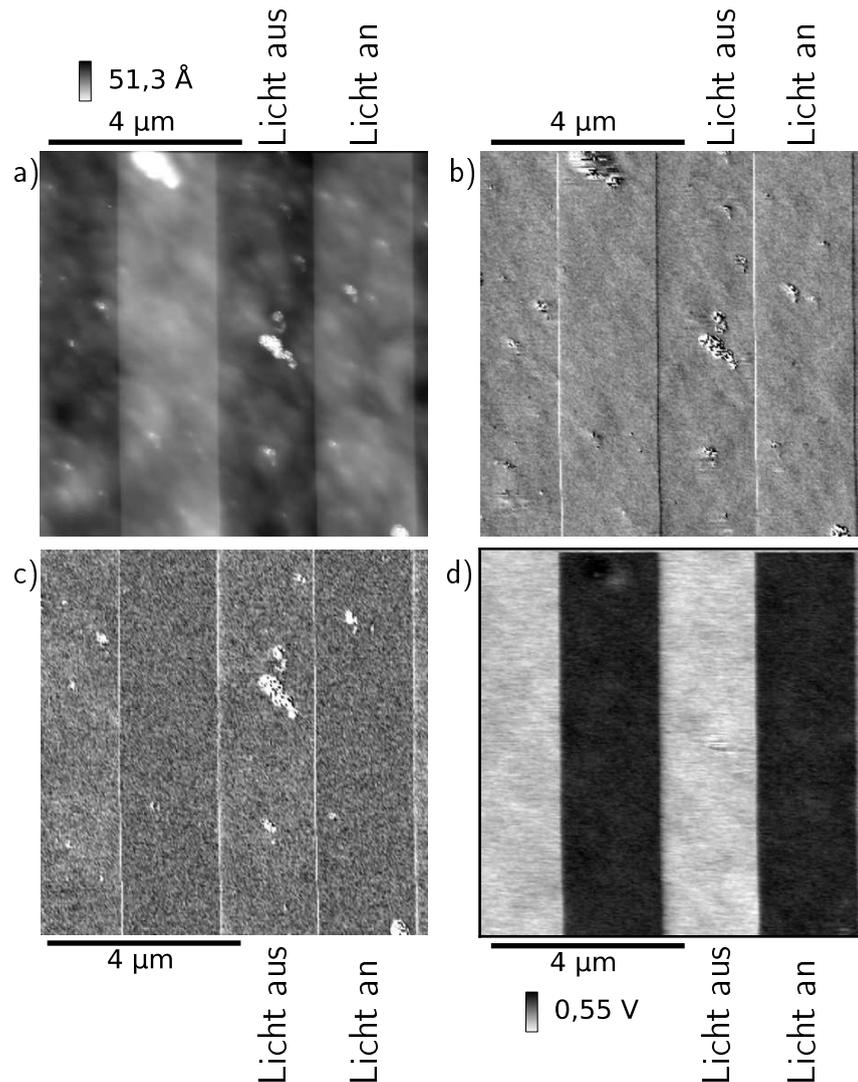


Abbildung 7.6: Im Topographiebild a) sind helle Stege parallel zur Bildkante zu sehen, sie werden durch die thermische Ausdehnung bei Beleuchtung mit der vierfachen Rasterzeilenfrequenz verursacht. Das gleichförmige Aussehen der hohen Objekte im Bild wird durch ein Spitzenartefakt verursacht. Die durch das Ein- und Ausschalten des Lichts verursachten Störungen werden vom Topographie- und Amplitudenregler gut kompensiert, sie sind im Δf -Signal b) und im Dämpfungssignal c) als parallele Linien wiedergegeben. Das Aufzeichnen der obersten Zeile des Kelvin-Bildes d) fand ohne Beleuchtung statt, sie ist durchweg hell dargestellt. Im restlichen Bild verursacht die positive Photospannung bei eingeschaltetem Licht das Anlegen einer negativeren Spannung an die Probe, diese Bereiche sind dunkel wiedergegeben. Bei ausgeschaltetem Licht werden $0,70 \text{ V}$ angelegt, im Hellen sind es $0,34 \text{ V}$.

$f_0 = 174,9 \text{ kHz}$, $\Delta f = -80 \text{ Hz}$, $A_0 = 6,3 \text{ \AA}$, $U_{mod} = 1,0 \text{ V}_{eff}$

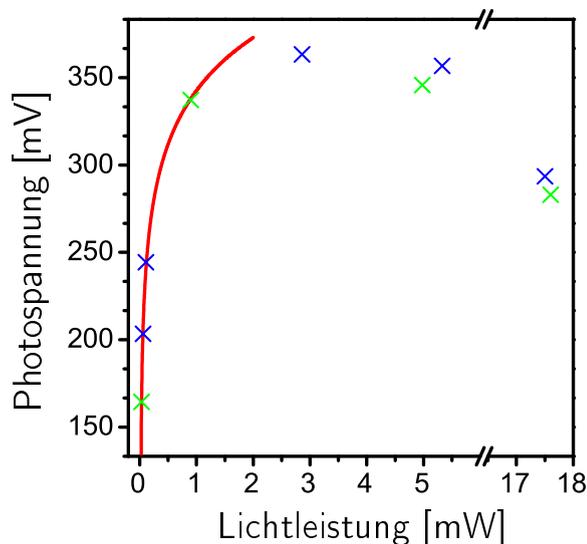


Abbildung 7.7: Intensitätsabhängige Photospannung der organischen Solarzelle. Die Skalierung der Abszisse bezieht sich auf die außerhalb des Vakuums gemessene Lichtleistung im eingeschalteten Zustand. Bei geringen Beleuchtungsstärken folgt die Photospannung sehr genau der logarithmischen Gesetzmäßigkeit, bei höheren Intensitäten und damit erhöhten Temperaturen reduziert eine verstärkte Ladungsträger-Rekombinationsrate die Photospannung. Der Messverlauf wurde mit einer hohen Intensität begonnen und schrittweise die Lichtleistung reduziert (grüne Punkte), um sie anschließend wieder zu erhöhen (blaue Punkte).

von 17,6 mW, die dann schrittweise auf ein Minimum von 32,8 μ W abgeschwächt wurde (grüne Punkte). Danach wurde die Intensität wieder erhöht (blaue Punkte), um die Messung mit etwa gleicher Intensität und gleicher Photospannung wie am Anfang zu beenden. Ein deutliches Abweichen durch eine eventuelle Zerstörung der Probe konnte nicht festgestellt werden, die gesamte Messzeit betrug etwa 20 Minuten.

Aufgrund der geringen Schichtdicke ist es nicht möglich, durch Aufdampfen einer Metallelektrode auf die Struktur 7.8 a) eine Solarzelle ohne interne Kurzschlüsse zu erhalten, an der Strom-Spannungs-Kennlinien gemessen werden können. Durch Hinzufügen von Löcherleit-Schichten mit einer abschließenden Goldelektrode entsteht eine funktionierende Solarzelle. Ihr Aufbau ist im Bild 7.8 b) skizziert, die MeO-TPD- (N,N,N',N'-Tetrakis(4-Methoxyphenyl)-Benzidin) und ZnPc-Schichten sind teilweise p-dotiert, um eine gute Löcherleitung zu gewährleisten. Zusammen mit dem ITO-Substrat, das eine metallene Bänderstruktur besitzt, handelt es sich somit um eine Zelle vom Typ „M-i-p“ [140].

Die Strom-Spannungs-Kurve dieser Zelle ist im Diagramm 7.8 c) zu sehen. Die erzeugte Photospannung, von Lessmann [144] im stromlosen Zustand und bei einer

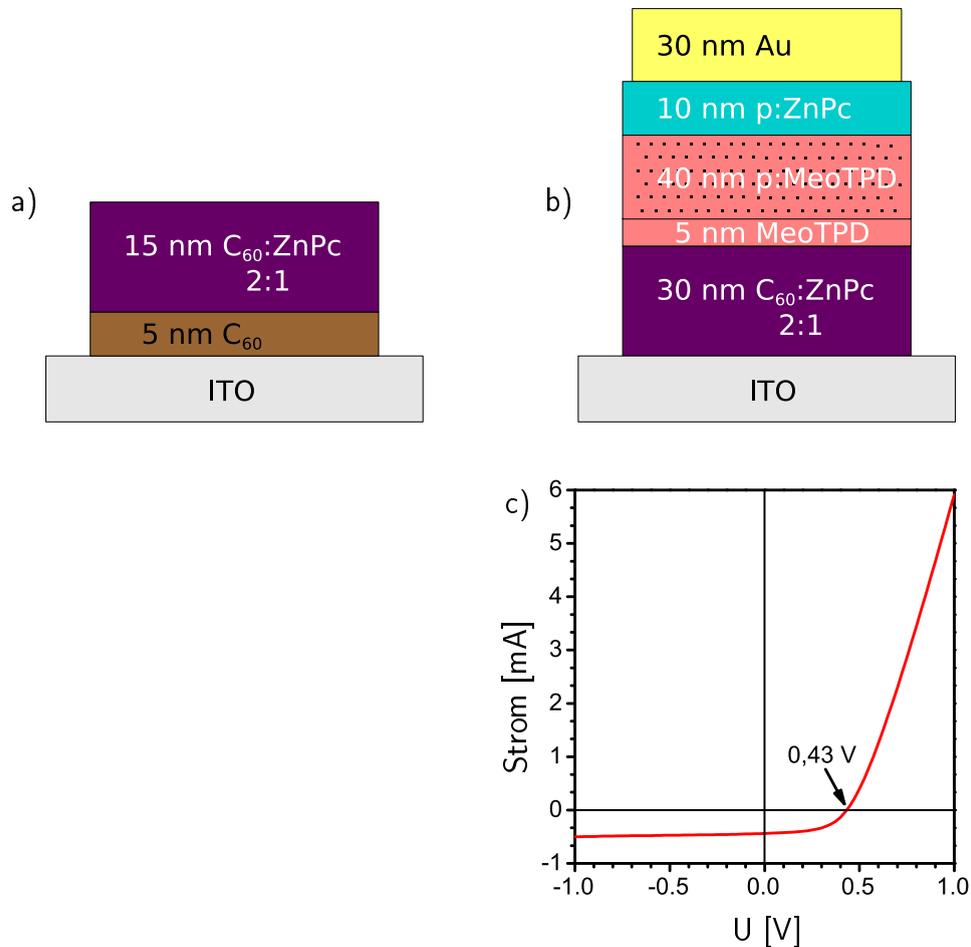


Abbildung 7.8: Aufbau der „M- i-Solarzelle“ a), von der mittels KPFM die intensitätsabhängige Photospannung gemessen wurde. Die zusätzlichen Schichten der „M- i- p-Zelle“ b) mit Metallelektrode ermöglichen das Aufnehmen einer Strom-Spannungs-Kennlinie c).

Beleuchtung mit $115 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$ und Sonnenlicht-Spektrum gemessen, beträgt 430 mV und liegt damit etwa 70 mV über den mit KPFM ermittelten Maximalwerten.

Eine Erklärung für die geringere Photospannung könnte die Empfindlichkeit der organischen Schichten gegenüber eindiffundierendem Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit sein.

Von C₆₀ ist bekannt, dass bereits Sauerstoff-Partialdrücke von 10^{-6} mbar zu einer deutlichen Reduktion der Leitfähigkeit führen [145]. Die Sauerstoff-Ionen verursachen zusätzliche Zustände in der Bandlücke, die effiziente Rekombinationszentren für Ladungsträgerpaare darstellen. Die Akzeptor-Funktion des C₆₀ geht verloren, eindiffundierende Luftfeuchtigkeit beschleunigt diese Vorgänge.

Auch beim n-Halbleiter TiOPc (engl.: titanyl phthalocyanine, Titanyl-Phthalocyanin) führt Sauerstoffkontakt zu einer Veränderung der Kennlinie, aus dem n-wird ein p-Halbleiter [146].

Die M-i-p-Zelle wurde im UFO-1 [147] hergestellt und die Kennlinie auch in Stickstoffatmosphäre gemessen. Die M-i-Zelle musste erst ins Mammut [51] transferiert werden. Es ist nicht auszuschließen, dass dabei die Solarzelle beim Umschleusen trotz aller Vorsicht mit geringen Mengen Luft in Berührung kam und verunreinigt wurde, was zu einer verringerten Photospannung führt.

7.8 Zusammenfassung

Durch die Kombination von KPFM mit einer modulierten Beleuchtungsintensität wurde gezeigt, dass eine Messung der Oberflächen-Photospannung möglich ist. Das Potential dieser Methode wurde an lokal unterschiedlich dotierten Silizium und an einer organischen Solarzelle, bestehend aus einer Mischung von C₆₀ und ZnPc, untersucht.

In den hoch p-dotierten Bereichen der Siliziumprobe änderte sich das Oberflächenpotential bei Beleuchtung um +380 mV, in den n-dotierten Gebieten waren es +180 mV.

Das Oberflächenpotential der organischen Solarzelle wurde unter Beleuchtung 360 mV positiver, was gut zur Leerlaufspannung einer ähnlich aufgebauten Solarzelle zur Messung von Strom-Spannungs-Kurven passte.

Bei beiden Proben führten die thermischen Einflüsse der niederfrequenten Intensitätsmodulation (≈ 1 Hz) zu einer gestörten Abbildung der Topographie. Die Erhöhung der Modulationsfrequenz auf ≈ 100 Hz ermöglichte durch eine Kalibrierung des Photospannungs-Signals das Aufzeichnen eines quantitativen, orts aufgelösten Photospannungs-Bildes. Gleichzeitig verringerte die Frequenzerhöhung deutlich die Störungen im Topographiesignal.

Weiterhin wurde die aus der Halbleiterphysik bekannte logarithmische Beziehung zwischen Photospannung und Beleuchtungsintensität verifiziert: An die Messwerte des Photospannungs-Signals der Siliziumprobe konnte sowohl für die n- als auch für die p-dotierten Bereiche sehr exakt eine logarithmische Funktion angepasst werden. Bei der organischen Solarzelle wurde eine Intensitätsgrenze beobachtet, bis zu der die Messwerte der logarithmischen Funktion sehr genau folgten. Darüber liegende Intensitäten führten zu hohen Proben Temperaturen und damit zu erhöhten Rekombinationsraten. Die gemessene Photospannung reduzierte sich mit zunehmender Intensität, eine beleuchtungsinduzierte Zerstörung der Solarzelle konnte ausgeschlossen werden.

In Kombination mit der hohen lateralen Auflösung von KPFM bietet sich somit die Möglichkeit, beispielsweise die Lebensdauer von Ladungsträgerpaaren an Grenzflächen oder in einzelnen Molekülen zu untersuchen.

Kapitel 8

Rückblick. Durchblick? Toller Ausblick!

Dieses Kapitel soll eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit und einen Ausblick bezogen auf neueste Messungen geben. Im Abschnitt „Rückblick“ wird noch einmal das Problem des stromfreien Messens quantitativer Oberflächenpotentiale mit hoher lateraler Auflösung thematisiert. „Durchblick?“ fasst die Erkenntnisse zusammen, die in den einzelnen Kapiteln gewonnen wurden. Der Abschnitt „Toller Ausblick!“ zeigt neueste Ergebnisse bezüglich der lateralen Auflösung, die mit KPFM erzielt wurden. Es konnten die vier molekularen Dipole von Cu-TBPP im Kelvin-Bild aufgezeichnet werden, es wurde damit also eine sub-molekulare Auflösung des Kelvin-Signals erzielt.

Rückblick:

Die technische Entwicklung und naturwissenschaftliche Forschung der vergangenen Jahrzehnte hat zu einem Miniaturisierungsgrad geführt, dessen Ergebnisse beispielsweise die gezielte Sequenzierung von Genen oder eine unvorstellbare Rechenleistung von Mikroprozessoren auf einer Fläche von wenigen zehn Quadratmillimetern Halbleitermaterial sind. Binäre Informationen werden in Quantenpunkten, die mit einzelnen Elektronen geladen sind, gespeichert und ein Transistor kann soweit verkleinert werden, dass die Elektronen ihn nur noch sequentiell passieren können.

Die klassische Messnadel kann in der Halbleiterindustrie nur bis zu einer gewissen Miniaturisierungsgrenze eingesetzt werden. Darüber hinaus ist keine zuverlässige Kontaktierung der zu charakterisierenden Baugruppe möglich, die Strukturgröße ist zu gering. Zur Steigerung der Auflösung können Rastersondentechniken eingesetzt werden. Speziell mit dem STM können an der Oberfläche anliegende Potentiale sehr

exakt bestimmt werden. Das entladungsfreie Messen der Potentiale von *floating gates*, Quantenpunkten oder Einzel-Elektronen-Transistoren ist bei dieser Technik aber nur mit größtem Aufwand möglich. Alternativ wurde und wird deshalb KPFM benutzt, um eine Abbildung der Oberflächenpotentiale zu erhalten.

Durchblick?

Nachdem der Leser in dieser Arbeit an die Nichtkontakt- und im Speziellen an die Kelvin-Sonden-Rasterkraftmikroskopie herangeführt wurde, fand eine ausführlichere Auseinandersetzung mit dem Messen von Oberflächenpotentialen und Austrittsarbeiten bei sub-Mikrometer Auflösung statt. Beginnend mit den elektrostatischen Kraftkomponenten beim Anlegen von Gleich- und Wechselspannungen zwischen Messspitze und Probe wurde zunächst der Aufbau eines Regelkreises zur ständigen Minimierung der elektrostatischen Kraft beschrieben. Anhand der verschiedenen Beiträge einer oszillierenden elektrostatischen Kraft zum Frequenzspektrum eines auf seiner Resonanzfrequenz schwingenden Federbalkens wurde anschließend die alternative Möglichkeit zur Minimierung der elektrostatischen Wechselwirkung anhand des elektrostatischen Kraftgradienten eingeführt.

Die Evaluierung beider Detektionstechniken wurde mit der Frage „Ist KPFM quantitativ?“ eingeleitet. Anschließend wurde ein für diesen Zweck gut geeignetes Probensystem gesucht und in der Form einer Monolage KCl, aufgedampft auf eine Au(111)-Oberfläche, gefunden. UPS liefert einen quantitativen Wert für die Reduktion der Austrittsarbeit durch eine Monolage KCl, den die KPFM-Messungen reproduzieren mussten. Um den Einfluss möglichst vieler Abmessungs- und Materialparameter ausschließen zu können, kamen Federbalken mit unterschiedlichen Resonanzfrequenzen und Federkonstanten zum Einsatz. Messspitzen mit blankem, hoch n-dotiertem Silizium, mit natürlich gewachsener Oxidschicht und mit metallisierter Oberfläche wurden benutzt.

In Anlehnung an die verwendeten Messspitzen wurde ein Computermodell der Spitze (mit pessimistischerweise zu groß angesetzten Abmessungen) entwickelt und das Kelvin-Signal der beiden Detektionstechniken beim Abbilden einer Oberflächen-Potentialstufe numerisch berechnet. Die Ergebnisse von Simulation und Experiment entsprachen sich:

- Die Kraftgradient-sensitive Detektion kann den UPS-Wert reproduzieren und bietet zudem eine höhere laterale Auflösung. Die kraftminimierende Technik liefert *keinen* korrekten Wert für die Reduktion der Austrittsarbeit.

Weitere, verifizierende Experimente zeigten keinen Einfluss von Schwingungsamplitude, Abstand zur Oberfläche oder Amplitude der Modulationsspannung inner-

halb „normaler“ Werte auf die Quantität der Kraftgradient-sensitiven Detektion, die Grenzwerte dieser Parameter wurden experimentell bestimmt.

Das numerische Modell wurde nun zur Bestimmung der Quantität hinsichtlich kleiner Strukturen und scharfer Spitzen eingesetzt.

- Für Kraftgradient-sensitives KPFM sollten scharfe Spitzen verwendet werden. Der Spitzendurchmesser entspricht etwa der minimalen Objektgröße, die quantitativ abgebildet werden kann. Dies konnte experimentell bestätigt werden: Mit einer speziell präparierten Spitze wurden quantitative Werte der Austrittsarbeit mit einer lateralen Auflösung von 10 nm bei einem Spitzendurchmesser von etwa 10 nm erzielt.
- Eine Erweiterung des numerischen Modells um eine Nanospitze zeigte die Möglichkeit von molekularem Kelvin-Kontrast, quantitative Werte sind aber nicht zu erwarten.

Eine abschließende Verifizierung der Quantität fand in der Anwendung von Kraftgradient-sensitivem KPFM zur Bestimmung der Veränderung der Austrittsarbeit von Metall-Einkristallen durch eine Monolage C_{60} statt. Makroskopisch ermittelte Literaturwerte und KPFM-Werte mit sub-Mikrometer-Auflösung entsprachen sich. Der aus der Literatur bekannte lineare Zusammenhang zwischen der Austrittsarbeit des Metallsubstrats und dem sich bei der Adsorption von organischen Molekülen ausbildenden Grenzschicht-Dipol konnte für C_{60} bestätigt werden.

Dass KPFM auch zum Verfolgen sich zeitlich ändernder Oberflächenpotentiale eingesetzt werden kann, wurde durch das Ausmessen der Oberflächen-Photospannung von lokal unterschiedlich dotiertem Silizium und einer organischen Solarzelle bei modulierter Beleuchtungsintensität demonstriert. Tiefe Modulationsfrequenzen beeinträchtigten die Aufzeichnung der Topographie. Ein störungsfreies Abbilden wurde durch Erhöhung der Modulationsfrequenz und angepasster Detektionstechnik ermöglicht, gleichzeitig wird dadurch das Aufzeichnen der lokal generierten Photospannung möglich.

Nachdem gezeigt wurde, dass sich mit KPFM zusätzliche Informationen über die untersuchte Probe gewinnen lassen, sollte diese Technik nun angewendet werden. Bei einem ersten Modellsystem fand eine *chemische Reaktion* des Adsorbats mit der Oberfläche statt, beim zweiten System wurden organische Moleküle unter Ausbildung eines Grenzflächendipols „nur“ auf dem Substrat *physisorbiert*.

OPA auf Glimmer und Graphit:

Durch den bei der Reaktion eines (organischen) Moleküls mit der Oberfläche stattfindenden Ladungsaustausch besteht die Möglichkeit der Bildung eines elektrischen Dipols senkrecht zur Oberfläche. Werden verschiedene, bis auf ihre Abmessung identische Moleküle verwendet, sollte wegen der unterschiedlichen Dipollänge ein variierendes Oberflächenpotential mit KPFM zu detektieren sein. Ein sich lokal änderndes Oberflächenpotential konnte aber weder durch nasschemische Präparation noch durch Aufdampfen von OPA (Oktadezyl-Phosphonsäure, $\text{PO}(\text{OH})_2(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$) auf Glimmer erzielt werden. Stattdessen wurde das (selbstordnende) Wachstum der Moleküle aufgeklärt. Beim Aufdampfen entstanden Doppellagen, ein eventuell vorhandener Dipol der ersten Monolage wurde durch die zweite, invers orientierte Monolage kompensiert. Beim Aufdampfen von OPA auf Graphit bildeten sich liegende Doppellagen. Im Kelvin-Signal wurde der molekülinterne Dipol als geringer Kontrast der voneinander etwa 2,5 nm entfernten, unterschiedlichen Endgruppen des Moleküls beobachtet.

PTCDA und Alq₃ auf ultradünnen Salzfilmen:

Mit dünnen Alkalihalogenid-Filmen ist die gezielte Modifikation der Austrittsarbeit einer Metallelektrode möglich, um einen guten elektrischen Kontakt zu organischen (halbleitenden) Molekülen zu bewerkstelligen. Außerdem kann der Grenzflächendipol zwischen Elektrode und Salzfilm zu einem gewünschten Wachstumsverhalten von Molekülen auf dieser Oberfläche führen. Der Dipol zwischen Au(111) und einer Monolage KBr schien keinen Einfluss zu haben, PTCDA (3,4,9,10-Perylen-Tetracarbonsäure-Di-Anhydrid) bildete auf KBr auf Au(111) Kristallite. Wurde Au(111) durch Ag(111) ersetzt, so wurden drei unterschiedliche Wachstumsarten der Moleküle beobachtet, je nachdem, ob sie durch 0, 1 oder 2 Monolagen KBr vom Metall getrennt waren. Dies ließ auf jeweils unterschiedliche Wechselwirkungsstärken der Moleküle untereinander und zum Substrat schließen, eine Simulation bestätigte dies: Dominierte eine der Wechselwirkungen, fand ein großflächig geordnetes Wachstum der Moleküle statt. Auch für Alq₃ wurde ein geordnetes Wachstum auf teilweise KBr-bedecktem Ag(111) gefunden, allerdings dominierte generell die intermolekulare Wechselwirkung.

Toller Ausblick!

Elektrisch leitfähige Spitzen mit noch geringerem Radius zur weiteren Erhöhung der lateralen Auflösung von KPFM ließen sich durch Metallisieren nicht herstellen. Stattdessen lieferte die Beschreitung eines beinahe trivialen Weges sehr gute Ergebnisse: Das auf der Messspitze mit einer gewissen Dicke natürlich gewachsene Siliziumoxid bildet den Mantel einer Pyramide, der den Spitzenkern umschließt.

Theoretisch befindet sich an der Spitze dieser inneren, nicht-oxidierten Pyramide ein vorderstes Si-Atom [148], das durch den hoch n-dotierten Spitzenkern sehr gut elektrisch kontaktiert ist. Durch Ätzen in verdünnter Fluorwasserstoffsäure lässt sich das Oxid entfernen und die Siliziumoberfläche wasserstoffpassivieren.

Mit einer so präparierten Spitze wurden die Bilder 8.1 gemessen, es handelt sich um Cu-TBPP Moleküle (Tetra-3,5-di-ter-butyl-phenyl Porphyrine) auf einer Cu(100)-Oberfläche. Die vier Butyl-Gruppen der Porphyrin-Moleküle wurden im Dämpfungs- und im Kelvin-Bild aufgelöst, die zugehörigen Fehlerbilder gaben keinen Hinweis auf ein Übersprechen zwischen den einzelnen Kanälen. Es dürfte sich somit im Kelvin-Signal die sub-molekulare Auflösung der molekülinternen Dipole handeln.

Zum gezielten, lokalisierten Aufbringen von (organischen) Molekülen auf Oberflächen müssen diese vorstrukturiert sein. Dies kann beispielsweise durch eine topographische, chemische oder elektrostatische Veränderung der Oberfläche erzielt werden. Ultradünne Isolatorschichten eignen sich hervorragend als Templat für das geordnete Aufwachsen von Molekülen. Durch das Spalten von beispielsweise Ionenkristallen entstehen Stufenkanten und Punktdefekte auf der Oberfläche. Sie stellen einerseits eine topographische Strukturierung dar, andererseits führen sie zu einem lokalen Ungleichgewicht der elektrostatischen Kräfte.

Diese Kräfte sollen in Zukunft mit den entmantelten Spitzen untersucht und ausgemessen werden. Durch das Aufbringen von (organischen) Molekülen auf die so mit einer Struktur versehenen Oberflächen kann dann überprüft werden, ob sich bei der Adsorption die Moleküle an diesen Defekten orientieren und sich in einer reproduzierbaren Weise relativ zum Substrat ausrichten.

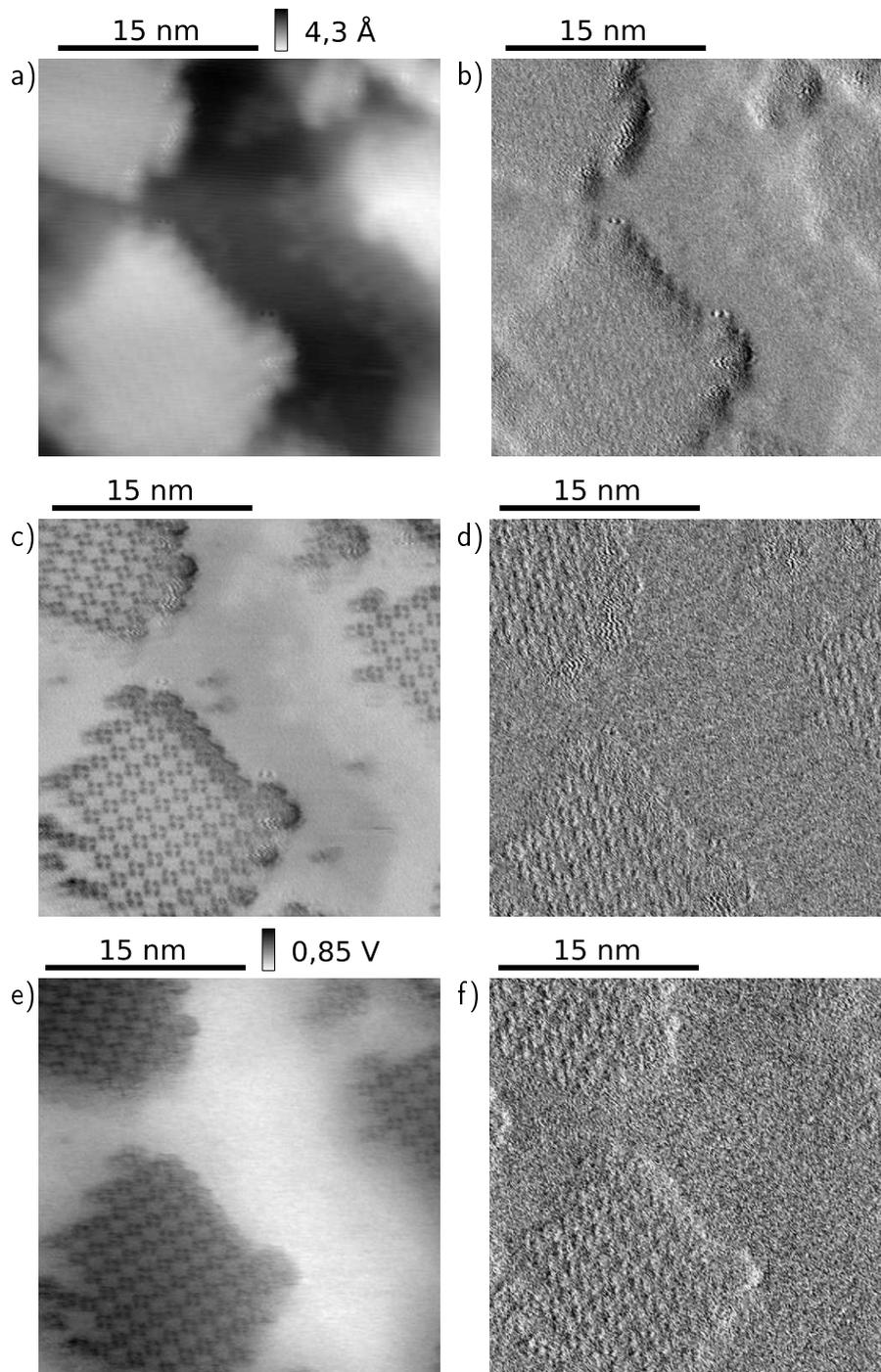


Abbildung 8.1: Topographie a), Dämpfung c) und Kelvin-Signal e) von Cu-TBPP auf Cu(100), daneben die zugehörigen Fehlerbilder b), d) und f). Sowohl im Dämpfung- als auch im Kelvin-Bild lassen sich die vier Butyl-Gruppen pro Porphyrin erkennen, es wurde somit eine sub-molekulare Auflösung des Kelvin-Signals erzielt. Die Bilder d) und f) wurden mangels ausreichend gleichzeitig aufzeichnbarer Kanäle direkt nach a) bis c) und e) aufgenommen, sie sind leicht lateral versetzt.

$$f_0 = 164,5 \text{ kHz}, \Delta f = -172 \text{ Hz}, A_0 = 7,4 \text{ \AA}, U_{\text{mod}} = 0,5 \text{ V}_{\text{eff}}$$

Literatur- und Referenzenverzeichnis

- [1] G. Binnig und H. Rohrer. Scanning tunneling microscopy. *Helv. Phys. Acta*, **55**:726–735 (1982).
- [2] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber und E. Weibel. 7x7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space. *Phys. Rev. Lett.*, **50**:120–123 (1983).
- [3] G. Binnig, C. F. Quate und Ch. Gerber. Atomic Force Microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, **56**:930–933 (1986).
- [4] G. Binnig, Ch. Gerber, E. Stoll, T. R. Albrecht und C. F. Quate. Atomic Resolution with Atomic Force Microscopy. *Europhys. Lett.*, **3**:1281–1286 (1987).
- [5] NanoWorld AG. *Rue Jaquet-Droz 1, CH-2007 Neuchâtel, Schweiz*.
- [6] G. M. McClelland, R. Erlandsson und S. Chiang. Atomic force microscopy: general principles and a new implementation. *Rev. Progr. Qual. Non-Destr. Eval.*, **6B**:1307–1314 (1987).
- [7] G. Meyer und N. M. Amer. Novel optical approach to atomic force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, **53**:1045–1047 (1988).
- [8] M. Tortonese, R. C. Barrett und C. F. Quate. Atomic resolution with an atomic force microscope using piezoresistive detection. *Appl. Phys. Lett.*, **62**:834–836 (1993).
- [9] F. J. Giessibl. Atomic Resolution of Silicon(111)7x7 by Atomic Force Microscopy. *Science*, **267**:68–71 (1995).
- [10] C. Schönenberger und S. F. Alvarado. A differential interferometer for force microscopy. *Rev. Sci. Instrum.*, **60**:3131 (1989).
- [11] T. Fukuma, M. Kimura, K. Kobayashi, K. Matsushige und H. Yamada. Development of low noise cantilever deflection sensor for multienvironment frequency-modulation atomic force microscopy. *Rev. Sci. Instr.*, **76**:053704 (2005).

- [12] Y. Martin, C. C. Williams und H. K. Wickramasinghe. Atomic force microscope-force mapping and profiling on a sub 100-Å scale. *J. Appl. Phys.*, **61**:4723–4729 (1987).
- [13] D. Sarid. *Scanning Force Microscopy*. Oxford University Press (1991).
- [14] Franz Josef Giessibl. Advances in atomic force microscopy. *Rev. Mod. Phys.*, **75**:949–983 (2003).
- [15] B. Anczykowski, B. Gotsmann, H. Fuchs, J. P. Cleveland und V. B. Elings. How to measure energy dissipation in dynamic mode atomic force microscopy. *Appl. Surf. Sci.*, **140**:376–382 (1999).
- [16] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne und D. Rugar. Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity. *J. Appl. Phys.*, **69**:668 (1991).
- [17] U. Dürig and R. H. Steinauer and N. Blanc. Dynamic force microscopy by means of the phase-controlled oscillator method. *J. Appl. Phys.*, **82**:3641–3651 (1997).
- [18] Ch. Loppacher. *Entwicklung einer Digitalelektronik für die Nichtkontakt-Raster-Kraftmikroskopie basierend auf PLL-Technik*. Diplomarbeit, Universität Basel (1995).
- [19] Ch. Loppacher, M. Bammerlin, F. M. Battiston, M. Guggisberg, D. Müller, H. R. Hidber, R. Lüthi, E. Meyer und H.-J. Güntherodt. Fast Digital Electronics for Application in Dynamic Force Microscopy Using High-Q Cantilevers. *Appl. Phys. A*, **66**:215 (1998).
- [20] E. Meyer, R. M. Overney, K. Dransfeld und T. Gyalog. *Nanoscience*. World Scientific, Singapore (2002).
- [21] J. N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, London (1985).
- [22] F. J. Giessibl, H. Bielefeldt, S. Hembacher und J. Mannhart. Imaging of atomic orbitals with the Atomic Force Microscope - experiments and simulations. *Ann. Phys. (Leipzig)*, **10**:887–910 (2001).
- [23] M. Guggisberg, M. Bammerlin, Ch. Loppacher, O. Pfeiffer, A. Abdurixit, V. Barvich, R. Bennewitz, A. Baratoff, E. Meyer und H.-J. Güntherodt. Separation of interactions by non-contact force microscopy. *Phys. Rev. B*, **61**:11151 (2000).

- [24] S. Hudlet, M. Saint-Jean, C. Guthmann und J. Berger. Evaluation of the capacitive force between an atomic force microscopy tip and a metallic surface. *Eur. Phys. J.*, **25** (1998).
- [25] F. O. Goodman und N. Garcia. Roles of the attractive and repulsive forces in atomic-force microscopy. *Phys. Rev. B*, **43**:4728–4731 (1991).
- [26] S. Sadewasser und M. Lux-Steiner. Correct height measurement in Noncontact Atomic Force Microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, **91**:266101 (2003).
- [27] R. Bennewitz, M. Bammerlin, M. Guggisberg, Ch. Loppacher, A. Baratoff, E. Meyer und H.-J. Güntherodt. Aspects of Dynamic Force Microscopy on NaCl/Cu(111): Resolution, Tip-Sample Interactions and Cantilever Oscillation Characteristics. *Surf. Interface Anal.*, **27**:462 (1999).
- [28] Lord Kelvin. Contact Electricity of Metals. *Phil. Mag.*, **46**:82–120 (1898).
- [29] R. Wiesendanger. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications*. Cambridge University Press, Cambridge (1994).
- [30] R. Möller, C. Baur, A. Esslinger und P. Kürz. Scanning noise potentiometry. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **9**:609–611 (1991).
- [31] M. Nonnenmacher, M. P. O’Boyle und H. K. Wickramasinghe. Kelvin probe force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, **58**:2921–2923 (1991).
- [32] J. M. R. Weaver und D. W. Abraham. High resolution atomic force microscopy potentiometry. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **9**:1559 (1991).
- [33] M. Yasutake, D. Aoki und M. Fujihira. Surface potential measurements using the Kelvin probe force microscope. *Thin Solid Films*, **273**:279 (1996).
- [34] J. Lü, E. Delamarche, L. Eng, R. Bennewitz, E. Meyer und H.-J. Güntherodt. Kelvin Probe Force Microscopy on Surfaces: Investigation of the Surface Potential of Self-Assembled Monolayers on Gold. *Langmuir*, **15**:8184 (1999).
- [35] H. Sugimura, K. Hayashi, N. Saito, O. Takai und N. Nakagiri. Kelvin Probe Force Microscopy Images of Microstructured Organosilane Self-Assembled Monolayers. *Jap. J. Appl. Phys.*, **40**:4373 (2001).
- [36] Ch. Loppacher, U. Zerweck und L. M. Eng. Kelvin probe force microscopy of alkali chloride thin films on Au(111). *Nanotechnology*, **15**:S9–S13 (2004).
- [37] A. K. Henning, T. Hochwitz, J. Slinkman, J. Never, S. Hoffmann, P. Kaszuba und C. Daghljan. Two-Dimensional Surface Dopant Profiling in Silicon Using Scanning Kelvin Probe Microscopy. *J. Appl. Phys.*, **77**:1888 (1995).

- [38] N. Duhayon, P. Eyben, M. Fouchier, T. Clarysse, W. Vandervorst, D. Alvarez, S. Schoemann, M. Ciappa, M. Stangoni, W. Fichtner, P. Formanek, M. Kittler, V. Raineri, F. Giannazzo, D. Goghero, Y. Rosenwaks, R. Shikler, S. Saraf, S. Sadewasser, N. Barreau, T. Glatzel, M. Verheijen, S. A. M. Mentink, M. von Sprekelsen, T. Maltezopoulos, R. Wiesendanger und L. Hellemans. Assessing the performance of two-dimensional dopant profiling techniques. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **22**:385 (2004).
- [39] O. Vatel und M. Tanimoto. Kelvin probe force microscopy for potential distribution measurement of semiconductor devices. *J. Appl. Phys.*, **77**:2358 (1995).
- [40] A. Kikukawa, S. Hosaka und R. Imura. Silicon pn junction imaging and characterizations using sensitivity enhanced Kelvin probe force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, **66**:3510 (1995).
- [41] I. G. Hill, A. Rajagopal und A. Kahn. Molecular level alignment at organic semiconductor-metal interfaces. *Appl. Phys. Lett.*, **73**:662 (1998).
- [42] Ch. Sommerhalter, Th. Matthes, Th. Glatzel, A. Jäger-Waldau und M. Ch. Lux-Steiner. High-sensitivity quantitative Kelvin probe microscopy by non-contact ultrahigh vacuum atomic force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, **75**:286 (1999).
- [43] R. Shikler, T. Meoded, N. Fried und Y. Rosenwaks. Potential imaging of operating light-emitting devices using Kelvin force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, **74**:2972 (1999).
- [44] Th. Glatzel, D. Fuertes Marrón, Th. Schedel-Niedrig, S. Sadewasser und M. Ch. Lux-Steiner. CuGaSe₂ solar cell cross section studied by Kelvin probe force microscopy in ultrahigh vacuum. *Appl. Phys. Lett.*, **81**:2017 (2002).
- [45] C.-S. Jiang, R. Noufi, J. A. AbuShama, K. Ramanathan, H. R. Moutinho, J. Pankow und M. M. Al-Jassim. Local built-in potential on grain boundary of CuIn, GaSe₂ thin films. *Appl. Phys. Lett.*, **84**:3477 (2004).
- [46] S. Sadewasser, Th. Glatzel, M. Rusu, A. Jäger-Waldau und M. Lux-Steiner. High-resolution work function imaging of single grains of semiconductor surfaces. *Appl. Phys. Lett.*, **80**:2979 (2002).
- [47] Y. Martin, D. W. Abraham und H. K. Wickramasinghe. High-resolution capacitance measurement and potentiometry by force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, **52**:1103–1105 (1988).

- [48] Y. Leng, C. C. Williams, L. C. Suand und G. B. Stringfellow. Atomic ordering of GaInP studied by Kelvin probe force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, **66**:1264 (1995).
- [49] A. K. Henning und T. Hochwitz. Scanning probe microscopy for 2-D Semiconductor dopand profiling and device failure analysis. *Mater. Sci. Eng.*, **B42**:88–98 (1996).
- [50] Omicron NanoTechnology GmbH, Limburger Str. 75, 65232 Taunusstein, Deutschland.
- [51] Von der Firma Omicron NanoTechnology GmbH unter dem Namen „cryogenic SFM“ verkauftes UHV-STM/AFM mit 2·4 Beinen. Größtes AFM des Instituts für Angewandte Photophysik, durch einen Mammut-Projektantrag beschafft.
- [52] H. J. Hug, B. Stiefel, P. J. A. van Schendel, A. Moser und S. Martin. A low temperature ultrahigh vacuum scanning force microscope. *Rev. Sci. Instr.*, **70**:3625 (1999).
- [53] T. Mori, H. Fujikawa, S. Tokito und Y. Taga. Electronic structure of 8-hydroxyquinoline aluminum/LiF/Al interface for organic electroluminescent device studied by ultraviolet photoelectron spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, **73**:2763 (1998).
- [54] T. M. Brown, R. H. Friend, I. S. Millard, D. J. Lacey, T. Butler, J. H. Burroughes und F. Cacialli. Electronic line-up in light-emitting diodes with alkali-halide/metal cathodes. *J. Appl. Phys.*, **93**:6159–6172 (2003).
- [55] H. O. Jacobs, H. F. Knapp und A. Stemmer. Practical aspects of Kelvin probe force microscopy. *Rev. Sci. Instr.*, **70**:1756 (1999).
- [56] H. O. Jacobs, P. Leuchtman, O. J. Homann und A. Stemmer. Resolution and contrast in Kelvin probe force microscopy. *J. Appl. Phys.*, **84**:1168 (1998).
- [57] H. N. McMurray und G. Williams. Probe diameter and probe specimen distance dependence in the lateral resolution of a scanning Kelvin probe. *J. Appl. Phys.*, **91**:1673 (2002).
- [58] T. Takahashi und S. Ono. Tip-to-sample distance dependence of an electrostatic force in KFM measurements. *Ultramicroscopy*, **100**:287 (2004).
- [59] J. Colchero, A. Gil und A. M. Baró. Resolution enhancement and improved data interpretation in electrostatic force microscopy. *Phys. Rev. B*, **64**:245403 (2001).

- [60] T. Otto, S. Grafström, J. Seidel und L. M. Eng. Novel transparent electrodes for electro-optical near-field microscopy. *Proc. of SPIE*, **5122**:366 (2003).
- [61] S. R. Forrest. Ultrathin Organic Films Grown by Organic Molecular Beam Deposition and Related Techniques. *Chem. Rev.*, **97**:1793–1896 (1997).
- [62] D. Cahen und A. Kahn. Electron Energetics at Surfaces and Interfaces: Concepts and Experiments. *Adv. Mater.*, **15**:271 (2003).
- [63] S. M. Barlow und R. Raval. Complex organic molecules at metal surfaces: bonding, organisation and chirality. *Surf. Sci. Rep.*, **50**:201–341 (2003).
- [64] J. Y. Lee. Efficient hole injection in organic light-emitting diodes using C₆₀ as a buffer layer for Al reflective anodes. *Appl. Phys. Lett.*, **88**:073512 (2006).
- [65] M. Nonomura, I. Hiromitsu und S. Tanaka. Enhanced hole transport from Au to Zn-Phtalocyanine by an insertion of a thin n-type layer. *Appl. Phys. Lett.*, **88**:042111 (2006).
- [66] X. D. Feng, C. J. Huang, V. Lui, R. S. Khangura und Z. H. Lu. Ohmic cathode for low-voltage organic light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, **86**:143511 (2005).
- [67] S. W. Cho, J. H. Seo, C. Y. Kim, K.-H. Yoo, K. Jeong und C.-N. Whang. Evidence of the C₆₀/Cu contact formation after thermal treatment. *Appl. Phys. Lett.*, **88**:151103 (2006).
- [68] S. C. Veenstra, A. Heeres, G. Hadziioannou, G. A. Sawatzky und H. T. Jonkman. On interface dipole layers between C₆₀ and Ag or Au. *Appl. Phys. A*, **75**:661–666 (2002).
- [69] K.-D. Tsuei, J.-Y. Yuh, C.-T. Tzeng, R.-Y. Chu, S.-C. Chung und K.-L. Tsang. Photoemission and photoabsorption study of C₆₀ adsorption on Cu(111) surfaces. *Phys. Rev. B*, **56**:15412 (1997).
- [70] C.-T. Tzeng, W.-S. Lo, J.-Y. Yuh, R.-Y. Chu und K.-D. Tsuei. Photoemission, near-edge x-ray-absorption spectroscopy, and low-energy electron-diffraction study of C₆₀ on Au(111) surfaces. *Phys. Rev. B*, **61**:2263 (2000).
- [71] M. Pfeiffer, K. Leo und N. Karl. Fermi level determination in organic thin films by the Kelvin probe method. *J. Appl. Phys.*, **80**:6880 (1996).
- [72] N. Hayashi, H. Ishii, Y. Ouchi und K. Seki. Examination of band bending at buckminsterfullerene (C₆₀)/metal interfaces by the Kelvin probe method. *J. Appl. Phys.*, **92**:3784 (2002).

- [73] D. R. Linde. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, Boston (1991).
- [74] H. Ishii, K. Sugiyama, D. Yoshimura, E. Ito, Y. Ouchi und K. Seki. Energy-Level Alignment at Model Interfaces of Organic Electroluminescent Devices Studied by UV Photoemission: Trend in the Deviation from the Traditional Way of Estimating the Interfacial Electronic Structures. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, **4**:24 (1998).
- [75] U. Zerweck, Ch. Loppacher, T. Otto, S. Grafström und L. M. Eng. Accuracy and Resolution Limits of Kelvin Probe Force Microscopy. *Phys. Rev. B*, **71**:125424 (2005).
- [76] H. Ishii, N. Hayashi, E. Ito, Y. Washizu, K. Sugi, Y. Kimura, M. Niwano, Y. Ouchi und K. Seki. Kelvin probe study of band bending at organic semiconductor/metal interfaces: examination of Fermi level alignment. *Phys. Stat. Sol. A*, **201**:1075 (2004).
- [77] W. C. Bigelow, D. Pickett und W. A. Zisman. Oleophobic monolayers: I. Films adsorbed from solution in non-polar liquids. *J. Colloid Science*, **1**:513–538 (1946).
- [78] A. Ulman. Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers. *Chem. Rev.*, **96**:1533–1554 (1996).
- [79] F. Schreiber. Structure and growth of self-assembling monolayers. *Prog. Surf. Sci.*, **65**:151–256 (2000).
- [80] D. K. Schwartz. Mechanisms and kinetics of self-assembled monolayer formation. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **52**:107–137 (2001).
- [81] W. Gao, L. Dickinson, C. Grozinger, F. G. Morin und L. Reven. Self-Assembled Monolayers of Alkylphosphonic Acids on Metal Oxides. *Langmuir*, **12**:6429–6435 (1996).
- [82] E. S. Gawalt, M. J. Avaltroni, N. Koch und J. Schwartz. Self-Assembly and Bonding of Alkanephosphonic Acids on the Native Oxide Surface of Titanium. *Langmuir*, **17**:5736–5738 (2001).
- [83] E. Hoque, J. A. deRose, G. Kulik, P. Hoffmann, H. J. Mathieu und B. Bhushan. Alkylphosphonate Modified Aluminum Oxide Surfaces. *J. Phys. Chem.*, **110**:10855–10861 (2006).

- [84] A. Raman, M. Dubey, I. Gouzman und E. S. Gawalt. Formation of Self-Assembled Monolayers of Alkylphosphonic Acid on the Native Oxide Surface of SS316L. *Langmuir*, **22**:6469–6472 (2006).
- [85] J. T. Woodward, A. Ulman und D. K. Schwartz. Self-Assembled Monolayer Growth of Octadecylphosphonic Acid on Mica. *Langmuir*, **12**:3626–3629 (1996).
- [86] I. Doudevski und D. K. Schwartz. Dynamic scaling of the submonolayer island size distribution during self-assembled monolayer growth. *Phys. Rev. B*, **60**:14–17 (1999).
- [87] G. N. Fontes, A. Malachias, R. Magalhães-Paniago und B. R. A. Neves. Structural Investigation of Octadecylphosphonic Acid Multilayers. *Langmuir*, **19**:3345–3349 (2003).
- [88] H.-Y. Nie, D. J. Müller, J. T. Francis, M. J. Walzak und N. S. McIntyre. Robust Self-Assembled Octadecylphosphonic Acid Monolayers on a Mica Substrate. *Langmuir*, **21**:2773–2778 (2005).
- [89] I. Maege, E. Jaehne, A. Henke, H. J. P. Adler, C. Bram, C. Jung und M. Stratmann. Self-assembling adhesion promoters for corrosion resistant metal polymer interfaces. *Prog. Org. Coatings*, **34**:1–12 (1998).
- [90] B. Adolphi, E. Jaehne, G. Busch und X. Cai. Characterization of the adsorption of ω -(thiophene-3-yl alkyl) phosphonic acid on metal oxides with AR-XPS. *Anal. Bioanal. Chem.*, **379**:646–652 (2004).
- [91] T. Breen Carmichael, S. J. Vella und A. Afzali. Selective Electroless Metal Deposition Using Microcontact Printing of Phosphine-Phosphonic Acid Inks. *Langmuir*, **20**:5593–5598 (2004).
- [92] K. K. Stokes, K. Heuzé und R. D. McCullough. New Phosphonic Acid Functionalized, Regioregular Polythiophenes. *Macromolecules*, **36**:7114–7118 (2003).
- [93] G. N. Fontes und B. R. A. Neves. Effects of Substrate Polarity and Chain Length on Conformational and Thermal Properties of Phosphonic Acid Self-Assembled Bilayers. *Langmuir*, **21**:11113–11118 (2005).
- [94] B. R. A. Neves, M. E. Salmon, P. E. Russell und E. B. Troughton Jr. Thermal Stability Study of Self-Assembled Monolayers on Mica. *Langmuir*, **16**:2409–2414 (2000).

- [95] B. R. A. Neves, M. E. Salmon, E. B. Troughton Jr und P. E. Russell. Self-healing on OPA self-assembled monolayers. *Nanotechnology*, **12**:285–289 (2001).
- [96] B. R. A. Neves, M. E. Salmon, P. E. Russell und E. B. Troughton Jr. Spread Coating of OPA on Mica: From Multilayer to Self-Assembled Monolayers. *Langmuir*, **17**:8193–8198 (2001).
- [97] J. T. Woodward, H. Gwin und D. K. Schwartz. Contact Angles on Surfaces with Mesoscopic Chemical Heterogeneity. *Langmuir*, **16**:2957–2961 (2000).
- [98] G. N. Fontes, R. L. Moreira und B. R. A. Neves. Thermally induced stacking of octadecylphosphonic acid self-assembled bilayers. *Nanotechnology*, **15**:682–686 (2004).
- [99] S. Picozzi, A. Pecchia, M. Gheorghe, A. Di Carlo, P. Lugli, B. Delley und M. Elstner. Schottky barrier height at an organic/metal junction: A first-principles study of PTCDA/X (X=Al, Ag) contacts. *Phys. Rev. B*, **68**:195309 (2003).
- [100] M. Eremtchenko, D. Bauer, J. A. Schaefer und F. S. Tautz. Polycyclic aromates on close-packed metal surfaces: functionalization, molecular chemisorption and organic epitaxy. *New J. Phys.*, **6**:4 (2004).
- [101] A. Palma, A. Pasquarello und R. Car. First-principles electronic structure study of Ti-PTCDA contacts. *Phys. Rev. B*, **65**:155314 (2002).
- [102] G. Hoffmann, L. Libioulle und R. Berndt. Tunneling-induced luminescence from adsorbed organic molecules with submolecular lateral resolution. *Phys. Rev. B*, **65**:212107 (2002).
- [103] W. Gebauer, A. Langner, M. Schneider, M. Sokolowski und E. Umbach. Luminescence quenching of ordered pi-conjugated molecules near a metal surface: Quaterthiophene and PTCDA on Ag(111). *Phys. Rev. B*, **69**:155431 (2004).
- [104] X. H. Qiu, G. V. Nazin und W. Ho. Vibrationally Resolved Fluorescence Excited with Submolecular Precision. *Science*, **299**:542–546 (2003).
- [105] D. Fujita, T. Ohgi, W.-L. Deng, H. Nejo, T. Okamoto, S. Yokoyama, K. Kamikado und S. Mashiko. STM induced photon emission from adsorbed porphyrin molecules on a Cu(100) surface in ultrahigh vacuum. *Surf. Sci.*, **454-456**:1021–1025 (2000).
- [106] R. L. McCreery. Molecular Electronic Junctions. *Chem. Mater.*, **16**:4477–4496 (2004).

- [107] R. Schlaf, B. A. Parkinson, P. A. Lee, K. W. Nebesny, G. Jabbour, B. Kippelen, N. Peyghambarian und N. R. Armstrong. Photoemission spectroscopy of LiF coated Al and Pt electrodes. *J. Appl. Phys.*, **84**:6729 (1998).
- [108] T. Yokoyama, D. Yoshimura, E. Ito, H. Ishii, Y. Ouchi und K. Seki. Energy Level Alignment at Alq₃/LiF/Al Interfaces Studied by Electron Spectroscopies: Island Growth of LiF and Size-Dependence of the Electronic Structures. *Jap. J. Appl. Phys.*, **42**:3666–3675 (2003).
- [109] A. Uddin, C. B. Lee, X. Hu und T. K. S Wong. Interface injection-limited carrier-transport properties of Alq₃. *Appl. Phys. A*, **78**:401–405 (2004).
- [110] Y. Park, J. Lee, S. K. Lee und D. Y. Kim. Photoelectron spectroscopy study of the electronic structures of Al/MgF₂/tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum interfaces. *Appl. Phys. Lett.*, **79**:105 (2001).
- [111] W. Hebenstreit, M. Schmid, J. Redinger, R. Podloucky und P. Varga. Bulk Terminated NaCl(111) on Aluminum: A Polar Surface of an Ionic Crystal? *Phys. Rev. Lett.*, **85**:5376 (2000).
- [112] R. Bennewitz, M. Bammerlin, Ch. Loppacher, S. Schär, M. Guggisberg, E. Meyer, H.-J. Güntherodt, A. S. Foster, L. N. Kantorovich und A. L. Shluger. Atomically Resolved Steps and Kinks on NaCl islands on Cu(111): Experiment and Theory. *Phys. Rev. B*, **62**:2074 (2000).
- [113] J. Repp, S. Fölsch, G. Meyer und K.-H. Rieder. Ionic Films on Vicinal Metal Surfaces: Enhanced Binding due to Charge Modulation. *Phys. Rev. Lett.*, **86**:252 (2001).
- [114] M. Kiguchi, A. Ryotaro, G. Yoshikawa, Y. Tanida, M. Katayama, K. Saiki, A. Koma und H. Aoki. Metal-Induced Gap States at Well Defined Alkali-Halide/Metal Interfaces. *Phys. Rev. Lett.*, **90**:196803 (2003).
- [115] L. Nony, E. Gnecco, A. Baratoff, A. Alkauskas, R. Bennewitz, O. Pfeiffer, S. Maier, A. Wetzels, E. Meyer und Ch. Gerber. Observation of Individual Molecules Trapped on a Nanostructured Insulator. *Nano Lett.*, **4**:2185–2189 (2004).
- [116] S. A. Burke, J. M. Mativetsky, R. Hoffmann und P. Grütter. Nucleation of Submonolayer Growth of C₆₀ on KBr. *Phys. Rev. Lett.*, **94**:096102 (2005).
- [117] T. Kunstmann, A. Schlarb, M. Fendrich, Th. Wagner und R. Möller. Dynamic force microscopy study of PTCDA on KBr(001). *Phys. Rev. B*, **71**:121403(R) (2005).

- [118] H. Yamada, T. Fukuma, K. Umeda, K. Kobayashi und K. Matsushige. Local structure and electronic properties of organic molecular films investigated by non-contact AFM. *Appl. Surf. Sci.*, **188**:391–398 (2002).
- [119] T. Filleter, S. Maier und R. Bennewitz. Atomic-scale yield and dislocation nucleation in KBr. *Phys. Rev. B*, **73**:155433 (2006).
- [120] R. Bennewitz, M. Bammerlin, M. Guggisberg, Ch. Loppacher, A. Baratoff, E. Meyer und H.-J. Güntherodt. Ultrathin films of NaCl on Cu(111): a LEED and dynamic force microscopy study. *Surf. Sci.*, **438**:289 (1999).
- [121] M. Möbus, N. Karl und T. Kobayashi. Structure of perylene-tetracarboxylic-dianhydride thin films on alkali halide crystal substrates. *J. Cryst. Growth*, **116**:495–504 (1992).
- [122] Gespräch mit Sibylle Gemming, April 2005.
- [123] A. Migani und F. Illas. A Systematic Study of the Structure and Bonding of Halogens on Low-Index Transition Metal Surfaces. *J. Phys. Chem. B*, **110**:11894–11906 (2006).
- [124] K. Glöckler, C. Seidel, A. Soukopp, M. Sokolowski, E. Umbach, M. Böhringer, R. Berndt und W.-D. Schneider. Highly ordered structures and submolecular scanning tunnelling microscopy contrast of PTCDA and DM-PBDCI monolayers on Ag(111) and Ag(110). *Surf. Sci.*, **405**:1–20 (1998).
- [125] T. Schmitz-Hübsch, T. Fritz, R. Staub, A. Back, N. R. Armstrong und K. Leo. Structure of PTCDA grown on reconstructed and unreconstructed Au(100). *Surf. Sci.*, **437**:163–172 (1999).
- [126] I. Chizhov, A. Kahn und G. Scoles. Initial growth of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic-dianhydride (PTCDA) on Au(111): a scanning tunneling microscopy study. *J. Cryst. Growth*, **208**:449–458 (2000).
- [127] M. Törker. *Tunneling spectroscopy of highly ordered organic thin films*. Dissertation, Technische Universität Dresden (2002).
- [128] R. Staub, M. Toerker, T. Fritz, T. Schmitz-Hübsch, F. Sellam und K. Leo. Scanning tunneling microscope investigations of organic heterostructures prepared by a combination of self-assembly and molecular beam epitaxy. *Surf. Sci.*, **445**:368–379 (2000).
- [129] I. Vragović, R. Scholz und M. Schreiber. Model calculation of the optical properties of 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic-dianhydride (PTCDA) thin films. *Europhys. Lett.*, **57**:288–294 (2002).

- [130] I. Vragović und R. Scholz. Frenkel exciton model of optical absorption and photoluminescence in α -PTCDA. *Phys. Rev. B*, **68**:155202 (2003).
- [131] K. Morawetz, C. Olbrich, S. Gemming und M. Schreiber. Reduction of surface coverage or magnetization due to geometrical steps. *cond-mat/0608013*, (2006).
- [132] H. Ishikawa, T. Shimada und A. Koma. Ordered Growth and Crystal Structure of Alq₃ on Alkali Halide Surfaces. *Jap. J. Appl. Phys.*, **40**:L225–L227 (2001).
- [133] M. Brinkmann, G. Gadret, M. Muccini, C. Taliani, N. Masciocchi und A. Sironi. Correlation between Molecular Packing and Optical Properties in Different Crystalline Polymorphs and Amorphous Thin Films of mer-Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III). *J. Am. Chem. Soc.*, **122**:5147–5157 (2000).
- [134] M. H. Hecht. Role of photocurrent in low-temperature photoemission studies of Schottky-barrier formation. *Phys. Rev. B*, **41**:7918–7921 (1990).
- [135] S. Grafström. Photoassisted scanning tunneling microscopy. *J. Appl. Phys.*, **91**:1717–1753 (2002).
- [136] L. Kronik und Y. Shapira. Surface photovoltage phenomena: theory, experiment, and applications. *Surf. Sci. Rep.*, **37**:1–206 (1999).
- [137] L. Bergmann und C. Schaefer. *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 6, Festkörper*. Gruyter, Berlin (1992).
- [138] S. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley, New York (1981).
- [139] C. W. Tang. Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.*, **48**:183–185 (1986).
- [140] B. Maennig, J. Drechsel, D. Gebeyehu, P. Simon, F. Kozłowski, A. Werner, F. Li, S. Grundmann, S. Sonntag, M. Koch, K. Leo, M. Pfeiffer, H. Hoppe, D. Meissner, N. S. Sariciftci, I. Riedel, V. Dyakonov und J. Parisi. Organic *p-i-n* solar cells. *Appl. Phys. A*, **79**:1–14 (2004).
- [141] P. Peumans und S. R. Forrest. Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C₆₀ photovoltaic cells. *Appl. Phys. Lett.*, **79**:126–128 (2001).
- [142] P. Peumans und S. R. Forrest. Erratum: „Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C₆₀ photovoltaic cells“. *Appl. Phys. Lett.*, **80**:338 (2002).

- [143] I. Riedel, J. Parisi, V. Dyakonov, L. Lutsena, D.Vanderzande und J. C. Hummelen. Effect of Temperature and Illumination on the Electrical Characteristics of Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.*, **14**:38–44 (2004).
- [144] Rudolf Lessmann. Arbeitsgruppe „Organische Solarzellen“, Institut für Angewandte Photophysik, Technische Universität Dresden.
- [145] A. Tapponnier, I. Biaggio und P. Günter. Ultrapure C₆₀ field-effect transistors and the effects of oxygen exposure. *Appl. Phys. Lett.*, **86**:112114 (2005).
- [146] H. Tada, H. Touda, M. Takada und K. Matsushige. Quasi-intrinsic semiconducting state of titanyl-phthalocyanine films obtained under ultrahigh vacuum conditions. *Appl. Phys. Lett.*, **76**:873–875 (2000).
- [147] (Ultra-)Hochvakuum-Anlage der Firma BESTEC GmbH, Berlin. Im Gegensatz zu manch anderen UFOs eine Edelstahlkammer, weder unbekannt noch mit akzeptablen Flug- oder Taucheigenschaften versehen.
- [148] Gespräch mit Manfred Detterbeck von der Firma NanoWorld AG [5], 2. August 2006.
- [149] Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften. Promotionsordnung vom 20. März 2000, in der Fassung der vom Fakultätsrat am 19.06.2002 und 12.07.2002 beschlossenen und mit Erlass des Sächsischen Staatsministeriums für Wissenschaft und Kunst vom 18.03.2003 genehmigten Änderungen gemäß Satzung vom 16.04.2003.

Abbildungsverzeichnis

2.1	REM-Aufnahme einer Messspitze	20
2.2	Resonanzfrequenzkurven bei Amplituden- und Frequenzregelung	24
2.3	Spitzenmodell zur Berechnung der wirkenden Kräfte	25
2.4	Frequenz-Distanz-Kurven	28
2.5	Lennard-Jones-Potential	29
2.6	Kelvin-Sonde: Energieniveaudarstellung der Elektroden	31
3.1	Frequenzverschiebungs-Spannungs-Parabel (Kelvin-Parabel)	34
3.2	Skizze des Frequenzspektrums	37
3.3	Aufgezeichnetes Frequenzspektrum	38
3.4	Blockschaltbild für AM- und FM-KPFM	39
3.5	KCL auf Au(111)	41
3.6	UPS-Spektren von blankem und KCl-bedecktem Au(111)	43
3.7	Rechnermodell der Spitze	44
3.8	Elektrische Feldverteilung und Kraft(gradient)-Kurven	45
3.9	Laterale und Quantitative Auflösung von AM- und FM-KPFM	46
3.10	Abhängigkeit vom Abstand Spitze-Probe	47
3.11	Abhängigkeit von der Modulationsspannung	49
3.12	Quantität von KPFM für kleine Strukturen bei variabler Spitzengröße	51
3.13	REM-Bild einer Cr-bedampften Messspitze	52
3.14	Abbildung einer Austrittsarbeitsstufe mit 10 nm Auflösung	52
3.15	Rechnermodell der Nanospitze und Simulationsergebnis	53
4.1	Teilweise mit C ₆₀ bedeckte Metallsubstrate	63
4.2	Austrittsarbeits-Änderungen durch 1 ML C ₆₀	65
5.1	OPA-Molekül	70
5.2	OPA aus Lösung auf Glimmer abgeschieden	72
5.3	OPA auf Glimmer aufgedampft	74
5.4	Eine Monolage OPA auf Graphit aufgedampft	76
5.5	0,3 Monolagen OPA auf Graphit aufgedampft	77

6.1	PTCDA-Molekül	82
6.2	PTCDA auf KBr auf Au(111)	83
6.3	KBr auf Au(111)	85
6.4	KBr auf Ag(111)	85
6.5	Skizze der Austrittsarbeitsreduktion durch 1 ML KBr	86
6.6	PTCDA auf teilweise KBr-bedecktem Ag(111)	87
6.7	PTCDA auf KBr auf Ag(111)	88
6.8	PTCDA auf 2 ML KBr auf Ag(111)	90
6.9	Simulationsergebnisse der Inselgrößen bei T_{krit}	92
6.10	Alq ₃ -Molekül	93
6.11	Alq ₃ auf teilweise KBr-bedecktem Ag(111)	94
6.12	Alq ₃ auf Ag(111)	95
6.13	Alq ₃ auf KBr auf Ag(111)	97
7.1	Dotiertes Silizium bei zeilensynchroner Beleuchtungsmodulation	104
7.2	Skizze der Energieniveaus	106
7.3	Dotiertes Silizium bei schneller Beleuchtungsmodulation	107
7.4	Silizium: Logarithmischer Verlauf der Photospannung	109
7.5	Energieschema der organischen Solarzelle	111
7.6	Organische Solarzelle bei zeilensynchroner Beleuchtungsmodulation	113
7.7	Organische Solarzelle: Logarithmischer Verlauf der Photospannung	114
7.8	Aufbau der Solarzellen und I-U-Kennlinie	115
8.1	Sub-molekulare Auflösung im Kelvin-Signal	122

Tabellenverzeichnis

2.1	Abmessungen und Materialkonstanten der benutzten Messspitzen . . .	21
4.1	Austrittsarbeits-Änderungen durch 1 ML C_{60}	64

Abkürzungsverzeichnis

\hat{A}	Scheitelwert der Schwingungsamplitude
A_{anr}	Anregungsamplitude
AFM	engl.: atomic force microscope, Rasterkraftmikroskop
AG	Aktiengesellschaft
α	optischer Absorptionskoeffizient
Alq ₃	Aluminium-Tris(8-Hydroxyquinolin)
AM-KPFM	engl.: amplitude modulated Kelvin probe force microscopy, amplitudenmodulierte Kelvin-Sonden-Rasterkraftmikroskopie
b	Breite
C	elektrische Kapazität
cpd	engl.: contact potential difference, Kontaktpotentialdifferenz
Cu-TBPP	Tetra-3,5-di-ter-butyl-phenyl-Porphyrin
d	Dicke
d_{RLZ}	Breite der Raumladungszone
D	Durchmesser
Δf	Frequenzdifferenz
$\Delta\phi$	Austrittsarbeitdifferenz
ΔU_{cpd}	Unterschied zwischen zwei Kontaktpotentialdifferenzen
e	Elementarladung
ϵ_0	Permittivitätskonstante
E-Modul	Elastizitäts-Modul
E_C	Energie der Leitungsband-Kante
E_F	Energie der Fermi-Kante
E_V	Energie der Valenzband-Kante
f_0	freie Resonanzfrequenz
FM-KPFM	engl.: frequency modulated Kelvin probe force microscopy, frequenzmodulierte Kelvin-Sonden-Rasterkraftmikroskopie
f_{mod}	Modulationsfrequenz
f_{res}	Resonanzfrequenz mit auf die Spitze wirkenden Kräften
F_{el}	elektrostatische Kraft
F_z	z -Komponente der Kraft

h	Höhe
HOMO	engl.: highest occupied molecular orbital, höchstes besetztes Molekülorbital
ITO	engl.: indium tin oxide, Indium-Zinn-Oxid
k	Federkonstante
k_z	Federkonstante in z -Richtung
KPFM	engl.: Kelvin probe force microscopy, Kelvin-Sonden-Rasterkraftmikroskopie
l	Länge
λ	Wellenlänge
LED	engl.: light emitting diode, Leuchtdiode
LUMO	engl.: lowest unoccupied molecular orbital, niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
MeO-TPD	(N,N,N',N'-Tetrakis(4-Methoxyphenyl)-Benzidin)
ML	Monolage
N_A	Akzeptor-Dichte
N_C	Leitungsband-Dichte
N_D	Donator-Dichte
N_V	Valenzband-Dichte
OLED	engl.: organic light emitting diode, organische Leuchtdiode
OPA	engl.: octadecylphosphonic acid, Oktadezyl-Phosphonsäure
ω	Kreisfrequenz
ω_0	Eigenkreisfrequenz
PEG	phasenempfindlicher Gleichrichter, engl.: Lock-In Amplifier
ϕ_{Probe}	Austrittsarbeit der Probe
ϕ_{Spitze}	Austrittsarbeit der Spitze
PLL	engl.: phase locked loop, Phasenregelkreis
PTCDA	3,4,9,10-Perylen-Tetracarbonsäure-Di-Anhydrid
Q	Gütefaktor
r, R	Radius
R_3	vom (dritten) phasenempfindlichen Gleichrichter generierter Betrag der Eingangsamplitude
RLZ	Raumladungszone
ρ	Dichte
SAM	engl.: self assembled monolayer, selbst-ordnende Monolage
SAB	engl.: self assembled bilayer, selbst-ordnende Doppellage
SPV	engl.: surface photovoltage, Oberflächenphotospannung
STM	engl.: scanning tunneling microscope, Rastertunnelmikroskop
TiOPc	engl.: titanyl phthalocyanine, Titanyl-Phthalozyanin
U_{cpd}	Kontaktpotentialdifferenz
U_{dc}	Gleichspannung
U_{mod}	Modulationsspannung
U_{SPV}	Potential der Oberflächenphotospannung

UHV	Ultrahochvakuum
UPS/XPS	engl.: ultraviolett/x-ray photoelectron spectroscopy, Ultraviolett/Röntgen-Photoelektronenspektroskopie
V	Potential
W	Energie des elektrischen Feldes
x, y, z	Raumkoordinaten, z senkrecht
z_{kurz}	zur Berechnung der kurzreichweitigen Kräfte geltender Abstand zwischen (Nano)Spitze und Probe
z_{lang}	zur Berechnung der langreichweitigen Kräfte geltender Abstand zwischen Spitze und Probe
ZnPc	engl.: zinc-Phthalocyanine, Zink-Phthalozyanin

Publikationen

Veröffentlichungen

Ch. Loppacher, F. Schlaphof, S. Schneider, U. Zerweck, S. Grafström, L. M. Eng, A. Roelofs und R. Waser. Lamellar ferroelectric domains in PbTiO_3 grains imaged and manipulated by AFM. *Surface Science* **532-535**:483-487 (2003)

Ch. Loppacher, U. Zerweck und L. M. Eng. Kelvin Probe Force Microscopy of Alkali Chloride Thin Films on Au(111). *Nanotechnology* **15**:S9-S13 (2004)

L. M. Eng, S. Grafstrom, I. Hellmann, Ch. Loppacher, T. Otto, J. Renger, F. Schlaphof, J. Seidel und U. Zerweck. Nanoscale nondestructive electric field probing in ferroelectrics, organic molecular films and near-field optical nanodevices. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **5392**:21 (2004)

C. Loppacher, U. Zerweck, S. Teich, E. Beyreuther, T. Otto, S. Grafström und L. M. Eng. FM demodulated Kelvin probe force microscopy for surface photovoltage tracking. *Nanotechnology* **16**:S1-S6 (2005)

U. Zerweck, Ch. Loppacher, T. Otto, S. Grafström und L. M. Eng. Accuracy and Resolution Limits of Kelvin Probe Force Microscopy. *Phys. Rev. B* **71**:125424 (2005)

L. M. Eng, Ch. Loppacher und U. Zerweck. Quantitative and Nanoscale Surface Potential Tracking of Ionic and Organic Adsorbates at sub-Monolayer Coverage. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **838E**:O1.10.1 (2005)

Ch. Loppacher, U. Zerweck, L. M. Eng, S. Gemming, G. Seifert, C. Olbrich, K. Morawetz und M. Schreiber. Adsorption of 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic-dianhydride on ultrathin potassium bromide films. *Nanotechnology* **17**:1586-1573 (2006)

U. Zerweck, Ch. Loppacher und L. M. Eng. Ordered Growth and local workfunction measurements of tris(8-hydroxyquinoline) aluminum on ultrathin KBr films. *Nanotechnology* **17**:S107-S111 (2006)

Ch. Loppacher, U. Zerweck, D. Koehler, M. Rodenstein, E. Jaehne, R. Luther, H.-J. Adler und L. M. Eng. Physical vapor deposition of alkyl phosphonic acid on mica and HOPG investigated by NC-AFM. *Nanotechnology* **18**: 084003 (2007)

U. Zerweck, Ch. Loppacher, T. Otto, S. Grafstroem und L. M. Eng. Kelvin probe force microscopy of C₆₀ on metal substrates: towards molecular resolution. *Nanotechnology* **18**:084006 (2007)

Vorträge

Ch. Loppacher, U. Zerweck, S. Teich, S. Grafström und L. M. Eng. Kelvin force microscopy and spectroscopy of organic molecules on metallic single-crystal substrates at a sub-monolayer coverage. *5th International Conference on Noncontact AFM, Montreal, Canada* (10. - 13. August 2002)

Ch. Loppacher, U. Zerweck, S. Teich, S. Grafström und L. M. Eng. Kelvin Probe Force Microscopy of Porphyrin Molecules on Metal Substrates. *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Dresden, Deutschland* (24. - 28. März 2003)

S. Teich, S. Grafström, Ch. Loppacher, U. Zerweck and L. M. Eng. Oberflächenphotospannung an dünnen organischen Schichten auf einkristallinen Metall- und Halbleiteroberflächen. *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Dresden, Deutschland* (24. - 28. März 2003)

L. M. Eng, U. Zerweck, Ch. Loppacher. Oberflächengebundene Polypeptidschichten als Modellsysteme zur Untersuchung biomimetischer Strukturbildungsprozesse und feldinduzierter Konformationsänderungen auf der Nanometerskala. *Workshop Sonderforschungsbereich 287, Rathen, Deutschland* (5. - 6. Dezember 2003)

Ch. Loppacher, U. Zerweck, S. Teich, S. Grafström und L. M. Eng. Electric dipole formation at molecular/ionic/metal interfaces observed by means of KPFM. *5. Workshop Rasterkraftmikroskopie in der Werkstoffwissenschaft, Dresden, Deutschland* (26. - 27. Februar 2004)

- U. Zerweck, Ch. Loppacher, S. Grafström und L. M. Eng. Local interfacial dipoles of alkali chloride thin films on Au(111) investigated with Kelvin probe force microscopy. *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Regensburg, Deutschland* (8. - 12. März 2004)
- S. Schneider, Ch. Loppacher, U. Zerweck, S. Grafström und L. M. Eng. Optischer Nahfeldkontrast in anisotropen Dielektrika. *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Regensburg, Deutschland* (8. - 12. März 2004)
- Ch. Loppacher, U. Zerweck, T. Otto, S. Teich, E. Beyreuther, S. Grafström und L. M. Eng. Kelvin Probe force microscopy: a novel setup, its resolution limits and applications. *7th Int. Conference on nc-AFM, Seattle, Vereinigte Staaten* (12. - 15. September 2004)
- Ch. Loppacher, S. Grafström, U. Zerweck, T. Otto, S. Teich, E. Beyreuther und L. M. Eng. Quantitative Surface Potential Tracking of Organic and Ionic Adsorbates. *2004 MRS Fall Meeting, Boston, Vereinigte Staaten* (29. November - 3. Dezember 2004)
- Ch. Loppacher, U. Zerweck, T. Otto, S. Teich, E. Beyreuther, S. Grafström und L. M. Eng. Accuracy and Resolution Limits of Kelvin Probe Force Microscopy. *Seminar SFB 616, Essen, Deutschland* (26. November 2004)
- U. Zerweck, Ch. Loppacher und L. M. Eng. AFM Untersuchung von C₁₈-Ketten mit Phosphonsäure-Terminierung auf Glimmer. *Workshop Sonderforschungsbereich 287, Rathen, Deutschland* (3. - 4. Dezember 2004)
- U. Zerweck, Ch. Loppacher, S. Teich, T. Otto, E. Beyreuther, S. Grafström und L. M. Eng. FM demodulated Kelvin probe force microscopy for surface photovoltage tracking. *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Berlin, Deutschland* (4. - 9. März 2005)
- Ch. Loppacher, U. Zerweck, and L. M. Eng. KPFM investigations of ultrathin organic and inorganic films. *Seminar Hahn-Meitner Institut, Berlin, Deutschland* (19. Mai 2005)
- Ch. Loppacher, U. Zerweck und L. M. Eng. Organic molecules adsorbed on ultrathin alkali halide films on metal substrates. *Institut für Angewandte Physik, Hamburg, Deutschland* (27. Juni 2005)

Ch. Loppacher, U. Zerweck, L. M. Eng, S. Gemming, G. Seifert, C. Olbrich, K. Morawetz und M. Schreiber. Adsorption of PTCDA on KBr covered Metal Substrates. *8th Int. Conference on nc-AFM, Bad Essen, Deutschland* (15. - 18. August 2005)

Ch. Loppacher, U. Zerweck, T. Otto, S. Grafström und L. M. Eng. Quantitative evaluation of surface potentials by means of frequency modulated Kelvin probe force microscopy. *43rd IUVSTA Workshop on "Chemical Sensitivity in Scanning Probe Microscopy", Zakopane, Polen* (29. November - 3. Dezember 2005)

U. Zerweck, M. Rodenstein, Ch. Loppacher und L. M. Eng. Surface potential measurements of phosphonic acid SAMs. *Workshop Sonderforschungsbereich 287, Rathen, Deutschland* (2. - 3. Dezember 2005)

U. Zerweck, Ch. Loppacher, L. M. Eng, S. Gemming, G. Seifert, C. Olbrich, K. Morawetz und M. Schreiber. High resolution nc-AFM investigation of the adsorption of PTCDA on ultrathin KBr films. *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Dresden, Deutschland* (27. - 31. März 2006)

Ch. Loppacher, U. Zerweck, M. Rodenstein, L. M. Eng, R. Luther, E. Jaehne und H.-J. Adler. Self-assembly of alkyl phosphonic acids on mica and graphite. *9th International Conference on NC-AFM, Kobe, Japan* (16. - 20. Juli 2006)

Ch. Loppacher, U. Zerweck, M. Rodenstein, L. M. Eng, R. Luther, E. Jaehne und H.-J. Adler. Self-Assembled Monolayers of Alkyl Phosphonic Acids on Mica and Graphite. *International Conference on Nanoscience and Technology ICN+T 2006, Basel, Schweiz* (30. Juli - 4. August 2006)

U. Zerweck und Ch. Loppacher und L. M. Eng. Ordering and local surface potential measurement of B1-SAMs. *Workshop Sonderforschungsbereich 287, Rathen, Deutschland* (24. - 25. November 2006)

Poster

Ch. Loppacher, F. Schlaphof, S. Schneider, U. Zerweck, S. Grafström, L. M. Eng, A. Roelofs, J. Rodriguez Contreras, H. Kohlstedt und R. Waser. Domain imaging and manipulation in ferroelectric thin films by piezoresponse force microscopy. *Malmö, Schweden* (24. - 28 Juni 2002)

Susanne Schneider, S. Grafström, Ch. Loppacher, U. Zerweck und L. M. Eng. Apertureless Scanning Near-Field Optical Microscopy on Anisotropic Dielectric Systems. *Dresden, Deutschland* (24. - 28. März 2003)

Ch. Loppacher, U. Zerweck, S. Teich, S. Grafström und L. M. Eng. Electric Dipole Formation at Molecular/Ionic/Metal Interfaces Observed by Means of Kelvin Force Microscopy. *Dingle, Irland* (31. August - 3. September 2003)

U. Zerweck, Ch. Loppacher, S. Teich, S. Grafström und L. M. Eng. Interface dipole of organic molecules on metal surfaces. *Dingle, Irland* (31. August - 3. September 2003)

S. Teich, S. Grafström, Ch. Loppacher, U. Zerweck und L. M. Eng. Surface photovoltage of thin organic layers on single-crystal metal and semiconductor surfaces. *Regensburg, Deutschland* (8. - 12. März 2004)

U. Zerweck, Ch. Loppacher, T. Otto, S. Grafström und L. M. Eng. Resolution and Accuracy of Quantitative Kelvin Probe Force Microscopy. *Seattle, USA* (12. - 15. September 2004)

Ch. Loppacher, U. Zerweck, T. Otto, S. Grafström und L. M. Eng. Accuracy and Resolution of Quantitative Kelvin Probe Force Microscopy *Berlin, Germany* (4. - 9. March 2005)

U. Zerweck, Ch. Loppacher und L. M. Eng. Workfunction differences of C₆₀ on oriented metal substrates. *Bad Essen, Deutschland* (15. - 18. August 2005)

U. Zerweck, Ch. Loppacher und L. M. Eng. Workfunction differences of C₆₀ on oriented metal substrates. *Dresden, Deutschland* (27.- 31. März 2006)

M. Rodenstein, Ch. Loppacher, U. Zerweck, E. Jähne, S. Gemming, G. Seifert und L. M. Eng. Local surface potential analysis of vapor phase deposited bifunctional phosphonic acid self-assembled monolayers by means of Kelvin probe force microscopy. *Dresden, Deutschland* (27.- 31. März 2006)

S. Teich, S. Grafström, Ch. Loppacher, U. Zerweck und L. M. Eng. Contact potential reading with a high-resolution tuning-fork AFM using a cantilever tip. *Dresden, Deutschland* (27.- 31. März 2006)

U. Zerweck, C. Loppacher, Z. Hong und L. M. Eng. Photovoltage measurements by means of Kelvin probe force microscopy. *Kobe, Japan* (16. - 20. Juli 2006)

Danksagung

Ich bedanke mich für ...
Dank
Dank aussprechen
Dankeschön!
Dankeschön sagen
Gott seis gedankt!
Hab Dank dafür
Nichts zu danken!
Vielen Dank
Vielen Dank für die Blumen, vielen Dank, wie nett von Dir.
Dir seis gedankt!
Dankin' Donuts
Jemandem für etwas danken
Großer Dank an
Bitteschön, gern geschehen!
Dankeenswert ist, dass
Dank gebührt:

All denen, die in irgendeiner Art und Weise zum Gelingen und zur Fertigstellung dieser Arbeit beigetragen haben. Als da wären:

Lukas Eng, dem ich zu Dank verpflichtet bin für seine Bereitschaft, als Doktorvater mich unter seine Fittiche zu nehmen, für die Unterbringung in einem interessanten Forschungsgebiet samt finanzieller Unterstützung und dem „Anfüttern“ mit interdisziplinären Kooperationspartnern. Und für sein Vertrauen in mich, dass ich die dicken (das Mammut, der Dicke) und dünnen (Loppi) Tiere des Mammutstalls gut füttere, hege, pflege und sie mit meinen „tollen“ Ideen nicht zugrunde und/oder in den Wahnsinn treibe.

Mein Doktorrennt Christian Loppacher Voirol, der für seinen Doktoranden rannte und rennt, wenn es um Probleme technischer, unbekannter, koffeinhaltiger oder einfach nur hungriger Natur ging. Auch er hielt sich diverse dicke, zwei- und dreibeinige Tiere (Schnulli, Kater Bubutz) und ertrug mit einer Elendsgeduld all ihre Flausen. Nicht nur beim wissenschaftlichen Mit- und Dagegenarbeiten lief es mit ihm wie geschmiert. Auch die gemeinsame Erkundung der weltweiten Flora und Fauna bereitete viel Spaß: „Good morning, good evening“ in London; Pizza Fungie und „Meinst du, dass da auch was für dich mit dabei ist?“ „Ja, irgendwas werd ich hier schon zu essen finden.“ auf Irland; das Cruisen auf Highways, geteerte Wanderwege und riesige Gasgrills begutachten, Fleisch totmachen und nächtliches Frieren in Washington, US; wir klemmen uns ein paar Japaner unter den Arm in Kobe. Durch ihn kam ich auch für jeweils günstige 3 Schließdienste in den Genuss mehrerer Grillhaxen samt Bier. Außerdem führte er mich in die Verhinderung der Betriebsart „Spechtmodus“ beim AFM und der Vermeidung des Besuchs von Monsieur LeDitsch und Mr. Kirk ein.

Ernst Meyer und Rolf Möller danke ich für das Anfertigen von Gutachten und wünsche ihnen für die Zukunft unfallfreie, gleich bleibend wohl temperierte Labore ohne depolarisierte und Titanoxid-besputterte Piezos.

Tobias Otto, „der Dünne“, der das Beschäftigen von mehreren Rechnern gleichzeitig nicht zur Stromverschwendung werden ließ, indem er die errechneten farbigen Bildchen wiederum durch die Benutzung von Rechnern umrechnen konnte und die damit errechneten Werte mit seinem „Taschenrechner“ „TI-92 plus“ zu sinnvollen Simulationsergebnissen verrechnete. Und dafür, dass er nach wie vor kitzlig ist.

Die Bürokollegen Dynamo! Oliver *the handshoe* Mieth, Denny „faltige Auslegware“ Köhler, Hacke(dicht)peter Peter Milde, die mit mir zusammen die enge bio- und soziologische Oase „Zimmer 136“ bewohnten und sich zunehmend freizügiger gaben. Ausgiebiges Klatschmaschine testen, Wetter beobachten, einander den Glibberfleck zuschanzen, Mobiltelefone in Alufolie einpacken, die Benutzung des Blasrohres zur

Ermittlung der Durchschlagkraft von Katjes machten den Büroalltag erträglich (oder auch nicht).

Bernd Schmidt vom Forschungszentrum Rossendorf für die Herstellung der p- und n-dotierten Siliziumproben.

Christian Uhrich für die Herstellung der organischen Solarzelle, ihrer Zerstörung und die Montage eines winzigen Splitters davon auf einem Mammut-Probenhalter — mit dick behandschuhten Händen.

Rudolf Lessmann für das Aufzeichnen der Strom-Spannungs-Kennlinie einer vollständigen organischen Solarzelle.

Dank an mein Lektorat, bestehend aus Birgit Hennig/Hennich, Phillip Olk und Bengt Stefan Grafström und für die Feststellung, dass man meine Laune beim Schreiben der einzelnen Abschnitte herauslesen könne.

Jan Seidel, ehemaliger 136-Be-Sitzer, für das Überlassen seiner Teekanne, die meinen Diss-Schreib-Schmier- und Kühlstoff Schwarztee beinhaltet.

Dank an Mr. Chopchop für die Ausdauer beim phasen- und frequenzsynchronen Ein- und Ausschalten des Lichtes.

Dem Institut für Angewandte Photophysik als Institution mit Tradition und langer Vergangenheit, all seinen Mitarbeitern für solch schöne Stunden wie die Weihnachtsfeier und deren Party danach, dem Professorenspiel, der Institutswanderung, dem Frank Schlaphof Memorial Urinal und Glasvitruinen mit Ausstellungsstücken wie beispielsweise Hermann Krones Laborlatschen.

Dem Instituts-Chor, der sich tatsächlich mir anvertraut, sich leiten lässt und inzwischen eine Qualität erreicht hat, die das fünfstimmige Singen des Stücks „Aber Sonst Gesund“ von den WiseGuys erlaubt.

Dem Dicken (Sebastian Teich), dem Dünnen (Tobias Otto) und dem Schweden (Bengt Stefan Grafström wie Graf und Strom nur zusammen und mit ö) für zahllose Handreichungen, Hilfestellungen, Simulationsergebnisse, Erklärungen, Diskussionen, Kuchenrunden, getrunkene Liter Kaffee, geborgte elektronische und edelstahlene Bauteile, gegessene Döner und Chilischoten.

Ralf Raupach und sein Kabuff als Diskussionsstützpunkt elektronischer Schaltungen, Anekdotenerzähler aus „guten alten Zeiten“ und Einblicke in die Dampfradio-Ära.

Alexander Haußmann, auch BKK genannt (Braunkohlenkind), auch Äl (Bundy) genannt, für skurile Dinge und noch viel skurilere Sprüche und Geschichten aus der Braunkohle und dem Kreuz, nicht wirklich böse gemeinte Aussagen und Behaup-

tungen über seine Heimat und deren Bewohner und deren (Trink-)Gewohnheiten zu tragen.

Der Sektretärin Eva Schmidt, die mir viel bürokratischen (Un)sinn und Papierkrieg ab- und entgegennahm, indem sie mal schnell ihre Kolleginnen Beatrix, Anne, Doreen und wie sie alle heißen mögen anrief und auch sonst gerne zum Telefonieren aufgelegt war. Und für ihre Art, mich für ihr Anliegen zu „sensibilisieren“, wenn man von ihr angerufen wurde und sie sich mit „**SCHMITTT!!!!**“ am Telefon meldete.

Der ganzen Arbeitsgruppe SPM² für ein angenehmes Betriebsklima (auch ohne Klimaanlage), die solch „skurile“ Aktionen wie das Angrillen des Jahres mitten im Januar oder das Schneiden von 15 kg Zwiebeln für 7 Bleche Zwiebelkuchen mitmacht.

Der Kaffeemaschine „Jura Impressa E60“ für die ausdauernde Versorgung mit Koffein. Damit eng verbunden ist der Dank an Sebastian Teich, Ralf Raupach und Phillip Olk, die bei Inkontinenz und Schrauben im Mahlwerk ohne mit der Wimper zu zucken zum Werkzeug griffen und mir halfen, der Maschine zu einer Lebensdauer von derzeit 35 300 Tassen zu verhelfen, üblich sind etwa 5 000 Tassen.

Dem Tischfußball-Kicker im Atelier für schweißtreibendes Workout.

Dem meist vorhandenen Kasten (selbstgebrautes) Bier in irgendeinem der Zimmer 113, 136 oder/und 140.

Der freitäglichen „Bier um Vier“-Truppe für einen angenehmes Anfangen des Wochenendes.

Dem Haushalt „Knolk“ für so manch interessante und angenehme Abende und Aktionen wie: Wir brauchen 5 L-Partyfässchen-Leergut!

Den Entwicklern von Linux und im Speziellen den an Ubuntu beteiligten Personen für ein durchweg sorgenarmes und verlustfreies Schreiben der Doktorarbeit und dafür, dass nebenstehendes Bild nie eintrat.



Den Mitarbeitern der Helium-Verflüssigungsanlage, da man bei ihnen nicht an fixe Zeiten für die Abgabe von flüssigem Stickstoff gebunden ist, sondern einfach mal anrufen, vorbeikommen und das Fass füllen lassen konnte.

Der neuen deutschen Rechtschreibung dafür, dass man immer noch Photon, Physik, Graph und Potential (– aber nur im Sinne von potent) schreiben darf.

Dank an Wintermute, im Gegensatz zu William Gibsons Wintermute durchaus real existierend und mich mit Musik versorgend.

Ganz spezieller Dank gilt meiner Frau Stephanie Trogisch, die mich und meine Ideen ertrug und diese auch teilweise umsetzte. Sie holte mich von Roller-Ankick-Aktionen weg, schickte mich stattdessen in die Uni und nahm mir allgemein viel „Schnulli“ ab, was mir ein störungsarmes Arbeiten an der Diss ermöglichte.

Damit eng verbunden ist der Dank an die Firmen Stevens, Rohloff und Magura für die Zuverlässigkeit ihrer Produkte Primera, Speedhub 500/14, HS-11 und an die Hebammen, Schwestern und Ärztinnen der Frauenklinik GYN-S1 im Uniklinikum. Sie alle ermöglichten mir in den vergangenen Wochen (und wohl auch noch in den kommenden Wochen) das Besuchen meiner Frau mehrmals täglich, zu jeder Zeit. Das macht das (Familien)Leben doch um einiges erträglicher.

Allgemeine Anmerkungen:

Da Drucker im Gegensatz zu Monitoren nur die subtraktive Farbmischung beherrschen, war ich zum Anpassen der verwendeten Farben gezwungen. Einige davon mögen zwar im Auge des Betrachters etwas brennen, waren aber ansonsten nicht besser darstellbar.

Zur Bearbeitung der gemessenen Bilder habe ich ausschließlich Funktionen verwendet, die keine Datenpunkte *hinzuerfinden*, damit das Bild schöner aussieht. Bei Topographie-Bildern wurde ein Ebenenabgleich maximal zweiten Grades durchgeführt, außerdem wurde allgemein der Kontrastumfang und die Helligkeit der Bilder angepasst. Bildstörungen durch kurzzeitig ausgerastete Regelkreise wurden nicht entfernt. Das einzige FFT-gefilterte Bild zur Entfernung von Rauschen wurde als solches gekennzeichnet.

Das kürzlich durchgeführte Abbilden eines Ionenkristalls ergab eine geringe Fehlkalibrierung des Rasterpiezos in x - und y -Richtung. Die in diversen Veröffentlichungen angegebenen Gitterkonstanten weichen deshalb von den Konstanten in dieser Arbeit ab.

Dresden, den 30. November 2007

Erklärung

Diese Arbeit wurde am Institut für Angewandte Physik/Photophysik, Technische Universität Dresden angefertigt. Wissenschaftlich betreut wurde ich von Prof. Dr. Lukas M. Eng.

Hiermit versichere ich gemäß §5 Absatz 1 Punkt 5 der Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften, Technische Universität Dresden, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommene Gedanken habe ich als solche kenntlich gemacht [149].

Außerdem versichere ich, dass ich diese Arbeit bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder in sonst irgend einer ähnlichen Form einer Prüfungsbehörde vorgelegt habe. Ein erfolgloses Promotionsverfahren hat bisher glücklicherweise noch nicht stattgefunden.

Zusätzlich erkenne ich die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften, Technische Universität Dresden [149] an.

Wissenschaftlichen Veröffentlichungen

Publikationen

Ch. Loppacher, F. Schlaphof, S. Schneider, U. Zerweck, S. Grafström, L. M. Eng, A. Roelofs und R. Waser. Lamellar ferroelectric domains in PbTiO₃ grains imaged and manipulated by AFM. *Surface Science* **532-535**:483-487 (2003)

Ch. Loppacher, U. Zerweck und L. M. Eng. Kelvin Probe Force Microscopy of Alkali Chloride Thin Films on Au(111). *Nanotechnology* **15**:S9-S13 (2004)

L. M. Eng, S. Grafstrom, I. Hellmann, Ch. Loppacher, T. Otto, J. Renger, F. Schlaphof, J. Seidel und U. Zerweck. Nanoscale nondestructive electric field probing in ferroelectrics, organic molecular films and near-field optical nanodevices. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **5392**:21 (2004)

C. Loppacher, U. Zerweck, S. Teich, E. Beyreuther, T. Otto, S. Grafström und L. M. Eng. FM demodulated Kelvin probe force microscopy for surface photovoltage tracking. *Nanotechnology* **16**:S1-S6 (2005)

U. Zerweck, Ch. Loppacher, T. Otto, S. Grafström und L. M. Eng. Accuracy and Resolution Limits of Kelvin Probe Force Microscopy. *Phys. Rev. B* **71**:125424 (2005)

L. M. Eng, Ch. Loppacher und U. Zerweck. Quantitative and Nanoscale Surface Potential Tracking of Ionic and Organic Adsorbates at sub-Monolayer Coverage. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **838E**:O1.10.1 (2005)

Ch. Loppacher, U. Zerweck, L. M. Eng, S. Gemming, G. Seifert, C. Olbrich, K. Morawetz und M. Schreiber. Adsorption of 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic-dianhydride on ultrathin potassium bromide films. *Nanotechnology* **17**:1586-1573 (2006)

U. Zerweck, Ch. Loppacher und L. M. Eng. Ordered Growth and local workfunction measurements of tris(8-hydroxyquinoline) aluminum on ultrathin KBr films. *Nanotechnology* **17**:S107-S111 (2006)

Ch. Loppacher, U. Zerweck, D. Koehler, M. Rodenstein, E. Jaehne, R. Luther, H.-J. Adler und L. M. Eng. Physical vapor deposition of alkyl phosphonic acid on mica and HOPG investigated by NC-AFM. *Nanotechnology* **18**: 084003 (2007)

U. Zerweck, Ch. Loppacher, T. Otto, S. Grafstroem und L. M. Eng. Kelvin probe force microscopy of C₆₀ on metal substrates: towards molecular resolution. *Nanotechnology* **18**:084006 (2007)

Vorträge

Ch. Loppacher, U. Zerweck, S. Teich, S. Grafström und L. M. Eng. Kelvin force microscopy and spectroscopy of organic molecules on metallic single-crystal substrates at a sub-monolayer coverage. *5th International Conference on Noncontact AFM, Montreal, Canada* (10. - 13. August 2002)

Ch. Loppacher, U. Zerweck, S. Teich, S. Grafström und L. M. Eng. Kelvin Probe Force Microscopy of Porphyrin Molecules on Metal Substrates. *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Dresden, Deutschland* (24. - 28. März 2003)

S. Teich, S. Grafström, Ch. Loppacher, U. Zerweck and L. M. Eng. Oberflächenphotospannung an dünnen organischen Schichten auf einkristallinen Metall- und Halbleiteroberflächen. *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Dresden, Deutschland* (24. - 28. März 2003)

L. M. Eng, U. Zerweck, Ch. Loppacher. Oberflächengebundene Polypeptidschichten als Modellsysteme zur Untersuchung biomimetischer Strukturbildungsprozesse und feldinduzierter Konformationsänderungen auf der Nanometerskala. *Workshop Sonderforschungsbereich 287, Rathen, Deutschland* (5. - 6. Dezember 2003)

Ch. Loppacher, U. Zerweck, S. Teich, S. Grafström und L. M. Eng. Electric dipole formation at molecular/ionic/metal interfaces observed by means of KPFM. *5. Workshop Rasterkraftmikroskopie in der Werkstoffwissenschaft, Dresden, Deutschland* (26. - 27. Februar 2004)

U. Zerweck, Ch. Loppacher, S. Grafström und L. M. Eng. Local interfacial dipoles of alkali chloride thin films on Au(111) investigated with Kelvin probe force microscopy. *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Regensburg, Deutschland* (8. - 12. März 2004)

S. Schneider, Ch. Loppacher, U. Zerweck, S. Grafström und L. M. Eng. Optischer Nahfeldkontrast in anisotropen Dielektrika. *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Regensburg, Deutschland* (8. - 12. März 2004)

Ch. Loppacher, U. Zerweck, T. Otto, S. Teich, E. Beyreuther, S. Grafström und L. M. Eng. Kelvin Probe force microscopy: a novel setup, its resolution limits and applications. *7th Int. Conference on nc-AFM, Seattle, Vereinigte Staaten* (12. - 15. September 2004)

Ch. Loppacher, S. Grafström, U. Zerweck, T. Otto, S. Teich, E. Beyreuther und L. M. Eng. Quantitative Surface Potential Tracking of Organic and Ionic Adsorbates. *2004 MRS Fall Meeting, Boston, Vereinigte Staaten* (29. November - 3. Dezember 2004)

Ch. Loppacher, U. Zerweck, T. Otto, S. Teich, E. Beyreuther, S. Grafström und L. M. Eng. Accuracy and Resolution Limits of Kelvin Probe Force Microscopy. *Seminar SFB 616, Essen, Deutschland* (26. November 2004)

U. Zerweck, Ch. Loppacher und L. M. Eng. AFM Untersuchung von C₁₈-Ketten mit Phosphonsäure-Terminierung auf Glimmer. *Workshop Sonderforschungsbereich 287, Rathen, Deutschland* (3. - 4. Dezember 2004)

U. Zerweck, Ch. Loppacher, S. Teich, T. Otto, E. Beyreuther, S. Grafström und L. M. Eng. FM demodulated Kelvin probe force microscopy for surface photovoltage tracking. *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Berlin, Deutschland* (4. - 9. März 2005)

Ch. Loppacher, U. Zerweck, and L. M. Eng. KPFM investigations of ultrathin organic and inorganic films. *Seminar Hahn-Meitner Institut, Berlin, Deutschland* (19. Mai 2005)

Ch. Loppacher, U. Zerweck und L. M. Eng. Organic molecules adsorbed on ultrathin alkali halide films on metal substrates. *Institut für Angewandte Physik, Hamburg, Deutschland* (27. Juni 2005)

Ch. Loppacher, U. Zerweck, L. M. Eng, S. Gemming, G. Seifert, C. Olbrich, K. Morawetz und M. Schreiber. Adsorption of PTCDA on KBr covered Metal Substrates. *8th Int. Conference on nc-AFM, Bad Essen, Deutschland* (15. - 18. August 2005)

Ch. Loppacher, U. Zerweck, T. Otto, S. Grafström und L. M. Eng. Quantitative evaluation of surface potentials by means of frequency modulated Kelvin probe force

microscopy. *43rd IUVSTA Workshop on "Chemical Sensitivity in Scanning Probe Microscopy"*, Zakopane, Polen (29. November - 3. Dezember 2005)

U. Zerweck, M. Rodenstein, Ch. Loppacher und L. M. Eng. Surface potential measurements of phosphonic acid SAMs. *Workshop Sonderforschungsbereich 287, Rathen, Deutschland* (2. - 3. Dezember 2005)

U. Zerweck, Ch. Loppacher, L. M. Eng, S. Gemming, G. Seifert, C. Olbrich, K. Morawetz und M. Schreiber. High resolution nc-AFM investigation of the adsorption of PTCDA on ultrathin KBr films. *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Dresden, Deutschland* (27. - 31. März 2006)

Ch. Loppacher, U. Zerweck, M. Rodenstein, L. M. Eng, R. Luther, E. Jaehne und H.-J. Adler. Self-assembly of alkyl phosphonic acids on mica and graphite. *9th International Conference on NC-AFM, Kobe, Japan* (16. - 20. Juli 2006)

Ch. Loppacher, U. Zerweck, M. Rodenstein, L. M. Eng, R. Luther, E. Jaehne und H.-J. Adler. Self-Assembled Monolayers of Alkyl Phosphonic Acids on Mica and Graphite. *International Conference on Nanoscience and Technology ICN+T 2006, Basel, Schweiz* (30. Juli - 4. August 2006)

U. Zerweck und Ch. Loppacher und L. M. Eng. Ordering and local surface potential measurement of B1-SAMs. *Workshop Sonderforschungsbereich 287, Rathen, Deutschland* (24. - 25. November 2006)

Poster

Ch. Loppacher, F. Schlaphof, S. Schneider, U. Zerweck, S. Grafström, L. M. Eng, A. Roelofs, J. Rodriguez Contreras, H. Kohlstedt und R. Waser. Domain imaging and manipulation in ferroelectric thin films by piezoresponse force microscopy. *Malmö, Schweden* (24. - 28 Juni 2002)

Susanne Schneider, S. Grafström, Ch. Loppacher, U. Zerweck und L. M. Eng. Apertureless Scanning Near-Field Optical Microscopy on Anisotropic Dielectric Systems. *Dresden, Deutschland* (24. - 28. März 2003)

Ch. Loppacher, U. Zerweck, S. Teich, S. Grafström und L. M. Eng. Electric Dipole Formation at Molecular/Ionic/Metal Interfaces Observed by Means of Kelvin Force Microscopy. *Dingle, Irland* (31. August - 3. September 2003)

U. Zerweck, Ch. Loppacher, S. Teich, S. Grafström und L. M. Eng. Interface dipole of organic molecules on metal surfaces. *Dingle, Irland* (31. August - 3. September 2003)

S. Teich, S. Grafström, Ch. Loppacher, U. Zerweck und L. M. Eng. Surface photovoltage of thin organic layers on single-crystal metal and semiconductor surfaces. *Regensburg, Deutschland* (8. - 12. März 2004)

U. Zerweck, Ch. Loppacher, T. Otto, S. Grafström und L. M. Eng. Resolution and Accuracy of Quantitative Kelvin Probe Force Microscopy. *Seattle, USA* (12. - 15. September 2004)

Ch. Loppacher, U. Zerweck, T. Otto, S. Grafström und L. M. Eng. Accuracy and Resolution of Quantitative Kelvin Probe Force Microscopy *Berlin, Germany* (4. - 9. March 2005)

U. Zerweck, Ch. Loppacher und L. M. Eng. Workfunction differences of C₆₀ on oriented metal substrates. *Bad Essen, Deutschland* (15. - 18. August 2005)

U. Zerweck, Ch. Loppacher und L. M. Eng. Workfunction differences of C₆₀ on oriented metal substrates. *Dresden, Deutschland* (27.- 31. März 2006)

M. Rodenstein, Ch. Loppacher, U. Zerweck, E. Jähne, S. Gemming, G. Seifert und L. M. Eng. Local surface potential analysis of vapor phase deposited bifunctional phosphonic acid self-assembled monolayers by means of Kelvin probe force microscopy. *Dresden, Deutschland* (27.- 31. März 2006)

S. Teich, S. Grafström, Ch. Loppacher, U. Zerweck und L. M. Eng. Contact potential reading with a high-resolution tuning-fork AFM using a cantilever tip. *Dresden, Deutschland* (27.- 31. März 2006)

U. Zerweck, C. Loppacher, Z. Hong und L. M. Eng. Photovoltage measurements by means of Kelvin probe force microscopy. *Kobe, Japan* (16. - 20. Juli 2006)

Lebenslauf

Name: Ulrich Zerweck-Trogisch, geb. Zerweck

Familienstand: verheiratet

Staatsangehörigkeit Deutschland

Anschrift Mosenstraße 13
01309 Dresden

Geburt: 12. Februar 1977 in Esslingen am Neckar

Eltern: Vater: Martin Zerweck
Mutter: Monika Zerweck, geb. Brendel

Ausbildung

1983 – 1987 Besuch der Grund- und Hauptschule Steißlingen

1987 – 1993 Besuch der Realschule Radolfzell

1993 – 1996 Besuch des Technischen Gymnasiums der
Hohentwiel-Gewerbeschule Singen a. H.

1996 – 1997 Zivildienst im Hegau-Bodensee-Klinikum in Singen a. H.

1997 – 2001 Physikstudium an der Technischen Universität Dresden

2001 – 2002 Diplomarbeit am Institut für Angewandte Physik /
Photophysik, Technische Universität Dresden

Februar 2003 Abschluss des Studiums als Diplom-Physiker

seit Januar 2003 Promotionsstudium im Institut für
Angewandte Physik / Photophysik

Vorschläge für die Gutachter

Mein Doktorvater

Prof. Dr. Lukas M. Eng

Institut für Angewandte Physik / Photophysik

George-Bähr-Straße 1

01069 Dresden

Beyer-Bau

Zimmer 90a

Außerdem würde ich als weitere Gutachter mit geeignetem wissenschaftlichem Hintergrund vorschlagen:

Prof. Dr. Rolf Möller

Fachbereich Physik

Gebäude MG / MF, 2. Etage

Universität Duisburg-Essen

Lotharstr. 1 - 21

47048 Duisburg

Deutschland

Tel.: +49 203 379 4220

Email: rolf.moeller@uni-due.de

und

Prof. Dr. Ernst Meyer

Departement für Physik und Astronomie

Zimmer 3.01

Universität Basel

Klingelbergstrasse 82

CH-4056 Basel

Schweiz

Tel.: +41 61 267 37 24

Email: ernst.meyer@unibas.ch

Vorschläge für die Prüfungsfächer im Rigorosum

Ich würde mich gerne während des Rigorosums von

Prof. Dr. Lukas M. Eng

Institut für Angewandte Physik / Photophysik

im Fach **Laserphysik**

und von

Prof. Dr. Jörg Weber

Institut für Angewandte Physik / Halbleiterphysik

im Fach **Halbleiterphysik**

prüfen lassen.

Kernaussagen der Arbeit

1. Die Kelvin-Sonden-Rasterkraftmikroskopie (KPFM) eignet sich hervorragend zum orts aufgelösten Messen von Austrittsarbeiten und Oberflächenpotentialen auf der Nanometerskala.
2. Für den Aufbau eines Kelvin-Regelkreises zur Minimierung der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe eignet sich sowohl die elektrostatische Kraft als auch deren Kraft*gradient*.
3. Die kraft*gradient*sensitive Regelung kann mit Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie gemessene quantitative Austrittsarbeitswerte reproduzieren. Die kraftsensitive Detektionstechnik versagt hierbei.
4. Eine Rechnersimulation liefert mit den Punkten 2 und 3 identische Aussagen, die kraft*gradient*sensitive Detektion ist generell zu bevorzugen.
5. Kraft*gradient*sensitives KPFM ist unempfindlich gegenüber verschiedenen Geometrien und Federkonstanten des Federbalkens, unterschiedlicher Oberflächenmaterialien der Messspitze als auch innerhalb gewisser Grenzwerte unempfindlich gegenüber der Schwingungsamplitude des Federbalkens, der mittleren Entfernung der Messspitze von der Probenoberfläche und gegenüber Variationen der Kelvin-Modulationsspannungs-Amplitude.
6. Kraft*gradient*sensitives KPFM ist auch bei der quantitativen Abbildung von kleinen potentialbehafteten Objekten (1 .. 40 nm Durchmesser) zu verwenden, dies ist das Simulationsergebnis zur Bestimmung der Quantitätsgrenze unter Verwendung verschiedener Spitzengeometrien.
7. Weiteres Simulationsergebnis: Der Spitzendurchmesser entspricht in etwa der minimalen Objektgröße, deren Potential/Austrittsarbeit quantitativ abgebildet werden kann. Im Experiment konnte diese Aussage bewiesen werden.
8. Die auf der Nanometerskala mit KPFM ermittelte Austrittsarbeitsänderung von Metalleinkristallen durch die Adsorption einer Monolage C₆₀ entspricht Literaturwerten, die mit makroskopischen Methoden gemessen wurden.
9. Mit kraft*gradient*sensitivem KPFM kann ein sub-molekularer Kontrast erzielt werden: Der molekülinterne elektrostatische Dipol der Oktadezyl-Phosphonsäure,

ein 2,5 nm langes Molekül mit unterschiedlichen Endgruppen, kann, auf Graphit adsorbiert, mit KPFM abgebildet werden. Die vier Butyl-Gruppen von Cu-TBPP (Tetra-3,5-di-ter-butyl-phenyl Porphyrine) auf Cu(100) können ebenso aufgelöst werden.

10. KPFM ist zum Verfolgen und quantitativen Messen sich zeitlich ändernder Oberflächenpotentiale bestens geeignet. Dies wurde an einer organischen Solarzelle und an lokal unterschiedlich dotiertem Silizium unter intensitätsmodulierter Beleuchtung bewiesen.
11. Durch Erweiterung der Messelektronik lässt sich ein quantitatives Bild der örtlich generierten Photospannung aufzeichnen.
12. Der sich bei der Adsorption von KBr auf den Metalleinkristall Au(111) bildende Grenzflächendipol hat keinen Einfluss auf das Wachstumsverhalten des organischen Moleküls PTCDA, es bildet Kristallite.
13. Der Grenzflächendipol zwischen KBr und Ag(111) ist sehr ausgeprägt, dies führt bei den Molekülen PTCDA und Alq₃ zu variierenden Gruppengrößen der unterschiedlich orientierten Moleküle.
14. Eine auf einem modifizierten Ising-Modell basierende Simulation erklärt das in 13 beobachtete Verhalten der Moleküle: der Grenzflächendipol verändert das Verhältnis der horizontalen, intermolekularen Wechselwirkungsstärke zur Wechselwirkungsstärke der Moleküle mit dem Substrat.

