

Rastersondenmikroskopie mit Hochfrequenzsignalen

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium
(dr. rer. nat.)
im Fach Chemie

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I
Humboldt-Universität zu Berlin

von
Herr Dipl.-Chem. Daniel Hans Rapoport
geboren am 17.9.1971 in Berlin

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin:
Prof. Dr. Dr. h.c. H. R. Schröder

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I:
Prof. Dr. B. Ronacher

Gutachter:

1. Prof. Dr. K. H. Ploog
2. Prof. Dr. K.-H. Rieder
3. Prof. Dr. K. Rademann

eingereicht am: 15. Juli 2000
Tag der mündlichen Prüfung: 21. Februar 2001

Abstract

This work concerns the development and improvement of scanning probe microscopes by connecting a high frequency signal path ($f \approx 1$ GHz) to the tip of the microscope. This allowed the construction of both, a high frequency scanning tunneling microscope (HF-STM) as well as a high frequency scanning capacity microscope (HF-SCM). The common principle of the microscopes is the use of the nearfield zone as a mixing device for the high frequency signals. From the input signals new signals at other frequencies are generated, amplified and detected. In case of the HF-STM these signals are caused by the nonlinear current-voltage characteristics of the tunneling junction. The principle permits two new applications: First the comparison between conventional STM-pictures with the newly generated pictures of the same area allows to differentiate between topographic and electronic features of the surface. Second, the new method allows the imaging of conducting surfaces, even if there is no direct conducting connection. An example would be the imaging of metal clusters embedded in a nonconducting surface.

In case of the HF-SCM it could be demonstrated that the detected signals are caused by the nonlinear capacity-voltage dependence of the MOS-capacitor, formed by the substrate and the conducting tip. The microscope can be used to image changes of the oxide layer thickness or lateral doping profiles in semiconductor devices. In comparison with the conventional SCM the new device is not restricted to one frequency and can therefore be used to carry out frequency-dependent measurements.

Keywords:

scanning tunneling microscope, microwave signals, scanning force microscope, scanning capacity microscope

Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung und Verbesserung von Rastersondenmikroskopen durch den Anschluß eines Signalpfades für hochfrequente Wechselfelder ($f \approx 1$ GHz). Dabei entstanden sowohl ein Hochfrequenzrastertunnelmikroskop (HF-STM), als auch ein Hochfrequenzkapazitätsmikroskop (HF-SCM). Das gemeinsame Funktionsprinzip dieser Mikroskope besteht in der Nutzung der Nahfeldwechselwirkungszone als Mischer für die hochfrequenten Signale. Dabei entstehen aus den Eingangssignalen neue Signale anderer Frequenz, die verstärkt und detektiert werden. Beim HF-STM werden diese Signale durch die Nichtlinearität der statischen Strom-Spannungskennlinie des Tunnelüberganges hervorgerufen. Hieraus ergeben sich zwei neue Nutzungsmöglichkeiten im Vergleich zum herkömmlichen STM: Erstens lassen sich durch Vergleich mit den gleichzeitig aufgenommenen topographischen Bildern elektronische von topographischen Gegebenheiten unterscheiden. Zweitens ist ein Betrieb des HF-STM's auf leitenden Oberflächen möglich, zu denen jedoch keine leitende Verbindung besteht, wie beispielsweise Metallinseln auf einem Nichtleiter-getragten Katalysator.

Im Falle des HF-SCMs konnte gezeigt werden, daß die detektierten Signale durch die Nichtlinearität der Kapazitäts-Spannungskennlinie des von Spitze und Substrat gebildeten MOS-Kondensators entstehen. Das Mikroskop läßt sich verwenden, um Schwankungen der Oxidschichtdicke oder laterale Dotierprofile in Halbleiterstrukturen abzubilden. Gegenüber dem herkömmlichen SCM bietet die Methode den Vorteil der freien Wahl der Arbeitsfrequenz, wodurch zusätzlich frequenzabhängige Messungen möglich werden.

Schlagwörter:

Rastertunnelmikroskop, Hochfrequenzsignale, Rasterkraftmikroskop, Rasterkapazitätsmikroskop

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
1.1	Überblick	4
1.2	Einführung	5
2	Grundlagen	9
2.1	Grundlagen des STM	9
2.1.1	Aufbau und Funktionsprinzip des STM	9
2.1.2	Zwei Betriebsmodi	10
2.2	Theorie des STM nach Tersoff und Hamann	11
2.3	Theorie der Tunnelspektroskopie	15
2.4	Tunneln in hochfrequenten Wechselfeldern	18
2.4.1	Der Tunnelübergang als Mischer	18
2.4.2	Mikroskopische Theorie der Mischsignale	21
2.5	Kapazitätsmikroskopie mit dem AFM: HF-SCM	26
2.5.1	Der MOS-Kondensator	26
2.5.2	Der MOS-Mischer	29
3	Experimentelles	32
3.1	Das Zeiss-STM	32
3.2	Das HF-STM	36
3.2.1	Der HF-STM-Kopf	38
3.2.2	Die HF-STM-Elektronik	40
3.2.3	Der Signalpfad des HF-STM	44
3.3	Das HF-SCM	49
3.4	Proben und Spitzen für das HF-STM	51
3.4.1	Graphit	52
3.4.2	Gold	52
3.4.3	Eisen	53
3.4.4	Nichtleiter	55
3.4.5	Tunnelspitzen	56

4	Resultate	58
4.1	HF-STM: Wechselwirkungsmechanismen	58
4.1.1	Abstands- und Spannungsabhängigkeit	59
4.1.2	Leistungsabhängigkeit	63
4.1.3	Kontrastverhalten	67
4.1.4	Zusammenfassung und Vergleich mit der Theorie	71
4.2	HF-STM: Abbildungen von Oberflächen	75
4.2.1	Graphit	75
4.2.2	Fe-O-Phasen	80
4.3	HF-STM: Nichtleiter	84
4.3.1	Elektrisch isolierte, leitende Proben	84
4.3.2	Dünne nichtleitende Schichten	85
4.3.3	Massive Nichtleiter	88
4.3.4	Diskussion	89
4.4	HF-STM: Vergleich mit anderen HF-Tunnelmikroskopen	93
4.5	HF-SCM: Kapazitätsmikroskopie durch HF-Mischen	95
4.5.1	HF-SCM: Spannungsabhängigkeit der HF-Signale	95
4.5.2	Abbildungseigenschaften des HF-SCM	97
4.5.3	Vergleich mit anderen Kapazitätsmikroskopen	105
4.6	Zusammenfassung und Ausblick	108
4.6.1	Zusammenfassung	108
4.6.2	Ausblick	109

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Überblick

§ 1. Die Dissertation gliedert sich in 5 Kapitel:

- Kapitel 1:** *Einleitung.* Es wird eine kurze Zusammenfassung der Geschichte des Rastertunnelmikroskopes gegeben, wobei insbesondere auf die bisherigen Versuche zu seiner Verbindung mit Hochfrequenzsignalen eingegangen wird. Die Motivation und bisherigen Ergebnisse dieser Untersuchungen werden dargestellt.
- Kapitel 2:** *Grundlagen.* Die theoretischen Grundlagen der Experimente werden dargelegt. Neben der Theorie zur Interpretation von Tunnelbildern und Tunnelspektren wird die Nahfeld-Wechselwirkung hochfrequenter Wechselfelder mit Leitern und Nichtleitern dargestellt.
- Kapitel 3:** *Experimentelles.* Die verschiedenen experimentellen Aufbauten, die im Rahmen der Untersuchungen realisiert wurden, werden detailliert beschrieben; auch Eichprozeduren und Probenpräparationen finden sich in diesem Kapitel.
- Kapitel 4:** *Resultate.* Die experimentellen Resultate werden vorgestellt und interpretiert. Die konstruierten Mikroskope werden mit anderen Hochfrequenzrastersondenmikroskopen verglichen. Zusammenfassung und Ausblick.
- Kapitel 5:** *Anhang.* Liste der verwendeten Abkürzungen, Danksagung und tabellarischer Lebenslauf.

1.2 Einführung

Das Rastertunnelmikroskop (STM¹) ist ein Instrument, das der Untersuchung und Abbildung von elektrisch leitenden Oberflächen dient, wobei der quantenmechanische Tunneleffekt ausgenutzt wird. Die ersten Versuche zur Untersuchung des Tunneleffektes für Elektronen zwischen zwei Metallelektroden wurden von I. Giaever und J.C. Fisher im Jahre 1960 [1] lange vor der Erfindung des STM durchgeführt. Es folgten weitere Experimente, die dem STM-Experiment schon sehr ähnlich waren; insbesondere die Untersuchungen Teagues [2] zum Vakuumtunneln zwischen zwei Goldelektroden und die Erfindung des Topografiners durch Young [3] seien hier erwähnt. Die Nutzung des Tunneleffektes zur Abbildung leitender Oberflächen schließlich geschah mit der Erfindung des STM durch G. Binnig und H. Rohrer [4] im Jahre 1982 an den Züricher Laboratorien der Firma IBM. Als sich herausstellte, daß mit dem STM die atomare Struktur praktisch jeder leitenden Oberfläche, insbesondere aber jener, die im Vakuum hochrein präpariert wurden, abgebildet werden kann, fand es einen stürmischen Einzug in das Arsenal der Standardmethoden zur Oberflächencharakterisierung.

Das Prinzip dieses Mikroskopes beruht darauf, eine feine leitende Spitze so nahe an die Probenoberfläche zu bringen, daß Elektronen aufgrund des Tunneleffektes die zwischen Probe und Spitze liegenden Potentialbarriere überwinden können. Auf diese Weise kann ein kontinuierlicher Strom fließen, dessen Stärke jedoch empfindlich von der Breite des Tunnelspaltes abhängt. Folglich läßt er sich zur Regelung des Spitzen-Probenabstandes nutzen. Bewegt man nun die Spitze lateral über die Probenoberfläche, so zeigt sich, daß der Tunnelstrom auf atomarer Größenskala variiert, wodurch sich ein Kontrastmechanismus zur Erzeugung atomar aufgelöster Bilder ergibt.

Inzwischen werden Metalle und Halbleiter von nahe 0 K bis über 1000 K [5] abgebildet, man "tunnelt" an Luft, im Ultrahochvakuum oder in Flüssigkeiten. Weiterhin wurden tunnelspektroskopische Methoden zur Darstellung elektronischer Oberflächenzustände als Funktion sowohl des Ortes, als auch der Energie entwickelt. Die Geschwindigkeit des Rastervorganges konnte derart gesteigert werden, daß die Bewegungen einzelner adsorbierter Atome und Moleküle auf der Oberfläche in Echtzeit - wie mit einer Kamera - verfolgt werden können [6]. Das STM erwies sich in der Folge nicht nur als Instrument, mit dem sich Oberflächen atomar aufgelöst darstellen, sondern auch manipulieren lassen [7–9]. Dies eröffnet beispielsweise die Möglichkeit im Labormaßstab elektronische Bauelemente in der Größe von Molekülen zu konstruieren [10] oder chemische Reaktionen, die an Oberflächen verlaufen, gezielt auszulösen und zu beobachten [11].

Das STM eignet sich indes nicht zur Untersuchung nichtleitender Proben; offenbar gibt es hier keinen Vorrat an frei beweglichen Ladungsträgern, die einen kontinuierlichen Tunnelstrom konstituieren könnten. Stattdessen läßt sich die Probe entweder auf oder die Tunnelspitze wird im Falle dünner nichtleitender Schichten

¹scanning tunneling microscope

so weit in den Isolator gedrückt, bis ein Tunnelstrom durch ihn hindurch fließt. Das allgemeine Prinzip des STM - die lokale Wechselwirkung einer feinen Rastersonde mit einem Substrat - wurde dennoch ausgenutzt, um eine große Anzahl anderer Mikroskope zu konstruieren, von denen einige auch dazu geeignet sind, Nichtleiter mit ihnen zu untersuchen. Die Mitglieder dieser Mikroskopfamilie werden nach ihrem Funktionsprinzip als Rastersondenmikroskope bezeichnet. Das bislang wichtigste Rastersondenmikroskop, mit dem auch Nichtleiteroberflächen abgebildet werden können, ist das Rasterkraftmikroskop (AFM²), welches durch sein Funktionsprinzip sehr universell einsetzbar ist. Es detektiert lokal aufgelöst die Kraft auf eine Spitze, die an einem Federbalken befestigt ist [12]. Dieses Prinzip ermöglicht wesentlich vielseitigere Einsatzmöglichkeiten des Mikroskopes im Vergleich zum STM; so ist es längst nicht mehr nur in der Oberflächenanalytik beheimatet, sondern findet gleichermaßen bei der Aufklärung chemischer und biochemischer Fragestellungen Anwendung [13]. Das AFM erreicht jedoch aufgrund der vergleichsweise langreichweitigen Wechselwirkungen im allgemeinen nicht die laterale Auflösung des STM. Außerdem liefert es keine Informationen über die lokalen elektronischen Eigenschaften der Probe und die starke Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe kann zur Zerstörung der Probenoberfläche führen.

Um die Vorteile des STM auf die Untersuchung nichtleitender Oberflächen ausdehnen zu können, konstruierte G. Kochanski im Jahre 1989 das erste Hochfrequenz-tunnelmikroskop (HF-STM) [14]. Die Idee Kochanskis bestand darin, daß durch Einstrahlung eines hochfrequenten Wechselfeldes in den Tunnelübergang (GHz-Bereich) nur wenige Elektronen pro Halbwelle tunneln sollten. Auf diese Weise könnte das prinzipielle Problem der Probenaufladung ("Coulomb-Blockade") umgangen und ein kontinuierliches Tunnelsignal erzeugt werden. Das Signal läßt sich jedoch nicht bei der eingestrahnten Frequenz detektieren, weil das direkte Übersprechen und unvermeidliche Streukapazitäten ein Störsignal erzeugen, dessen Amplitude viele Größenordnungen über der eines eventuellen Meßsignales liegt. Aus diesem Grunde ist das HF-STM Kochanskis so konstruiert, daß es stattdessen Signale bei den ganzzahligen Vielfachen der Grundfrequenz (Harmonische), speziell bei der dritten Harmonischen nachweist. Diese Harmonischen, die nicht im Ausgangssignal enthalten sind, sollten an intrinsischen Nichtlinearitäten des Tunnelüberganges erzeugt werden. Tatsächlich gelang Kochanski der Nachweis dieser Signale auf Metallen und Halbleitern; für Nichtleiter indes konnten keine eindeutigen Resultate erhalten werden. Ein weiteres Rätsel ergab sich dadurch, daß mit dem Mikroskop Kochanskis, obgleich es das Pioniergerät in dieser Forschungsrichtung war, nie weitere Ergebnisse publiziert wurden.

In der darauf folgenden Zeit wurden ähnliche Mikroskope von verschiedenen Arbeitsgruppen gebaut [15–21]. Alle beruhen auf der Generierung von Harmonischen an intrinsischen Nichtlinearitäten des Tunnelüberganges. Die entstehenden sehr kleinen Signale liegen dabei üblicherweise im GHz-Bereich, wodurch ihre schmalbandige Detektion und Verstärkung apparativ aufwendig und kompliziert ist. Da-

²atomic force microscope

durch ist es schwierig, mit solchen Mikroskopen stabile Betriebsbedingungen und reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten; klare Aussagen zur Untersuchung nichtleitender Oberflächen konnten nicht getroffen werden. Durch die Experimente zweier anderer Gruppen wurde jedoch ein verbessertes Prinzip der Signalerzeugung im Tunnelübergang eingeführt: Die Arbeiten von Rohrbeck et al. [22–24] zur Detektion hochfrequenter akustischer Oberflächenwellen mit dem STM und die Arbeiten der Gruppe um H. Walther [25–29] zur Wechselwirkung von infrarotem Laserlicht mit dem Tunnelübergang benutzten die Einstrahlung *zweier* anstelle eines hochfrequenten Signales. Sind diese Signale leicht gegeneinander verstimmt, so entsteht im Tunnelübergang neben verschiedenen anderen Mischsignalen auch ein Signal bei der Differenzfrequenz beider Eingangssignale. Im Falle der Laser-Experimente von Walther et al. liegt dieses Differenzfrequenzsignal zwar immer noch im GHz-Bereich, doch wird der Weg zur Verlagerung der entstehenden Signale in den wesentlich leichter handhabbaren niederfrequenten Signalbereich aufgezeigt.

In der vorliegende Arbeit nun wird dieses Prinzip der Erzeugung eines niederfrequenten Differenzfrequenzsignales aus zwei leicht gegeneinander verstimmten HF-Signalen in einem neu konstruierten HF-STM umgesetzt [30]. Eine weitere Besonderheit des an Luft betriebenen Mikroskopes besteht in der Konstruktion der Tunnelspitze, die der vordere Teil eines starren Koaxialkabels ist. Dadurch lassen sich die eingestrahlten Hochfrequenzsignale im GHz-Bereich weitgehend verlustlos bis in den Tunnelübergang transportieren. Mit Hilfe dieses Mikroskopes kann die Nahfeldwechselwirkung des hochfrequenten Wechselfeldes mit verschiedenen Substraten detailliert untersucht werden. Dabei ist es von Vorteil, daß die erwähnten Experimente zur Einstrahlung von infrarotem Laserlicht in den Tunnelübergang [25–29] bereits im Jahre 1991 den Anstoß zur Entwicklung einer mikroskopischen Theorie der Wechselwirkung hochfrequenter Wechselfelder mit den tunnelnden Elektronen gegeben hatten [31–33]. Die Voraussagen dieser Theorie, die bislang nicht experimentell verifiziert werden konnten, lassen sich mit dem hier konstruierten Mikroskop erstmalig überprüfen. Weiterhin bietet das neue Mikroskop die Möglichkeit, die offene Fragestellung, ob das HF-STM zur Abbildung von Oberflächen nichtleitender Substrate geeignet ist, weitergehend zu bearbeiten.

Ein anderer experimenteller Zugang zu dieser Fragestellung ergibt sich durch die Verwendung eines Rasterkraftmikroskopes mit leitender Spitze. Hier können elektrische Signale aus der Nahfeldwechselwirkungszone von den topographischen Informationen getrennt erhalten werden, wodurch sich die Untersuchungen insbesondere auf Nichtleitern sehr vereinfachen. Zwar läßt das AFM nicht die vertikale Präzision eines STM zu, wodurch keine Tunnelexperimente möglich sind, aber dafür kann die leitende Spitze mit kontrollierter Andruckkraft über die Oberfläche bewegt werden. Im Falle halbleitender Substrate, die an ihrer Oberfläche mit einer dünnen nichtleitenden Oxidschicht versehen sind, ergibt die Verbindung des AFM mit einem Signalpfad für hochfrequente Wechselfelder einen alternativen Zugang zur Rasterkapazitätsmikroskopie (SCM³). Auch die Abbildungseigenschaften dieses

³scanning capacitance microscopy

neuen HF-SCM [34] werden in der vorliegenden Arbeit untersucht.



Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Grundlagen des STM

2.1.1 Aufbau und Funktionsprinzip des STM

Das Bauprinzip des STM läßt sich der Abbildung 2.1 entnehmen: Der Strom zwischen einer feinen Metallspitze und einer leitfähigen Probe, die durch einen Tunnel-spalt voneinander getrennt sind, wird lateral aufgelöst gemessen.

Die Tunnelspitze wird bis zu einem Abstand von ≈ 1 nm an die Probe heran-geführt. Bei diesem Abstand findet ein merklicher Überlapp der Wellenfunktionen der Elektronen von Spitze und Probe statt und es besteht eine meßbare Wahr-scheinlichkeit, daß Elektronen die dazwischen liegende Potentialbarriere überwinden können: sie tunneln. Legt man eine Spannung zwischen Probe und Spitze an, so fließt ein kontinuierlicher Tunnelstrom, dessen Größenordnung bei einer Vorspan-nung von 1 V etwa 1 nA beträgt. Da dieser Strom proportional zur Tunnelwahr-scheinlichkeit für ein einzelnes Elektron ist, ist er exponentiell vom Abstand der Probe zur Spitze abhängig und läßt sich daher zum Regeln des Abstandes verwen-den.

Die zur Abstandsregelung benötigten Zustellbewegungen werden von einem Pie-zoaktuator bewerkstelligt, der nach dem Prinzip des inversen piezoelektrischen Ef-fektes funktioniert: Beim Anlegen einer elektrischen Spannung an einen piezoelektri-schen Kristall ändert sich dessen Länge um einen kleinen Betrag¹. Die Tunnelspitze ist an einem solchen Kristall befestigt; die an diesem “z-Piezo” anliegende Spannung wird so geregelt, daß der Tunnelstrom und somit der Tunnelabstand konstant gehalten wird. Zwei weitere, orthogonal zueinander und zum z-Piezo angeordnete “x-” und “y-Piezos” ermöglichen die Rasterbewegung der Spitze parallel zur Probenober-fläche. Alternativ zur Spitzenbewegung lassen sich die x-,y- oder z-Bewegung auch durch eine entsprechende Bewegung der Probe ins Werk setzen.

¹Für Piezoaktuatoren, wie sie sie in einem STM Verwendung finden, beträgt die Auslenkung etwa 4 nm pro V.

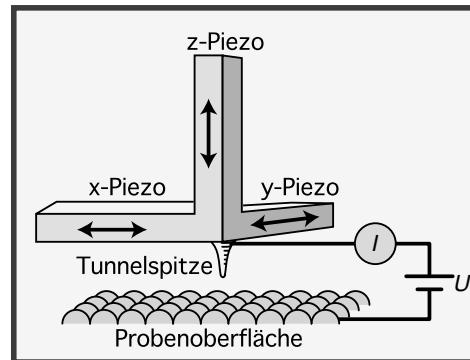


Abbildung 2.1: **Aufbau des STM** Ein System von Piezoaktuatoren führt eine feine Metallspitze sehr nahe über die Probenoberfläche. Durch den quantenmechanischen Tunneleffekt fließt nach Anlegen einer Vorspannung ein kontinuierlicher Tunnelstrom, dessen laterale Schwankungen gemessen werden können.

2.1.2 Zwei Betriebsmodi

Der Tunnelstrom kann auf zwei verschiedene Arten genutzt werden, um mit dem STM 2D-Abbildungen zu gewinnen (siehe Abbildung 2.2): Der einfachere Fall ist jener, bei dem die Tunnelspitze mittels der x- und y-Piezos über die Oberfläche geführt und der zu jedem Punkt gehörige Tunnelstrom in einen Grauwert übersetzt und abgebildet wird (Abb. 2.2 (b)). Da bei dieser Methode die Spitze auf einer festen $x - y$ -Ebene im Laborkoordinatensystem geführt wird, heißt dieser Betriebsmodus “constant height”-Modus, gleichwenn sich der Tunnelabstand bei dieser Methode ständig ändert. Da dieser Modus sehr empfindlich gegenüber jeglicher Drift in z -Richtung ist, wird er im Normalfall selten verwendet; lediglich bei sehr stabilen Tieftemperaturgeräten ist er praktikabel.

Die zweite, in der Praxis fast ausschließlich verwendete Methode nutzt den Tunnelstrom als Regelsignal: Aus dem gemessenen Tunnelstrom wird durch Vergleich mit einem Sollwert ein Fehlersignal (Differenz beider Werte) ermittelt. Durch Multiplikation mit einem konstanten Faktor wird daraus eine Korrekturspannung für den z-Piezo erzeugt, die ihrerseits das Fehlersignal minimieren soll. Ist die Rastergeschwindigkeit langsam gegen die Zeitkonstante der Regelschleife, so kann auf diese Weise der Tunnelstrom - und damit im Normalfall auch der Tunnelabstand² - konstant gehalten werden, man spricht vom “constant current”-Modus (Abb.2.2 (a)). Bei konstant belassener Tunnelspannung entspricht das STM im “constant current”-Modus einem spannungsgesteuerten Widerstand. Die in diesem Modus erhaltenen Bilder stellen das Fehlersignal und somit die Korrekturbewegungen der Tunnelspitze als Funktion des Ortes dar, weswegen man sie “topographische Bilder” nennt. Man beachte, daß dieser Name *nicht* bedeutet, daß hier die tatsächliche Topographie

²Ausnahmen hiervon ergeben sich beispielsweise, wenn sich die chemische Zusammensetzung der Oberfläche lateral ändert oder wenn die Korrugation der Oberfläche größer ist als der lineare Bereich des z-Piezos.

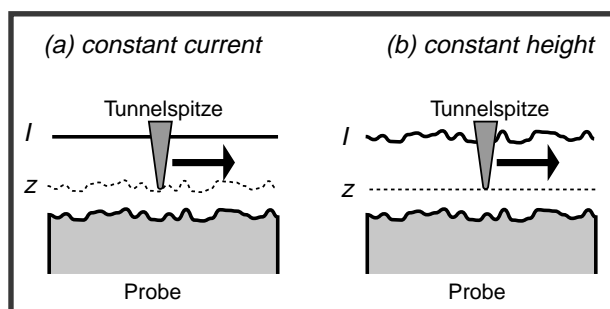


Abbildung 2.2: **Betriebsmodi des STM** (a) “constant current”-Modus; es wird die z-Piezospannung in Abhängigkeit der lateralen Position aufgezeichnet (topographische Bilder). (b) “constant height”-Modus; es wird der Tunnelstrom lateral aufgelöst abgebildet (Tunnelstrombilder).

der Oberfläche abgebildet wird, denn es ist nicht trivial, diese auf atomarer Skala überhaupt zu definieren und hernach diese Definition in Relation zur experimentellen Anordnung des STM zu setzen. Es gibt zahlreiche Fälle, in denen das STM zwar atomar aufgelöste Bilder liefert, die jedoch nicht die tatsächlichen Positionen der Oberflächenatome darstellen³; prominentestes Beispiel hierfür sind sicherlich die STM-Bilder von Graphit (siehe Abschnitt 4.2.1 (S. 75)).

2.2 Theorie des STM nach Tersoff und Hamann

Das zentrale Problem der Theorie zum STM-Experiment ist eine Beschreibung des Tunnelstromes I in Abhängigkeit des Spitzenortes \mathbf{r}_s und der Tunnelspannung V . Sowohl im Experiment, als auch in der Theorie ist es sinnvoll, jeweils eine der beiden Variablen konstant zu belassen und die Abhängigkeit des Tunnelstromes von der jeweils anderen Größe zu ermitteln; dabei bezeichnet $I(\mathbf{r}_s|V)$ das parametrisch von der Spannung abhängige STM-Bild und $I(V|\mathbf{r}_s)$ das vom Ort parametrisch abhängige Tunnelspektrum.

Eine der ersten quantitativen Theorien zum Verständnis der STM-Resultate wurde von Tersoff und Hamann [35, 36] aufgestellt. Nach dieser Theorie, die einige vereinfachende Annahmen macht⁴, folgt die Spitze des STM im “constant current”-Modus im Wesentlichen den Linien konstanter Zustandsdichte der ungestörten Probe $\rho(\mathbf{r}_s, E_F)$, wie sie am Spitzenzentrum (\mathbf{r}_s : Mittelpunkt der Tunnelspitzenkrümmung) und bei der Fermienergie E_F registriert wird. Diese Theorie, die am häufigsten für die Interpretation tunneltmikroskopischer Daten benutzt wird, soll in diesem Kapitel kurz erläutert werden.

³Nicht einmal die Symmetrie ihrer Anordnung muß zwangsläufig erhalten bleiben!

⁴Die wesentlichen Annahmen der Theorie bestehen in (a) einer Vereinfachung der elektronischen Beschaffenheit der Spitze, (b) der Annahme nicht zu kleiner Tunnelabstände, (c) der Annahme einer kleinen Tunnelspannung (im Vergleich zur Austrittsarbeit von Spitze und Probe) und (d) dem Ersetzen der Besetzungszahlen bei finiten Temperaturen durch die Besetzungszahlen bei 0K.

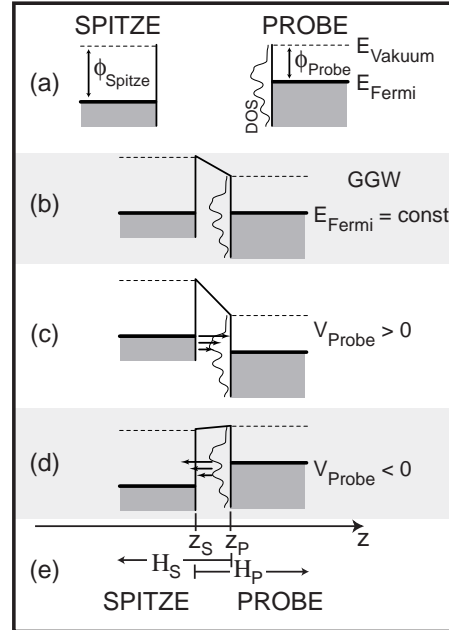


Abbildung 2.3: **Das STM-Experiment im Verständnis der Theorie** (a) vollständig getrennte Teilsysteme Spitze und Probe; (b) Vereinigung der Teilsysteme durch Annähern zu einem Gesamtsystem im thermodynamischen Gleichgewicht (Angleichen der Fermienergien durch Tunneln bei 0 V); System mit positiver (c) und negativer (d) Probenvorspannung; (e) zeigt die räumliche Aufteilung des Transfer-Hamilton-Operators

Der Tunnelprozeß daselbst wird bei Tersoff et al. im Rahmen einer älteren, von Bardeen in den 60er Jahren entwickelten Theorie zum Vakuumtunneln zwischen zwei Metallelektroden behandelt [37]. Dabei wird das Tunneln innerhalb der Vielteilchentheorie mit einem Transfer-Hamilton-Operator als zeitabhängige Störung erster Ordnung beschrieben. Die in der Theorie angenommene typische Anordnung kann der Abbildung 2.3 entnommen werden. Demnach bildet das Vakuum eine Potentialbarriere, die sich von z_S bis z_P erstreckt und in die die elektronischen Zustände beider Teilsysteme orts- und energieabhängig “hineinragen”⁵. Für den Fall schwach koppelnder Teilsysteme (Spitze, Probe), der sich bei normalen Tunnelabständen von ≈ 1 nm auch tatsächlich realisiert findet, kann man das Gesamtsystem aus zwei Teilsystemen mit separaten Hamiltonoperatoren zusammensetzen. Der Gesamthamiltonoperator für das zusammengesetzte System lautet dann:

$$H = \begin{cases} H_S & \text{wenn } z < z_P \\ H_P & \text{wenn } z > z_S \end{cases} \quad (2.1)$$

Das gesamte Vielteilchensystem im Ausgangszustand sei durch die Wellenfunktion Ψ_a beschrieben; nach einem Tunnelereignis von einem zum anderen Teilsystem

⁵Die elektronischen Zustände sind im allgemeinen periodisch im Inneren des Festkörpers und fallen an seiner Oberfläche exponentiell ins Vakuum ab.

soll sich das Gesamtsystem im Zustand Ψ_b befinden. Der Fall vollständig trennbarer Systeme ist gegeben, wenn auch die Wellenfunktionen Ψ_a und Ψ_b jeweils an der Spitze (Probe) und der Probe (Spitze) lokalisiert sind⁶. Es wird das Übergangsmatrixelement M_{ab} gesucht, das dieses Tunnelereignis beschreibt.

Bardeen zeigte nun [37], daß unter der Voraussetzung vollständig trennbarer Teilsysteme das Matrixelement M_{ab}

$$M_{ab} = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{Surface} (\Psi_a^* \nabla \Psi_b - \Psi_b \nabla \Psi_a^*) dS \quad (2.2)$$

lautet. Dabei wird die Integration über eine beliebige Ebene im Barrierenbereich durchgeführt. Vernachlässigt man die Potentialänderung im Integrationsbereich, so können die Ausgangswellenfunktionen Ψ_a allgemein als Oberflächenblochfunktionen und ins Vakuum abklingende Exponentialfunktionen angesetzt werden:

$$\Psi_a \propto \int a_{\mathbf{q}} e^{-\sqrt{\kappa^2 + |\mathbf{q}|^2} z} e^{i\mathbf{q}\mathbf{x}} d\mathbf{q} \quad (2.3)$$

Dabei ist $\kappa = \sqrt{2m\phi}/\hbar$ die inverse Abklinglänge der Wellenfunktion ins Vakuum, wobei ϕ das ortsabhängige Barrierenpotential relativ zur Fermienergie ist (“lokale Austrittsarbeit”). Oberflächenblochfunktionen sind Lösungen der stationären Schrödingergleichung für ein zweidimensionales periodisches Potential [38]. Sie bezeichnen Quasiteilchen mit einem Impuls \mathbf{q} parallel zur Oberflächebene. Die Faktoren $a_{\mathbf{q}}$ sind die Wichtungskoeffizienten der Anteile verschiedener Impulse \mathbf{q} .

Zur theoretischen Beschreibung des STM haben Tersoff und Hamann eine vereinfachende Annahme getroffen, die realistische Wellenfunktionen wie Ψ_a in Gleichung 2.3 nur für die Probe annimmt, die Spitze jedoch durch eine kugelsymmetrische s -Wellenfunktion approximiert, deren Zentrum bei \mathbf{r}_s liegt (“ s -wave-approximation⁷”).

$$\Psi_b \propto \frac{e^{-\kappa|\mathbf{r}-\mathbf{r}_s|}}{\kappa|\mathbf{r}-\mathbf{r}_s|} \quad (2.4)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit P_{ab} für das Tunneln von einem besetzten Ausgangszustand Ψ_a in ein Kontinuum unbesetzter Zustände Ψ_b wird nun mit der zeitabhängigen Störungstheorie erster Ordnung, nach “Fermis Goldener Regel” bestimmt:

$$P_{ab} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_b |M_{ab}|^2 \delta(E_b - E_a) \quad (2.5)$$

⁶Betrachtet man beispielsweise ein Tunnelereignis von der Spitze zur Probe, so sei $H_S \Psi_a = E_a \Psi_a$ für $z < z_P$ und $H_P \Psi_b = E_b \Psi_b$ für $z > z_S$. Für andere Orte stellen die jeweiligen Vielteilchenwellenfunktionen keine guten Lösungen dar.

⁷Die s -wave-approximation kommt der Annahme einer punktförmigen Elektronenquelle/senke am Spitzenort besonders nahe.

Werden die vorhandenen Zustände nach der Fermi-Dirac-Verteilung $f(E, T)$ besetzt, und legt man eine Spannung V zwischen Spitze und Probe an, so fließt ein kontinuierlicher Tunnelstrom:

$$I \propto \sum_{a,b} |M_{ab}|^2 \{f(E_a)[1 - f(E_b)] - f(E_b)[1 - f(E_a)]\} \delta(E_b + eV - E_a) \quad (2.6)$$

Ersetzt man nun die Fermi-Dirac-Verteilung durch eine Stufenfunktion (d.h. $f(E, T)$ bei $T = 0$ K und nimmt kleine Vorspannungen an (klein gegen die Austrittsarbeit von Probe und Spitze), so vereinfacht sich obiger Ausdruck zu

$$I \propto \sum_{a,b} |M_{ab}|^2 \delta(E_a - E_F) \delta(E_b - E_F) \quad (2.7)$$

Setzt man als Wellenfunktionen die Gleichungen 2.3 (Probe) und 2.4 (Spitze) an und berechnet mit ihnen das Matrixelement M_{ab} nach Gleichung 2.2, so ergibt sich nach Einsetzen dieses Matrixelementes in Gleichung 2.7 der Tunnelstrom zu

$$\boxed{I \propto \sum_a |\Psi_a(\mathbf{r}_s)|^2 \delta(E_a - E_F) = \rho(\mathbf{r}_s, E_F)} \quad (2.8)$$

Gleichung 2.8 liefert die allgemein gebräuchliche Interpretation von STM-Bildern: Der Tunnelstrom ist (im Rahmen der angeführten Näherungen) proportional zur lokalen Zustandsdichte der ungestörten Probe $\rho(\mathbf{r}_s, E_F)$ am Orte des Spitzenzentrums \mathbf{r}_s , d.h. proportional zur Ladungsdichte der Zustände bei der Fermienergie E_F .

Obwohl der Zusammenhang in Gleichung 2.8 recht einfach erscheint, gestaltet sich die Berechnung der ortsabhängigen Zustandsdichte einer Kristalloberfläche äußerst schwierig. Solch eine Rechnung ist jedoch vonnöten, um ein STM-Bild in Relation zur Struktur der Oberfläche zu setzen; nur auf Grundlage dieser Rechnungen können STM-Bilder interpretiert und quantitativ ausgewertet werden. Deshalb wurden zahlreiche Modelle entwickelt, nach denen sich $\rho(\mathbf{r}_s, E_F)$ näherungsweise berechnen läßt [39]. Eine Methode, die ebenfalls von Tersoff und Hamann vorgeschlagen und exemplarisch auf eine Au(110)-Oberfläche angewendet wurde [35, 36], besteht in der Überlagerung sphärischer Zustandsdichten, mit denen die einzelnen Atome der rekonstruierten Oberfläche repräsentiert werden. Diese Methode, die zunächst nur für einfache Metalle gedacht war, bei denen sich die Zustandsdichte in unmittelbarer Umgebung der Fermienergie nur wenig ändert, wurde in der Folge erfolgreich auf Halbleiter ausgedehnt [40]. Insbesondere der Streit um die Modellvielfalt für die Si(111)- 7×7 -Oberflächenrekonstruktion konnte somit zugunsten des Modelles von Takayanagi [41] entschieden werden, einer der ersten großen Triumphe des STM.

2.3 Theorie der Tunnelspektroskopie

Die im vorherigen Kapitel dargelegte Theorie zur Interpretation von STM-Bildern gilt nur für den Grenzbereich kleiner Tunnelspannungen. Im Verlaufe dieser Arbeit spielen auch Tunnelspektren, also die Strom-Spannungskennlinien des Tunnelüberganges, eine wichtige Rolle, bei denen Tunnelspannungen zwischen -3 V und +3 V Verwendung finden. Solche Spannungen, die in der Größenordnung der Austrittsarbeiten der Tunnelelektroden liegen, erfordern eine Erweiterung der Theorie. In diesem Abschnitt wird kurz eine Theorie zur statischen Tunnelkennlinie wiedergegeben.

Die statische Tunnelkennlinie stellt den stationären Tunnelstrom dar, der sich beim Anlegen einer zeitlich konstanten Tunnelspannung ergibt. Man könnte versucht sein, diese Kurven durch einfache Integration der Gleichung 2.8 über den Energiebereich E_F bis $E_F + eV$ zu berechnen; leider führt ein solcher Ansatz jedoch nicht zum Ziel⁸. Für den Fall moderater Tunnelvorspannungen (eV sei kleiner als die Austrittsarbeit) schlugen Selloni et al. [42] vor, eine spannungsabhängige Transmissionswahrscheinlichkeit $T(E, V)$ einzuführen, die er der semiklassischen Theorie (WKB⁹-Näherung [43]) für den Durchgang eines Teilchens durch eine Potentialbarriere entlehnte. Damit ergibt sich die (parametrisch vom Ort \mathbf{r}_s abhängige) Spannungsabhängigkeit des Tunnelstromes zu

$$I \propto \int_{E_F}^{E_F + eV} \rho_{Probe}(\mathbf{r}, E) \rho_{Spitze}(\mathbf{r}, E - eV) T(E, V, \mathbf{r}) dE \quad (2.9)$$

wobei $\rho_{Probe}(\mathbf{r}, E)$ und $\rho_{Spitze}(\mathbf{r}, E)$ die lokalen Zustandsdichten von Probe, respektive Spitze, sind. Nach der WKB-Theorie definiert sich die spannungsabhängige Transmissionswahrscheinlichkeit zu

$$T(E, V) = \exp \left(-\frac{2z\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{\frac{\Phi_{Probe} + \Phi_{Spitze}}{2} + \frac{eV}{2} - E} \right) \quad (2.10)$$

Dabei bezeichnet Φ die jeweiligen Austrittsarbeiten von Probe bzw. Spitze. Mit den Gleichungen 2.9 und 2.10 wird der Tunnelstrom eine komplizierte Funktion von Spitzenort und Tunnelspannung, die keinen klaren Zusammenhang mit den Probeneigenschaften, insbesondere mit der lokalen Zustandsdichte birgt. Gleichung 2.9 ist jedoch numerisch integrierbar, wenn man die Zustandsdichte der Oberfläche aus unabhängigen Messungen oder Berechnungen kennt. Vernachlässigt man hingegen die speziellen elektronischen Eigenschaften von Spitze und Probe zunächst (sie werden an späterer Stelle wieder eingeführt) und nimmt stattdessen einen Tunnelübergang mit gleichartigen Elektroden eines idealen Metalles an (d.h. eine konstante Zustandsdichte im Bereich $E_F \pm eV$), so läßt sich durch Integration von Gleichung 2.9

⁸Hauptgrund hierfür ist die Tatsache, daß die Änderung des Potentials zu einem anderen Abklingverhalten der Wellenfunktionen ins Vakuum führt.

⁹Wentzel-Kramers-Brillouin

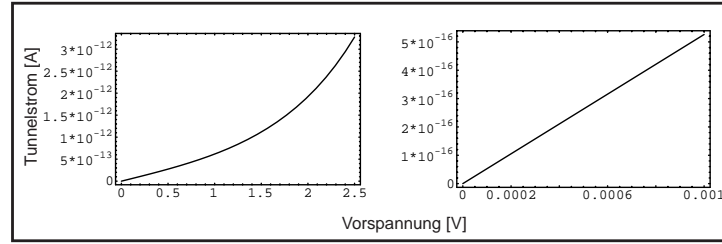


Abbildung 2.4: **Strom-Spannungskurve** Für eine strukturlose Zustandsdichte von Probe und Spitze sind die Strom-Spannungskennlinien nach der Gleichung 2.12 für den Fall normaler Tunnelspannungen (links) und für den Fall sehr kleiner Tunnelspannungen (rechts) gezeigt. Die Austrittsarbeit wurde zu 4eV angenommen (entspricht Gold) und der Tunnelabstand zu 1 nm. Bei sehr kleinen Tunnelspannungen wird der Tunnelübergang ohm'sch.

ein Ausdruck für die theoretische I-V-Abhängigkeit berechnen. Ersetzt man abermals die Fermi-Dirac Verteilung durch eine Stufenfunktion (0 K), so ist Gleichung 2.10 analytisch integrierbar [44]:

$$I \propto \frac{1}{k^2} \left\{ \left(1 + k\sqrt{\Phi_0 + \frac{V}{2}} \right) \exp \left[-k\sqrt{\Phi_0 + \frac{V}{2}} \right] - \left(1 + k\sqrt{\Phi_0 - \frac{V}{2}} \right) \exp \left[-k\sqrt{\Phi_0 - \frac{V}{2}} \right] \right\}; \quad (2.11)$$

$$k = z \frac{4\sqrt{2m}}{\hbar}$$

Abbildung 2.4 zeigt den Tunnelstrom nach Gleichung 2.11 für den Bereich, in dem normalerweise Tunnelspektren aufgenommen werden (links). In diesem Bereich steigt der Tunnelstrom etwa exponentiell mit der Tunnelspannung. Praktisch bedeutet dies, daß der Experimentator mit einer großen Dynamik des Meßsignals zu kämpfen hat, was den hochempfindlichen Verstärker, der zur Messung der Tunnel-signale eingesetzt wird, vor ein schwieriges Problem stellt. Aus diesem Grunde beschränkt man sich in der Regel auf einen Bereich von etwa ± 3 V für die experimentelle Ermittlung von Tunnelspektren.

Der rechte Graph in Abbildung 2.4 zeigt das Tunnelspektrum für den Fall sehr kleiner Tunnelspannungen: Bei Tunnelspannungen von wenigen mV zeigt der Tunnelübergang im Wesentlichen ein ohm'sches Verhalten, d.h. der Tunnelstrom ist proportional zur angelegten Vorspannung. Gleichzeitig sinkt der gesamte Tunnelstrom um etwa denselben Faktor, um den die Spannung gegenüber dem "normalen" Bereich (linker Graph) verkleinert wurde. Dieses Verhalten bei kleinen Spannungen, das auch in der Folge noch wichtig sein wird, läßt sich aus Gleichung 2.11 herleiten, indem $eV \simeq 0$ gesetzt und die Barrierenhöhe ϕ_0 als $\gg eV$ angenommen wird:

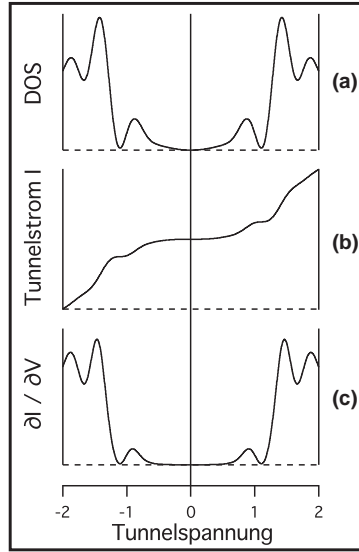


Abbildung 2.5: **Modelltunnelspektrum** Aus einer Modellzustandsdichte **(a)** wurde durch numerische Integration des Produktes aus Zustandsdichte und Transmissionskoeffizient das theoretische Tunnelspektrum berechnet **(b)**; die Struktur der Zustandsdichte verschwindet weitgehend einem exponentiellen Untergrund. Der untere Graph **(c)** zeigt die Auftragung des Tunnelleitwertes $\partial I/\partial V|_V$, der numerisch aus **(b)** ermittelt wurde.

$$I = \frac{3e^2 \sqrt{2m\phi_0}}{2zh^2} e^{-(4\pi z/h)\sqrt{2m\phi_0}} V \quad (2.12)$$

Um ein Gefühl dafür zu vermitteln, wie sich die Zustandsdichte der Probe im Tunnelspektrum wiederfindet, wurde eine Modellrechnung unter Verwendung der Gleichung 2.9 getätigt. Abbildung 2.5 zeigt das Ergebnis dieser Rechnung: Zu einer Modellzustandsdichte **(a)**, die zur Demonstration als sehr stark zerklüftet angenommen wird, berechnet man den Tunnelstrom nach dem Verfahren von Simmons [44]. Dazu wurde der spannungsabhängige Transmissionskoeffizient mit der Modellzustandsdichte multipliziert und numerisch über die Energie integriert. Das Ergebnis der Integration zeigt der mittlere Graph **(b)**; es ist deutlich, daß die Struktur der Zustandsdichte in einen exponentiellen Untergrund eingebettet wird, so daß sie nur noch schlecht erkennbar ist. Aus diesem Grunde ist es hilfreich, durch numerische Differentiation von **(b)** den Tunnelleitwert an der entsprechenden Spannung ($\partial I/\partial V|_V$), wie im dritten Graph **(c)** dargestellt, aufzutragen.

2.4 Tunneln in hochfrequenten Wechselfeldern

2.4.1 Der Tunnelübergang als Mischer

In diesem Abschnitt wird das HF-Tunnelexperiment zunächst phänomenologisch beschrieben. Dies geschieht unter der Annahme, daß die Nichtlinearität der Strom-Spannungs- (I-V)-Kennlinie des Tunnelüberganges gegeben sei; ihre mikroskopische Herkunft spielt zunächst keine Rolle. Eine solche Herangehensweise vermag die Entstehung der Signale und die Beziehung, in der sie zur I-V Kennlinie stehen, zu beschreiben, sagt jedoch nichts über die Kontrastmechanismen im Mikroskop, insbesondere im atomaren Bereich, aus. Grundgedanke dieser Darstellung ist die Repräsentation der Nahfeldwechselwirkungszone durch einen Ersatzschaltkreis mit nichtlinearer I-V Kennlinie, der als Mischer für die hochfrequenten Signale fungiert; schematisch zeigt dies Abbildung 2.6.

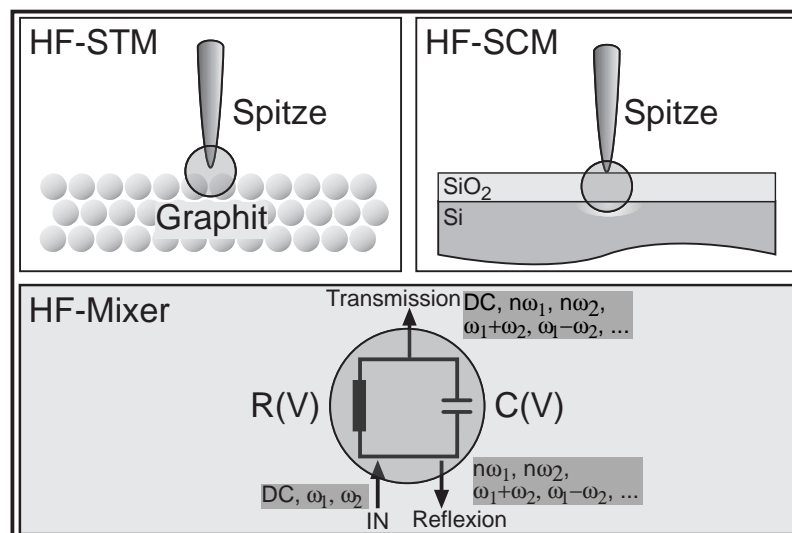


Abbildung 2.6: **Phänomenologische Beschreibung: Das Hochfrequenzmikroskop als Mischer** Die Nahfeldwechselwirkungszone (Kreis) im Mikroskop hat eine intrinsisch nichtlineare I-V Kennlinie. Diese Nichtlinearität verhält sich allgemein wie ein Netzwerk aus einem spannungsabhängigen Widerstand (HF-STM) und einer spannungsabhängigen Kapazität (HF-SCM). Die an dieser Nichtlinearität *erzeugten* Signale können entweder auf der Eingangsseite der HF-Signale detektiert werden (Reflexion), oder auf der gegenüberliegenden Seite des Mikroskops (Transmission). Wichtigste Bestandteile der neuen Signale sind die Harmonischen ($n\omega_{1,2}$) und Summen bzw. Differenzfrequenzen ($\omega_1 + \omega_2$) bzw. ($\omega_1 - \omega_2$). Nur im Transmissionsbetrieb läßt sich auch ein Gleichstrom (DC) detektieren.

Abbildung 2.6 verdeutlicht die pragmatische Sicht dieses Modells bei der Beschreibung des Hochfrequenzmikroskops: Aus den eingestrahlenen hochfrequenten Signalen entstehen durch die Nichtlinearität der Wechselwirkung neue, vorher nicht vorhandene Signale, die entweder in Reflexion oder in Transmission detektiert wer-

den können. Wodurch die Nichtlinearität der Wechselwirkung zustande kommt, bleibt zunächst unberücksichtigt. Eine mikroskopische Theorie läßt sich jedoch nachträglich einführen, indem der spannungsabhängige Widerstand (bzw. Kapazität) durch eine mikroskopische Theorie (wie beispielsweise die im vorigen Abschnitt behandelte Theorie zur statischen Tunnelkennlinie) beschrieben werden. Dieser Abschnitt indes beschäftigt sich lediglich mit dem Mischen der hochfrequenten Signale an dieser Nichtlinearität und den daraus ableitbaren Zusammenhängen zwischen den detektierbaren Signalen und der I-V Kennlinie.

Allgemein müssen sowohl der tunneltmikroskopische als auch der kraftmikroskopische Aufbau durch einen spannungsabhängigen Widerstand *und* eine spannungsabhängige Kapazität beschrieben werden, so daß sich das in Abbildung 2.6 gezeigte Ersatzschaltbild ergibt, dessen Strom zu

$$I(V) = [1/R(V) + \omega C(V)]V \quad (2.13)$$

gegeben ist. Im Falle des HF-STM geht man davon aus, daß die Streukapazitäten sehr klein sind, so daß ein Mischsignal in der Hauptsache durch den spannungsabhängigen Leitwert $1/R(V)$ induziert wird. Die Streukapazitäten erzeugen ein vom Zustand des Mikroskopes (Tunnelabstand; lokale Position der Spitze) nur sehr schwach abhängiges Signal, da kapazitive Ströme eine wesentlich flachere Abstandsabhängigkeit haben ($1/z$) als der Tunnelstrom. Schließlich sollten vorhandene Streukapazitäten idealerweise unabhängig von der Vorspannung sein, so daß die Umladeströme proportional zum Eingangssignal sind; eine derartige Kapazität würde keine Mischsignale produzieren. Aus diesem Grunde kann man den Tunnelübergang durch einen spannungsabhängigen Widerstand (von $\approx 10^8 \Omega$) darstellen. Bei Metallen verhält sich dieser Widerstand für sehr kleine Vorspannungen noch annähernd ohm'sch, während er mit steigendem Betrag der Tunnelspannung zunehmend nicht-linear wird und dann als Mischer aus den Eingangssignalen neue Stromkomponenten erzeugt. Umgekehrt vernachlässigt man beim HF-SCM eventuell vorhandene parasitäre Leitwerte (Kriechströme) und geht stattdessen davon aus, daß es sich bei den fließenden Strömen nur um kapazitive Umladeströme handelt (siehe Abschnitt 2.5). Hier ist die Kapazität jedoch intrinsisch nichtlinear, wodurch nun durch HF-Mischen an der C-V-Kennlinie die gewünschten neuen Signale entstehen. Abbildung 2.7 zeigt dieses Verhalten schematisch.

Den Zusammenhang zwischen den erzeugten Signalen und der I-V Kurve erhält man, indem der Gesamttunnelstrom I als Taylorentwicklung nach der Spannung der eingestrahlten Signale V um die voreingestellte Gleichspannung V_{DC} darstellt¹⁰:

$$I(V_{DC} + V) = I(V_{DC}) + \left. \frac{\partial I}{\partial V} \right|_{V_{DC}} V + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 I}{\partial V^2} \right|_{V_{DC}} V^2 + \dots \quad (2.14)$$

¹⁰Die Reihenentwicklung um einen Punkt ist nur bei hinreichend kleiner Amplitude \hat{V}_1 des eingestrahlten Signales zulässig (Kleinsignalnäherung).

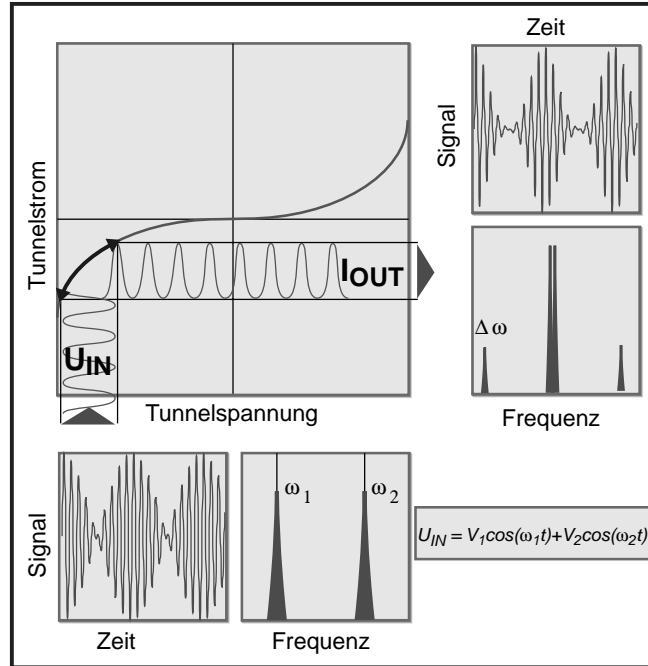


Abbildung 2.7: **Der Tunnelübergang als Frequenzmischer** Die Nichtlinearität der I-V Kennlinie erzeugt neue Fourierkomponenten im Tunnelstromsignal. Diese machen sich in der Zeitdomäne in einer vom Sinus verschiedenen Form des Ausgangssignales bemerkbar.

Durch Einsetzen von $V = \hat{V}_1 \cos(\omega t)$ in die obenstehende Reihe läßt sich das Einstrahlen eines hochfrequenten Wechselfeldes der Frequenz ω beschreiben. Es ergibt sich neben ganzzahligen Vielfachen dieser Frequenz zusätzlich zur Gleichstromkomponente $I(V_{DC})$ eine zweite Gleichstromkomponente I_r ¹¹. Dieser gleichgerichtete Strom ist proportional zur zweiten Ableitung der I-V Kennlinie an der Spannung V_{DC} ¹²:

$$I_r(V_{DC}) \approx \frac{1}{4} \frac{\partial^2 I}{\partial V^2} \Big|_{V_{DC}} \hat{V}_1^2 \propto \frac{\partial^2 I}{\partial V^2} \Big|_{V_{DC}} P_\omega \quad (2.15)$$

Dabei ist P_ω die eingestrahelte HF-Leistung bei der Frequenz ω . Die zweite Harmonische (2ω) ist ebenfalls proportional zur zweiten Ableitung der Kennlinie.

Durch Einsetzen von $V = \hat{V}_1 \cos(\omega_1 t) + \hat{V}_2 \cos(\omega_2 t)$ in Gleichung 2.14 wird die Einstrahlung *zweier* hochfrequenten Signale der Frequenzen ω_1 und ω_2 in den Tunnelübergang beschrieben. Auch der Strom $I_{\Delta\omega}$ bei der Differenzfrequenz $\Delta\omega = \omega_1 - \omega_2$ ist proportional zur zweiten Ableitung der Tunnelkennlinie:

¹¹Das r in I_r steht für "gleichgerichtet" (engl: "rectified").

¹²Allgemein gilt: $A \cos x \times B \cos y = (AB)/2(\cos(x-y) + \cos(x+y))$; speziell für $x = y$ und $A = B$ gilt $(A \cos x)^2 = A^2/2(1 + \cos 2x)$; es ergibt sich ein von x unabhängiger Term (DC-Anteil).

$$I_{\Delta\omega} = \frac{1}{4} \frac{\partial^2 I}{\partial V^2} \Big|_{V_{DC}} \hat{V}_1 \hat{V}_2 \cos(\Delta\omega t) \quad (2.16)$$

Daneben ergeben sich Fourierkomponenten des Tunnelstromes bei den ganzzahligen Vielfachen der eingestrahnten Frequenzen und bei der Summenfrequenz $\omega_1 + \omega_2$. Für die hier verwendeten experimentellen Aufbauten spielen nur die gleichgerichteten Ströme (I_r und die Differenzfrequenz ($I_{\Delta\omega}$)) eine Rolle, da sie sich einfach verstärken und detektieren lassen.

2.4.2 Mikroskopische Theorie der Mischsignale

Der vorige Abschnitt gibt lediglich einen makroskopischen phänomenologischen Zusammenhang zwischen den detektierten Signalen und der statischen I-V Kennlinie. Bereits frühe Experimente zur Verbindung von hochfrequenten Wechselfeldern mit dem STM [27,45] haben gezeigt, daß die entstehenden Signale auf atomarer Größenskala variieren, womit klar war, daß diese Signale von den mikroskopischen Eigenschaften des Tunnelüberganges abhängen. Insbesondere die tunnelmikroskopischen Arbeiten unter Einstrahlung von Laserlicht als hochfrequentem Wechselfeld [25–28] haben den Anstoß zur Entwicklung einer mikroskopischen Theorie durch F. Flores und A.L. Yeyati gegeben [31–33]. Diese Berechnungen wurden für das System Wolframspitze/Graphitsubstrat durchgeführt und die Abhängigkeiten sowohl des gleichgerichteten Stromes I_r , als auch der Differenzfrequenz $I_{\Delta\omega}$ vom Tunnelabstand, von der Vorspannung und vom Ort der Spitze bezüglich der Graphitoberfläche berechnet. Das Modell soll im folgenden näher erläutert werden, da dessen Voraussagen in dieser Arbeit erstmalig experimentell geprüft werden konnten.

Ausgang des Modelles bildet eine näherungsweise Berechnung des elektromagnetischen Feldes im Tunnelübergang. Sowohl die Elektronen von Spitze und Probe, als auch deren Kopplung durch ihre unmittelbare Nähe werden durch einen “tight-binding”-Hamilton-Operator beschrieben und die Kopplung mit dem elektromagnetischen Wechselfeld über einen zeitabhängigen Teil der Hopping-Elemente eingeführt. Daraus lassen sich die vom Wechselfeld induzierten Ströme mit Hilfe eines Greenschen Funktionsformalismus berechnen.

Zur Abschätzung des elektromagnetischen Feldes im Tunnelübergang wird der vordere Teil der Tunnelspitze durch eine Kugel mit dem Radius R dargestellt, die sich im Abstand D von der Probe entfernt findet (siehe Abbildung 2.8). Das Feld soll innerhalb von Probe und Spitze vollständig abgeschirmt sein. Durch diese geometrische Anordnung wird die Komponente des elektrischen Feldes E , die senkrecht zur Probenoberfläche schwingt, deutlich verstärkt [46,47]. Diese Feldverstärkung der Normalkomponente E_{\perp} des elektrischen Feldes im Tunnelübergang ergibt sich zu

$$E_{\perp} \approx 1.4 \frac{R}{D} E \quad (2.17)$$

Der Tunnelstrom selbst fließt in diesem Modell über eine kleine, perfekt leitende Mikrospitze an der Kugel, die den Tunnelabstand von D auf d reduziert (jedoch die Feldgleichungen, die zu 2.17 führen nicht stört; siehe Abb. 2.8).

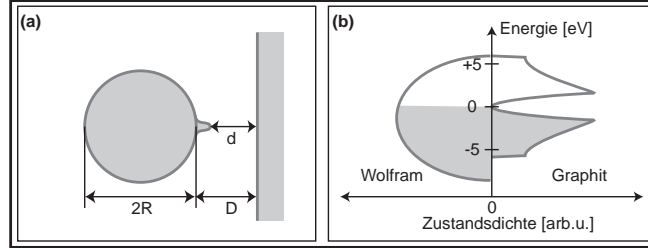


Abbildung 2.8: **Mikroskopisches Modell** (a) Modell der geometrischen Anordnung des Experimentes; hieraus wird das elektrische Feld zwischen Spitze und Probe berechnet. (b) Modell der elektronischen Zustandsdichten von Wolframspitze und Graphitsubstrat im thermodynamischen Gleichgewicht. Die Zustandsdichte des Graphit weist ein ausgeprägtes Maximum bei $\approx 2eV$ auf.

Der gesamte Hamilton-Operator dieses Systemes lautet

$$H = H_S + H_P + H_{SP} + H_{EM} \quad (2.18)$$

Die einzelnen Bestandteile von H sollen im Folgenden erläutert werden: H_S und H_P sind die Hamilton-Operatoren der ungestörten Spitze und der ungestörten Probe ohne gegenseitige Kopplung. Die elektronischen Zustände werden durch Superposition eines Satzes lokaler Atomorbitale¹³ beschrieben. H_{SP} ist der Wechselwirkungsoperator, der der unmittelbaren Nähe beider Systeme Rechnung zollt:

$$H_{SP} = \sum_{\sigma} (a_{S\sigma}^{\dagger} a_{P\sigma} + a_{P\sigma}^{\dagger} a_{S\sigma}) \quad (2.19)$$

H_{SP} bezeichnet die Möglichkeiten des Tunnelns von Elektronen zwischen Spitze und Probe, wobei die mit einem \dagger gekennzeichneten Operatoren a die Erzeugungsoperatoren am Orte S (pitze) oder P (robe) mit dem Spin σ sind. Die ungekreuzten Operatoren sind die entsprechenden Vernichtungsoperatoren, so daß durch die “Produkte” jeweils ein Tunnelereignis zwischen Spitze und Probe dargestellt wird. Die Gleichung

$$H_{EM} = -\frac{1}{c} \int \mathbf{J}(\mathbf{r}) \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \quad (2.20)$$

schließlich beschreibt die durch das elektromagnetische Wechselfeld erzeugte zeitabhängige Kopplung zwischen Spitze und Probe. \mathbf{J} ist der Stromdichteoperator und $\mathbf{A} = \hat{\mathbf{A}} \cos(\omega_0 t)$ das Vektorpotential des elektromagnetischen Feldes¹⁴. H_{EM}

¹³Dabei wird ein Orbital pro Atom aufgewandt.

¹⁴Im Falle zweier HF-Signale muß die Superposition $\mathbf{A} = \hat{\mathbf{A}}_1 \cos(\omega_1 t) + \hat{\mathbf{A}}_2 \cos(\omega_2 t)$ eingesetzt werden. Im Folgenden soll der Einfachheit halber nur der Fall eines Signales betrachtet werden.

kann im Rahmen der “tight-binding-approximation” auch mit Hilfe der lokalen Atomorbitale ausgedrückt werden. Die beiden Wechselwirkungsoperatoren H_{SP} und H_{EM} können auf diese Weise zusammengefasst werden, womit sich ein zeitabhängiger Ausdruck für die Gesamtkopplung ergibt (zeitabhängige Hoppingelemente bei Anwesenheit eines veränderlichen externen Feldes):

$$T_{SP} = T_{PS}^* = T_{SP}^0 \exp\left(-\frac{ie}{\hbar c} \mathbf{A}(t)d\right) \quad (2.21)$$

Dabei ist $\mathbf{A}(t) = \hat{\mathbf{A}}_0 \cos(\omega_0 t)$ die Amplitude des Feldes im Tunnelspalt und d der in Abbildung 2.8 gezeigte Tunnelabstand. T_{SP}^0 sind die abstandsabhängigen Wechselwirkungsintegrale (“Hopping-Elemente”) zwischen den Atomen an den Plätzen S und P .

Diese Kopplung läßt sich nun in eine Reihe entwickeln, wobei die Kopplung mit dem externen Feld in den Parameter $\alpha_0 = e\hat{\mathbf{A}}_0 d/\hbar c = e\hat{\mathbf{E}}_0 d/\hbar\omega_0$ gelegt wird¹⁵:

$$T_{SP} = \left(1 + i\alpha_0 \cos(\omega_0 t) - \frac{\alpha_0^2}{2} \cos^2(\omega_0 t) + \dots\right) \quad (2.22)$$

Die induzierten Ströme werden nun durch einen von Keldysh entwickelten Green-schen Funktionsformalismus für Nichtgleichgewichtsprozesse berechnet [48]. Es ergibt sich für den Fall kleiner Frequenzen ($10^8 - 10^9$ Hz), daß Differenzfrequenzsignal und gleichgerichteter Strom das selbe Verhalten bezüglich ihrer wesentlichen Abhängigkeiten (Leistung, Abstand etc.) zeigen¹⁶. Außerdem folgt als weiteres wichtiges Ergebnis, daß die induzierten Signale für den Grenzfall $\omega_0 \rightarrow 0$ proportional zur zweiten Ableitung der statischen I-V Kennlinie sind, wie es bereits in der phänomenologischen Betrachtungsweise in Abschnitt 2.4.1 abgeleitet wurde. Im Rahmen einer mikroskopischen Theorie ist die physikalische Bedeutung dieses Grenzfalles, daß das System für kleine Frequenzen adiabatisch der äußeren Störung folgt, womit es zulässig wird, das System quasistatisch zu behandeln. Die hier abgeleiteten Beziehungen schließen jedoch auch den Fall höherer Frequenzen ein, bei dem die Feldquanten des äußeren Feldes auch absorbiert werden können (nichtadiabatisches System).

Zur Berechnung der Abstandsabhängigkeit des gleichgerichteten Stromes I_r kann man das Hopping-Integral zwischen Spitze und Probe T_{SP}^0 durch folgenden Ausdruck annähern:

¹⁵In den Arbeiten von Yeyati et al. wird davon ausgegangen, daß im allgemeinen $\alpha_0 \ll 1$ gilt. Diese Bedingung ist in unseren Experimenten wegen der hierin auftretenden hohen Feldstärken, verbunden mit niedrigen Frequenzen (im Vergleich zu einem Infrarotlaser) nicht erfüllt. Bei einem moderaten Laserfeld beträgt $\alpha_0 \approx 10^{-3}$, während in unserem Falle $\alpha_0 \approx 10^4$ ist. Dadurch können starke nichtlineare Effekte entstehen, die in obiger Reihenentwicklung nicht berücksichtigt werden.

¹⁶Aus diesem Grunde ist es ausreichend, wenn im folgenden nur die Beziehungen für den gleichgerichteten Anteil behandelt werden; das Differenzfrequenzsignal sollte sich in unserem Falle analog verhalten.

$$T_{SP}^0(d) = T_0 \left(\frac{d_0}{d_0 + d} \right)^2 e^{-\kappa d} \quad (2.23)$$

Dabei ist d_0 der Abstand des Beginns der mechanischen Wechselwirkungen, der zu 0,25 nm angenommen wird, $T_0 \simeq 1.2eV$ ist der Wert für die Austauschenergie bei diesem Abstand, und $\kappa = 0,058 \text{ nm}^{-1}$ schließlich ist der Exponent des Tunnelstromabfalles. Die Abhängigkeit des gleichgerichteten Stromes vom Tunnelabstand für diesen Fall zeigt Abbildung 2.9(a). Sie weist ein Maximum bei $\approx 0,2 \text{ nm}$ auf, das relativ unabhängig von der DC-Vorspannung ist.

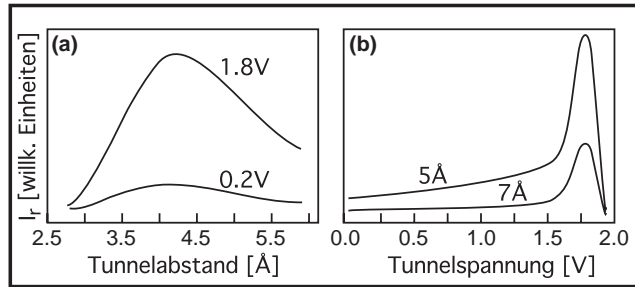


Abbildung 2.9: **Abstands- und Vorspannungsabhängigkeit der induzierten Signale** (a) Die Abstandsabhängigkeit durchläuft ein Maximum, dessen Lage nur schwach von der Vorspannung abhängt. (b) Die Spannungsabhängigkeit weist ebenfalls ein Maximum auf, dessen Lage durch das Maximum in der Zustandsdichte von Graphit bestimmt wird (siehe Abb. 2.8).

Yeyati et al. schlagen vor, das Maximum in der Abstandsabhängigkeit des gleichgerichteten Stromes (bzw. des Differenzfrequenzsignales) zur absoluten Eichung des Tunnelabstandes zu verwenden. Die Existenz des Maximums wird von den Autoren der Arbeit durch das asymptotische Verhalten der Abstandsabhängigkeit für $d \rightarrow \text{inf}$ bzw. $d \rightarrow 0$ begründet: Für große Tunnelabstände dominiert nach Gleichung 2.23 die exponentielle Abstandsabhängigkeit der Hopping-Elemente T_{SP}^0 , d.h. mit zunehmendem Abstand wird der Überlapp der Wellenfunktionen von Spitze und Probe kleiner und der gleichgerichtete Strom fällt exponentiell ab. Für Abstände, die kleiner als d_0 sind, bleibt der Ausdruck 2.23 annähernd konstant; $\alpha_0 \sim e^{\hat{\mathbf{E}}_0 d}$ jedoch beginnt gegen Null zu gehen. Dieser Faktor gibt die in den Tunnelübergang eingekoppelte Energie an, d.h. es wird bei sehr kleinen Tunnelabständen immer weniger Energie in den Tunnelübergang eingekoppelt. Die Autoren sehen in der zunehmenden Abschirmung des äußeren Feldes durch die Elektronendichte der stark überlappenden Orbitale die physikalische Ursache für diese geringer werdende Effektivität der Einkopplung.

Abbildung 2.9 (b) zeigt die Abhängigkeit der generierten Signale von der DC-Vorspannung. Auch hier zeigt sich ein Maximum des Signales, dessen Ursache die Autoren im Peak der Zustandsdichte (siehe Schema in Abbildung 2.8 (b)) sehen. Untersuchungen der Autoren haben weiter gezeigt, daß für steigende Frequenzen (höhere Photonenenergien) die Abweichungen von der adiabatischen Näherung immer größer werden und zu einer Verbreiterung der Maximumstruktur führen.

Weiterhin wurde die Abhängigkeit des gleichgerichteten Stromes von der lateralen Position der Spitze bezüglich des Graphitsubstrates bei konstantem Tunnelabstand berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.10 für zwei unterschiedliche Trajektorien der Rasterbewegung über das hexagonale Graphitgitter gezeigt. Dabei wird nur die Wechselwirkung der Spitze mit den dargestellten Kohlenstoffatomen einbezogen.

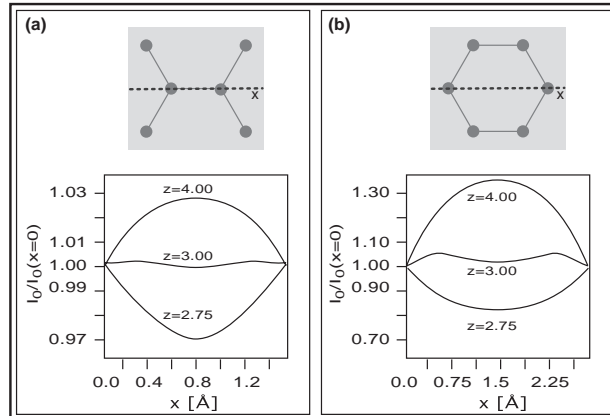


Abbildung 2.10: **Laterale Abhängigkeit der induzierten Signale.** (a) und (b) zeigen verschiedene Rastertrajektorien. Die “Korrugation” (Kontraständerung) beim Durchfahren eines Sechsrings (b) ist etwa zehnmal größer, als die beim Rastern entlang einer Atomverbindungsline (a); die Richtung des Kontrastes ist zudem vom Tunnelabstand abhängig.

Beide Abbildungen zeigen eine starke Abhängigkeit des Kontrastes vom Tunnelabstand. Obwohl sowohl Trajektorie (a) als auch (b) bei $d = 0,3$ nm von einer Minimums- in eine Maximumskurve übergehen, sind die relativen Kontraständerungen in Trajektorie (b) viel stärker (20% vs. 1%), so daß hier im Wesentlichen eine Kontrastumkehr auftreten sollte. Die Maxima des gleichgerichteten Stromes liegen somit wie beim herkömmlichen Tunnelsignal *nicht* an den Plätzen der Kohlenstoffatome, sondern in den Mittelpunkten der Sechsringe, so daß sowohl Symmetrie, als auch Periode der HF-Abbildung nicht mit denen der atomaren kristallographischen Anordnung übereinstimmen.

Alle drei Voraussagen der mikroskopischen Theorie über 1) Abstandsabhängigkeit, 2) Vorspannungsabhängigkeit und 3) lateraler Abhängigkeit der induzierten Signale wurden in dieser Arbeit anhand des Differenzfrequenzsignales und des gleichgerichteten Signales überprüft.

2.5 Kapazitätsmikroskopie mit dem AFM: HF-SCM

Der Hauptteil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit dem HF-Tunnelmikroskop, dessen Vorteile eine hohe laterale Auflösung bis in den atomaren Bereich und der Zugang zu lokalen elektronischen Eigenschaften sind. Nachteile sind die begrenzten Möglichkeiten auf nichtleitenden Materialien und vor allem die Tatsache, daß Abstandsregelung und Meßsignal aus ein und demselben Signal abgeleitet werden müssen. Diese Nachteile umgeht das Rasterkraftmikroskop (AFM [12]), allerdings unter Einbuße der genannten Vorteile des STM. In dieser Arbeit wurde ein kommerzielles Kraftmikroskop durch Anschluß eines Signalpfades für hochfrequente Signale in ein Kapazitätsmikroskop umgewandelt. Gleichzeitig ist durch die getrennte Abstandsregelung eine Trennung von HF-Signal und Topographie mühelos möglich.

Im folgenden Abschnitt werden die Grundlagen für die Kapazitätsmikroskopie konzis dargelegt. Das Kapazitätsmikroskop - sowohl das herkömmliche, als auch das hier vorgestellte - ist eine Variante des AFM im Kontakt-Modus. Das AFM selbst ist ebenfalls eine Rastersondenmethode, bei der eine feine Spitze die Probeneigenschaften lateral aufgelöst mißt. In diesem Falle ist die Spitze an einem Federbalken befestigt; wird die Spitze über die Probenoberfläche geführt, so verbiegt sich der Federbalken entsprechend der zwischen Spitze und Probe wirkenden Kräfte. Diese Auslenkung wird mit einem Verbiegungssensor detektiert, der im Falle des verwendeten kommerziellen Mikroskopes der Fa. Park Scientific Instruments durch einen Lichtzeiger realisiert wurde. Ein Laserstrahl wird auf den Federbalken fokussiert und der reflektierte Strahl mit einem positionsempfindlichen Detektor nachgewiesen [49]. Neben dem topographischen Signal (vertikale Kraft) kann das rechnergesteuerte Datenakquisitionssystem auch mehrere zusätzliche Datenkanäle synchron zum Topographiesignal aufnehmen, wie beispielsweise das von uns generierte und für die automatische Aquisition aufbereitete HF-Signal.

2.5.1 Der MOS-Kondensator

Die wesentliche Modifikation bei der Umwandlung eines herkömmlichen AFM in ein Kapazitätsmikroskop besteht in der Verwendung einer leitenden Spitze. Dieses wird zumeist durch Beschichtung der Spitze, die normalerweise aus Silizium besteht, mit dünnen leitenden Schichten aus Metall (beispielsweise Cobalt) erreicht. Die metallische Spitze bildet nun zusammen mit einem Siliziumsubstrat und dessen Oberflächenoxid im Kontakt eine Metall-Oxid-Halbleiter (MOS¹⁷) Struktur.

Abbildung 2.11 zeigt die wesentlichen Merkmale dieser MOS-Struktur: **(a)** demonstriert die räumliche Anordnung von Metallelektrode, Oxidschicht und halbleitendem Substrat; in Anlehnung an den Feldeffekttransistor heißt der metallische

¹⁷ *engl.:* metal oxide semiconductor

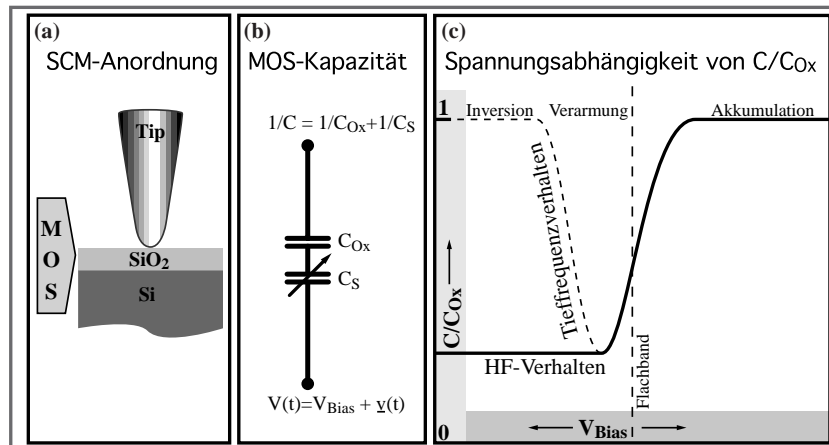


Abbildung 2.11: **Schema zum Kapazitätsmikroskop** Die metallbeschichtete Spitze des AFM bildet in Kontakt mit dem Substrat eine MOS-Struktur (a). Der elektrische Äquivalenzschaltkreis einer MOS-Struktur ist in (b) gezeigt und besteht aus zwei seriell geschalteten Kapazitäten C_{Ox} und C_S , welche die beiden Grenzflächen Metall/Oxid respektive Oxid/Halbleiter repräsentieren. Da C_S spannungsabhängig ist, ergibt sich der in (c) schematisch abgebildete Verlauf für die Gesamtkapazität der MOS-Struktur (p -leitendes Substrat; die x -Achse zeigt nicht die Gatespannung sondern die Probenspannung).

Kontakt auch Gate und eine anliegende Gleichspannung wird als Gatespannung bezeichnet. Da die Oxidschicht im Idealfall elektrisch vollkommen isolierend ist¹⁸, kann die MOS-Struktur elektrisch durch eine Serienschaltung zweier Kapazitäten C_{Ox} und C_S dargestellt werden, die das elektrische Äquivalent der beiden Grenzflächen Metall/Oxid und Oxid/Halbleiter bilden. Während C_{Ox} unabhängig von der anliegenden Gatespannung ist, hängt die Raumladungskapazität C_S in charakteristischer Weise von ihr ab. Die Gesamtkapazität des MOS-Kondensators, die sich zu $C_{ges} = \frac{C_{Ox}C_S}{C_{Ox}+C_S}$ ergibt, ist in Abbildung 2.11(c) für ein p -leitendes Substrat dargestellt. Auf der x -Achse wurde nicht die Gatespannung, sondern umgekehrt die Probenspannung aufgetragen, da bei unseren Experimenten die Gleichspannung über einen ohm'schen Rückkontakt an die Probe geführt wurde (siehe Abbildung 3.12 (S. 51)). Der Umladungsstrom, der beim Anlegen einer kleinen Wechselspannung fließt, ist im Rahmen der Kleinsignalnäherung dieser Kapazität proportional; siehe hierzu auch das allgemeine Schema in Abbildung 2.6 (S. 18). Zu negativen Probenspannungen hin teilt sich die Kapazität in zwei frequenzabhängige Zweige auf: Bei tiefen Frequenzen (bis ≈ 10 kHz) ergibt sich ein Anstieg der Kapazität nach dem Durchlaufen eines Minimums, während bei hohen Frequenzen die Kapazität

¹⁸Tatsächlich gibt es einige Abweichungen vom idealen Isolatorverhalten: Zunächst hat SiO_2 durchaus einen endlichen spezifischen Widerstand ($10^{16}\Omega\text{cm}$), weiter kann es bei hohen elektrischen Feldern (5-25 MV/cm; entspricht ≈ 5 -10V bei Schichtdicken von 4-5nm) zu einem elektrischem Durchbruch kommen und schließlich gibt es in realen Oxidschichten häufig Umladungszentren (im Oxid oder an den Grenzflächen), aus denen auch nach Sättigung des Kondensators immer noch Ladung fließen kann.

im wesentlichen konstant niedrig bleibt. Für die vorliegenden Arbeiten ist nur der Hochfrequenzfall interessant, da die verwendete Arbeitsfrequenz bei $\approx 10^8$ Hz liegt.

Grund für die Spannungsabhängigkeit der Raumladungskapazität ist die spannungsabhängige Bandverbiegung an der Grenzfläche Halbleiter/Oxid, welche wiederum eine spannungsabhängige räumliche Ladungsträgerverteilung zur Folge hat. Abbildung 2.12 zeigt die verschiedenen Bereiche der Ladungsträgerverteilung für ein p -leitendes Substrat.

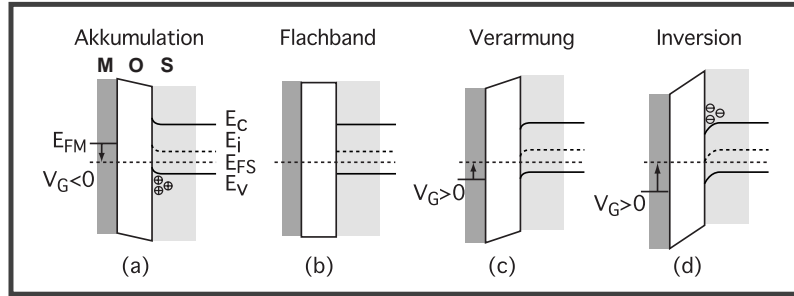


Abbildung 2.12: **Raumladungskapazität des MOS-Kondensators** Ladungsverteilung der Raumladungskapazität des MOS-Kondensators in Abhängigkeit von der Gatespannung. Die einzelnen Energien bezeichnen das Leitungsband (E_C), das Valenzband (E_V), das intrinsische Fermi-niveau (E_i), das Fermi-niveau des Siliziums (E_{FS}) und das Fermi-niveau des Gatemetalls (E_{FM}).

Die in Abbildung 2.12 gezeigten Energiediagramme zeigen die Ladungsverteilung an der MOS-Struktur in Abhängigkeit von der Gatespannung (v.l.n.r.): Bei hohen negativen Spannungen wird die Ladung an der Metall/Oxid-Grenzfläche, vollständig durch eine dünne Ladungsträgerschicht (Löcher; Majoritätsladungsträger) abgeschirmt. Diese Ladungsträger reichern sich unmittelbar an der Grenzfläche Oxid/Halbleiter an; man spricht von Akkumulation **(a)**. Die Kapazität C_S ist für diesen Fall groß, weil die ‘‘Schichtdicke’’ des Kondensators klein ist. Wie in Lehrbüchern über Halbleiterbauelemente zu finden ist [50, 51], ist C_S durch $C_{Akkumulation} = \frac{C_{FBS}}{\sqrt{2}} e^{-v/2}$ gegeben. Hierbei ist C_{FBS} die im folgenden beschriebene Flachbandkapazität und v die durch die Gatespannung hervorgerufene Bandverbiegung (dimensionslos: $v = q\Psi/kT$; Ψ ist die dimensionsbehaftete Bandverbiegung).

Erhöht man die Gatespannung auf 0V (genauer auf das Negative der Austritts-arbeitsdifferenz zwischen Metall und Halbleiter), so erreicht man den in Abbildung 2.12 als Flachband bezeichneten Zustand **(b)**. Die Ladungsträgerkonzentration an der Grenzfläche sinkt auf den Wert im Inneren des dotierten Kristalles; die Kapazität an diesem Punkte sinkt auf C_{FBS} :

$$C_{FBS} = \frac{\epsilon_S}{\lambda_p} = \epsilon_S \left(\frac{\epsilon_S kT}{q^2 N_{Acc}} \right)^{-1/2} \quad (2.24)$$

Hierbei ist $\epsilon_S = 1.04 \times 10^{-12}$ F/cm die dielektrische Konstante von Silizium und λ_p die extrinsische Debyelänge des p -leitenden Substrates. N_{Acc} bezeichnet die Ak-

zeptorkonzentration des p -leitenden Substrates; kT ist die thermische Energie bei gegebener Temperatur.

Erhöht man die Gatespannung weiter, so wird die Gateladung nun durch die unbeweglichen Akzeptorrümpfe kompensiert und in der Folge bildet sich eine breite Schicht aus, die an beweglichen Ladungsträgern verarmt ist; man spricht von Verarmung (**c**). Die Kapazität sinkt weiter, weil sich die effektive Dicke der ladungsträgerfreien Schicht vergrößert. Sie wird durch $C_{Verarmung} = \frac{C_{FBS}}{\sqrt{2}}(-v - 1)^{1/2}$ gegeben.

Schließlich erreicht man bei weiterem Erhöhen der Gatespannung einen Bereich, in dem die weitere Ladung durch eine dünne Schicht Elektronen (Minoritätsladungsträger) abgeschirmt wird, die wegen der Konstanz des pn -Produktes an Konzentration zunehmen; diesen Bereich bezeichnet man als Inversion (**d**). Dadurch wird die effektive Kondensatorbreite wieder kleiner und die Kapazität steigt wieder. Die Breite der Verarmungsschicht ändert sich mit weiter zunehmender Spannung nur noch geringfügig, da die weitere Ladung nun wieder direkt an der Grenzfläche kompensiert wird. Die Kapazität steigt exponentiell: $C_{Inversion} = \frac{C_{FBS}}{\sqrt{2}} \frac{n_i}{N_{Acc}} e^{v/2}$.

Alle bisherigen Betrachtungen gehen von einem thermodynamischen Gleichgewicht der MOS-Struktur aus. Im Falle hoher Frequenzen jedoch entscheiden die Ladungsträgerbeweglichkeiten darüber, ob sich zu jedem Zeitpunkt das thermodynamische Gleichgewicht einstellen kann. Für Silizium ist die Beweglichkeit der Minoritätsladungsträger im allgemeinen zu niedrig, um einer veränderlichen Bandverbiegung mit hoher Frequenz zu folgen; in diesem Falle tritt keine vollständige Inversion und damit auch keine Erhöhung der Kapazität ein. Die Kapazität bleibt für diese Frequenzen niedrig; siehe Abbildung 2.11.

2.5.2 Der MOS-Mischer

Das oben beschriebene Verhalten der Raumladungskapazität führt zu einer stark nichtlinear von der Spannung abhängigen differentiellen Gesamtkapazität C_{MOS} des MOS-Kondensators. Legt man ein hochfrequentes Wechselfeld kleiner Amplitude an den MOS-Kondensator an, so fließt ein der Kapazität proportionaler Umladungsstrom:

$$i_C = \omega C_{MOS} V(t) \quad (2.25)$$

Hierbei ist i die imaginäre Einheit, da dieser Strom phasenverschoben zur Spannung fließt, ω ist die Frequenz der Wechselspannung und $V(t)$ schließlich ihr zeitabhängiger Momentanwert. C_{MOS} ist nun in der im vorherigen Kapitel beschriebenen Weise von der Gatespannung V_0 abhängig; im Falle einer hochfrequenten Wechselspannung entsteht ein HF-Mischer mit der in Abbildung 2.13 gezeigten C-V-Kennlinie.

Die C-V-Kennlinie läßt sich, da sie stetig und beliebig oft differenzierbar ist, in eine Taylorreihe entwickeln, woraus sich in der Folge analog zu der in Abschnitt 2.4.1 beschriebenen Prozedur die Terme verschiedener Frequenzen isolieren lassen :

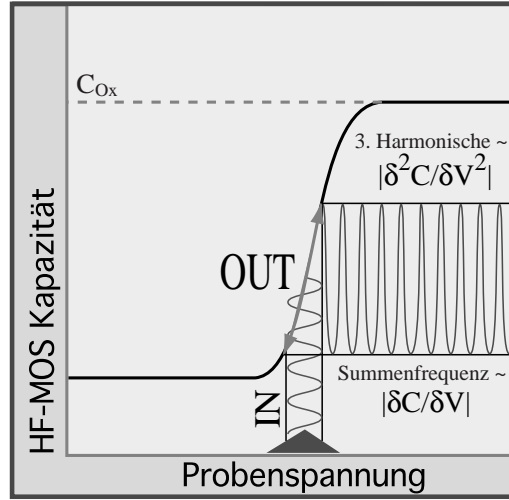


Abbildung 2.13: **MOS-Kondensator als HF-Mischer** Die nichtlineare Kennlinie des MOS-Kondensators (es ist die Hochfrequenzkapazität für p -leitendes Material gegen die Probenspannung aufgetragen) kann im HF-SCM als Mischer für hochfrequente Signale verwendet werden. Dabei ist das detektierte Signal im Falle der dritten Harmonischen eines Eingangssignales ($3\omega_0$) proportional zur *zweiten* Ableitung der HF-C-V-Kennlinie. Strahlt man zwei Frequenzen ω_1 und ω_2 ein, so ist das entstehende Summenfrequenzsignal $\omega_1 + \omega_2$ proportional zur *ersten* Ableitung der HF-C-V-Kennlinie.

$$i_C = \omega \left[C_{MOS}(V_0) + \left. \frac{\partial C_{MOS}}{\partial V} \right|_{V_0} V(t) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 C_{MOS}}{\partial V^2} \right|_{V_0} V^2(t) + \dots \right] V(t) \quad (2.26)$$

Setzt man für das zeitabhängige Wechsellspannungssignal $V(t) = \hat{V}_0 \cos(\omega_0 t)$ (ein Signal), bzw. $V(t) = \hat{V}_1 \cos(\omega_1 t) + \hat{V}_2 \cos(\omega_2 t)$ (Schwebung zweier Signale), so kann man im Falle eines Signales die dritte Harmonische ($3\omega_0$) und im Falle zweier Signale deren Summenfrequenz ($\omega_1 + \omega_2$) detektieren. Die dritte Harmonische wurde aus praktischen Gründen gewählt: Die Signalgeneratoren selbst geben kleine Signale bei den Harmonischen der Grundfrequenz ab; während die zweite Harmonische noch eine dem Meßsignal vergleichbare Amplitude hat, verschwindet die dritte Harmonische des Generators bereits im Rauschen. Im Falle zweier Signale wurde die Summenfrequenz statt der Differenzfrequenz gewählt, weil das Signal proportional zur Frequenz wächst (Gleichung 2.28). Setzt man die Eingangssignale in die Taylorreihe 2.26 ein, so lassen sich die entsprechenden Terme isolieren:

$$i_{\omega_0} \propto \left. \frac{1}{8} \frac{\partial^2 C_{MOS}}{\partial V^2} \right|_{V_0} \omega \hat{V}_0^3 \cos(3\omega_0 t) \quad (2.27)$$

$$i_{\omega_1 + \omega_2} \propto \left. \frac{1}{2} \frac{\partial C_{MOS}}{\partial V} \right|_{V_0} \hat{V}_1^2 \hat{V}_2^2 (\omega_1 + \omega_2) \cos[(\omega_1 + \omega_2)t] \quad (2.28)$$

Aus den Gleichungen 2.27 und 2.28 folgt, daß das Summenfrequenzsignal proportional der ersten Ableitung der differentiellen MOS-Kapazität C_{MOS} nach der Spannung an der Stelle V_0 ist; die Abhängigkeit des detektierten Signales von der Probenspannung ist mithin durch die erste Ableitung der Hochfrequenz-C-V-Kurve des MOS-Kondensators gegeben. Die Spannungsabhängigkeit der dritte Harmonischen eines Eingangssignales verhält sich dementsprechend proportional zur zweiten Ableitung der HF-C-V-Kurve (siehe Abbildung 2.13).



Kapitel 3

Experimentelles

In diesem Kapitel werden die verwendeten experimentellen Anordnungen *en detail* beschrieben. Die ersten STM-Versuche wurden mit einem kommerziellen STM der Firma Zeiss, das unseren Anforderungen entsprechend modifiziert wurde, durchgeführt. Mit diesem STM wurden Hochfrequenzexperimente vorgenommen und erste Bilder erhalten. Das Zeiss STM erwies sich in der Folge jedoch als nicht ausreichend für einen Ausbau der Experimente. Deswegen wurde ein eigenes HF-STM aufgebaut. Dieses zeigte sich dem kommerziellen Gerät sowohl mechanisch (Schwingungsisolation), als auch elektrisch (HF-Transmission) überlegen. Der Aufbau dieses STM und dessen Einbindung in den HF-Signalfad finden sich im Abschnitt 3.2 beschrieben. Abschnitt 3.3 geht auf die experimentellen Details des HF-STM ein. Das Ende dieses Kapitels (Abschnitt 3.4) beinhaltet die Präparation der Proben und Spitzen für das HF-STM.

3.1 Das Zeiss-STM

Aufbau Das im folgenden näher beschriebene STM arbeitet unter normalen Laborbedingungen, d.h. bei Raumtemperatur und an Luft. Beim Zeiss-STM handelt es sich um ein sogenanntes “Beetle-STM”, dessen Grundform von Besocke [52] entwickelt wurde. Das Besondere dieses STM besteht in der Konstruktion des Probenhalters, der als Dreifachhelix ausgeführt ist. Abbildung 3.1 zeigt das Prinzip dieser Anordnung: Der Probenhalter kann durch tangential Bewegung der drei Piezos mittels eines Slip-Stick Mechanismus¹ gedreht werden. Dabei bewegt er sich gleichzeitig mit der Übersetzung, welche durch das Gefälle der Dreifachhelix bestimmt wird, zur Probe hin bzw. von ihr weg.

¹Der Slip-Stick Mechanismus nutzt die Haftreibung und die Trägheit des zu bewegenden Körpers aus: Mittels einer langsamen Bewegung wird der Körper ein Stück mit dem Piezo mitgeführt (Haftreibung), wo er dann während der schnellen Rückbewegung der Piezos verharrt (Trägheit). So kann durch periodische Bewegungen der Piezos die Gesamtbewegung der Probe in eine bestimmte Richtung bewirkt werden.

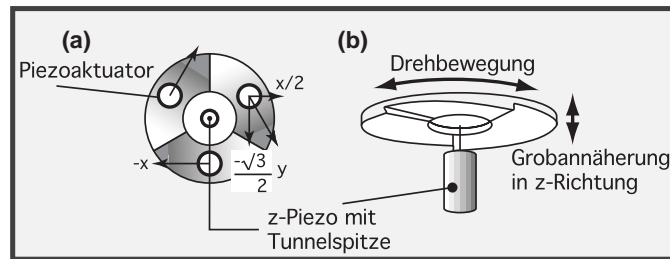


Abbildung 3.1: **Dreifachhelix-Probenhalter (a)** Ansicht des Probenhalters von unten; durch das Loch in der Mitte wird die Tunnelspitze an die Probe geführt. Der Probenhalter liegt mit den drei geneigten Flächen auf jeweils einem Piezoaktuator. Durch tangentielle Bewegung dieser Piezos (Pfeile) wird er gedreht. **(b)** Grobannäherung: Drehen im dem Urzeigersinn nähert die Probe an, während eine Drehung in die andere Richtung die Probe von der Tunnelspitze wegführt.

Schwingungsisoliation Der gesamte Aufbau des Beetle-STM hat den Vorteil kleiner Abmessungen und hoher mechanischer Robustheit (Verzicht auf μm -Schrauben oder Ähnliches), was zu einer hohen akustischen Resonanzfrequenz ($\approx 1 \text{ kHz}$) führt. Abbildung 3.2 zeigt das Beetle-STM von Zeiss; der Durchmesser des STM-Kopfes beträgt etwa 3 cm. Er ist mit Hartgummidämpfern (Viton) auf den Basisflansch montiert; alle elektrischen Zuleitungen sind aus dünner Kupferlitze um dem Ideal der masselosen Zuleitung möglichst nahe zu kommen.

Stellt man das Beetle-STM auf einen pneumatischen Schwingungsisoliationstisch niedriger Resonanzfrequenz ($\approx 1 \text{ Hz}$), so ergibt sich allein durch die rigide Konstruktion des STM eine gute akustische Dämpfung gegen den Körperschall des Gebäudes. Dies wird verständlich, wenn man sich vergegenwärtigt, daß die Gesamttransferfunktion $K(f)$ zweier gekoppelter schwingungsfähiger Systeme allein durch deren Resonanzfrequenzen bestimmt wird:

$$K(f) = \left(\frac{f_{Tisch}}{f_{STM}} \right)^2 \quad (3.1)$$

Bei den angegebenen Resonanzfrequenzen ergibt sich ein Gesamttransfer K von 10^{-6} , d.h. eine Dämpfung um 60 dB. Natürlich muß das STM trotzdem von Schwingungsübertragungen durch die Luft abgeschirmt werden; aus diesem Grunde wird das gesamte STM zusätzlich in einen Aluminiumbehälter, dessen Innenseite mit dickem Filz ausgeschlagen ist, plaziert. Auf diese Weise ergibt sich ein mittlerer Rauschpegel von $\approx 10^{-10} \text{ A}\sqrt{\text{Hz}}$, was einer z -Piezo Auflösung von $\approx 0.05 \text{ nm}$ entspricht. Solch ein Rauschpegel ist niedrig genug, um Graphitoberflächen atomar aufgelöst abzubilden.

Elektronik Die elektrische Beschaltung des STM ist in zwei funktionell grundsätzlich verschiedene Bereiche aufgeteilt: in die STM Kontrollelektronik und den Signalpfad.

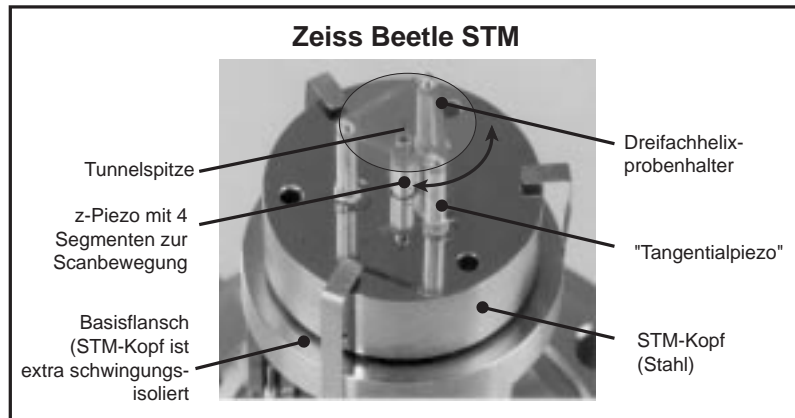


Abbildung 3.2: Zeiss-STM

1. **Die STM-Elektronik** steuert alle Bewegungen der Piezos. Dies schließt die Grobannäherung, Rasterbewegung und die Regelschleife des z -Piezos für den “constant current”-Modus ein. Sie hat im Regelfall eine Schnittstelle zu einem Computer, der die Datenakquisition übernimmt und bestimmte Funktionen der STM-Elektronik steuern kann. Im Falle des Zeiss-STM handelt es sich um eine kommerzielle Elektronik, die analoge Rampengeneratoren zur Grobannäherung und zur Rasterbewegung enthält, weiterhin die Regelschleife für den z -Piezo und eine Computerschnittstelle, die jedoch keine Steuerung der Elektronik erlaubt.

Zur Grobannäherung verwendet man analoge Rampengeneratoren, die Sägezahnpulse auf die drei “Tangentialpiezos” (siehe Abbildungen 3.1 und 3.2) geben. Auf der ansteigenden Flanke des Pulses spielt sich der “Stick”-Vorgang ab, die steil abfallende Flanke bewirkt den “Slip”-Vorgang. Alle drei Piezos bewegen sich synchron mit der gleichen Auslenkung.

Die Rasterbewegung wird ähnlich erzeugt; lediglich die Rampenspannungen und die Frequenz unterscheiden sich hier. Im Falle des Zeiss-STM wird die Rasterbewegung durch den zentralen z -Piezo ausgeführt, der hier als Röhrenchenscanner ausgelegt ist (siehe Abbildung 3.3). Diese Anordnung hat den leichten Nachteil, daß die Spitze beim Rastern auf einem Kreisbogen geführt wird, anstatt parallel zur Oberfläche².

2. **Der Signalpfad** ist der Teil der Elektronik, der alle Signale, die in den Tunnelübergang eingespeist werden oder aus ihm herausgelangen, erzeugt und verarbeitet. Normalerweise gehören hierzu eine stabile Spannungsquelle (Tunnelspannung) und ein rauscharmer Präzisionsverstärker, der als Strom-Spannungswandler fungiert und Verstärkungen bis zu 10^{11} V/A erbringt. Im

²Der Fehler ist jedoch ziemlich klein: Eine einfache geometrische Betrachtung zeigt, daß bei einer Piezolänge von 2cm und einem großen Rasterbereich von 500nm der Höhenfehler lediglich ≈ 6 pm beträgt. Der Fehler ließe sich jedoch sowohl hardware- als auch softwareseitig leicht herausrechnen.

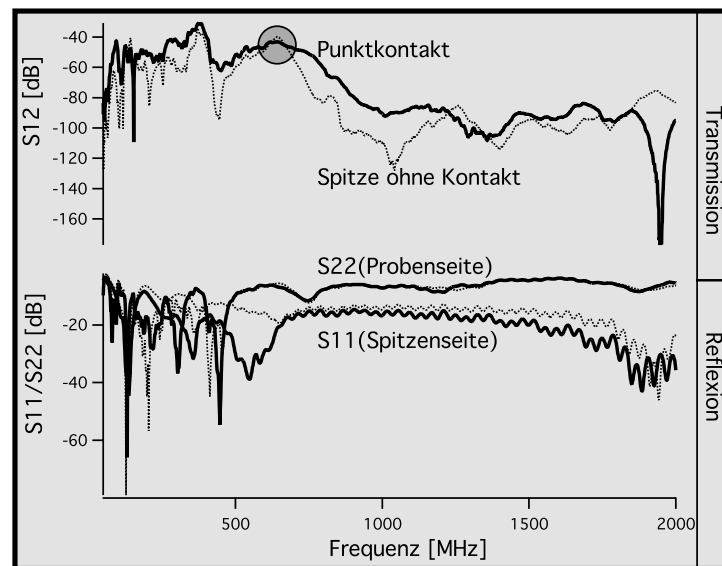


Abbildung 3.4: **HF-Transmission des Zeiss-STM** Das Transmissionsverhalten des STM wurde mit einem Netzwerkanalysator (Hewlett Packard HP8720D) gemessen. Hierzu wurde die Tunnelspitze einmal ohne Probenkontakt (wenige nm von der Probe entfernt; gestrichelte Kurven) und einmal im Punktkontakt (Widerstand ≈ 20 k Ω ; durchgezogene Kurven) mit einer goldbeschichteten Probe gemessen und beide Seiten des Kontaktes mit den Ports des Netzwerkanalysators verbunden. Die Übertragungseigenschaften des Mikroskopes ändern sich nur wenig durch das Herstellen des Punktkontaktes. Alle Messungen wurden in dem breiten Übertragungsmaximum um 600 MHz durchgeführt (grauer Kreis). Vergleiche die Übertragungseigenschaften mit dem HF-STM in Abbildung 3.8 (S. 40).

3.2 Das HF-STM

Um die Mängel, die beim Zeiss-STM auftraten zu überwinden, wurde im Verlaufe dieser Arbeit ein eigenes Hochfrequenztunnelmikroskop (HF-STM) gebaut, das einige konstruktive Vorteile gegenüber dem kommerziellen Zeiss-STM aufweist. Gleichwohl wurde abermals auf die bewährte Konstruktion des STM-Kopfes als Beetle-STM zurückgegriffen (siehe Abbildung 3.5). Der Kopf wurde auf einer verbesserten Schwingungsisolierung montiert; die Zuleitungskabel sind an verschiedenen Stellen fest an die Messingteile der Schwingungsisolierung gepresst, so daß durch sie keine Schwingungen zum STM-Kopf transportiert werden. Der HF-Signalpfad erfuhr eine wesentliche Verbesserung durch die Konstruktion des Spitzenhalters als Teil eines HF-Koaxialkabels, wodurch ein echtes HF-STM entsteht. Das Mikroskop wird wie das Zeiss-Mikroskop an Luft unter Normalbedingungen betrieben. Zum Zwecke einer guten akustischen Isolation wird es wiederum in einem filzausgeschlagenen Aluminiumbehälter platziert, der seinerseits auf einem pneumatischen Schwingungsisolierungstisch steht⁴.

⁴Fa. Microplan; Resonanzfrequenz $f_{Tisch} \approx 2$ Hz

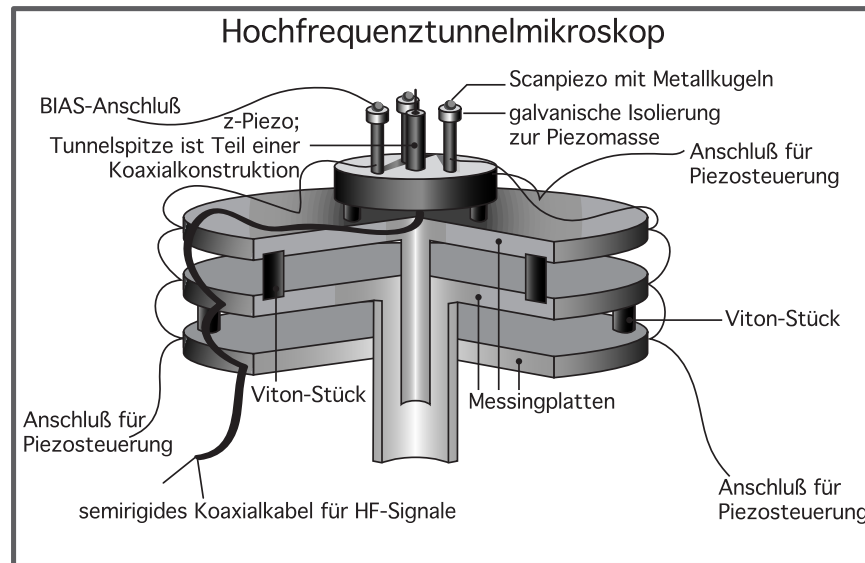


Abbildung 3.5: **Grundkonstruktion des HF-STM** Es wurde die Form eines Beetle-STM Kopfes gewählt. Die Schwingungsisolation wurde durch einen Messing-Viton-Plattenstapel verbessert, von dem hier nur die oberen drei Messingplatten skizziert sind. Der Hochfrequenzpfad reicht bis in den z -Piezo hinein, um die HF-Signale möglichst verlustlos in den Tunnelübergang einstrahlen zu können.

Rauschverhalten Durch Verwendung einer Metall-Viton-Plattenstapel Schwingungsisolation (siehe Abbildung 3.5) konnte das akustische Rauschen des STM um etwa eine Größenordnung gesenkt werden. Hierbei handelt es sich um 5 massive Messingplatten, die übereinander gestapelt angeordnet und durch Hartgummistücken (Viton) voneinander getrennt sind. Zentral haben die Platten ineinandersteckbare Rohransätze, um den Schwerpunkt der Konstruktion weiter nach unten zu verlagern und sie gleichzeitig noch schwerer zu machen. Jeweils drei Vitonstückchen stützen die darüberliegende Platte; ihre Anordnung ist mit jeder Etage um 60° gegen die benachbarten Etagen gedreht. Alle Zuleitungen werden an den einzelnen Etagen durch Schrauben fest fixiert, damit sie keine Schwingungen übertragen. Das Restrauschen wird hauptsächlich durch elektrisches Rauschen verursacht (siehe Abbildung 3.6); besonders das 50Hz-Netzbrummen und dessen Harmonische machen sich im Rauschspektrum bemerkbar. Trotzdem ist der erreichte Rauschpegel nun niedrig genug, um auch die (111)-Oberfläche einer Goldschicht mit atomarer Auflösung abzubilden.

Der Anschluß des HF-Pfades verursacht immer zusätzliches Rauschen im Vergleich zum normalen Gleichstromtunnelbetrieb, wodurch der Rauschpegel um den Faktor 2-5 angehoben wird. Dies ist vorrangig auf Streukapazitäten durch die beteiligten passiven Bauelemente wie Koaxialkabel, Filter, insbesondere aber auf das BIAS-Netzwerk (siehe Abschnitt 3.2.3) zurückzuführen. Prinzipiell ist beim Aufbau eines STM stets darauf zu achten, daß keine Masseschleifen entstehen, die Störsignale wie eine Antenne einfangen könnten. Diese Notwendigkeit potenziert sich,

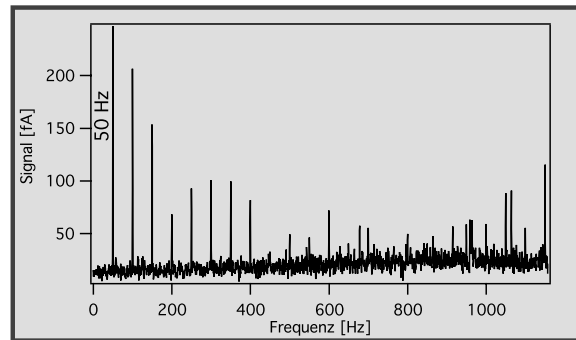


Abbildung 3.6: **Rauschspektrum des HF-STM** Obenstehend ist das Rauschspektrum des HF-STM mit angeschlossenem HF-Pfad und bei einer Verstärkung von 10^8V/A zu sehen. Die Peaks bei 50 Hz und Vielfachen hiervon kommen durch das Netzbrummen zustande. Der leichte Anstieg des Gesamt-rauschpegels zu hohen Frequenzen liegt an der kapazitiven Belastung des Verstärkereinganges durch den HF-Pfad. Insgesamt liegt der mittlere Rauschpegel des HF-Mikroskopes etwa ein bis zwei Größenordnungen unter der des Zeiss-Mikroskopes.

wenn man einen Hochfrequenzpfad einführt. Hier ist es wichtig, daß die Masse der HF-Leitungen, sowie die des Gleichstrompfades und die der Zustellpiezos galvanisch voneinander getrennt bleiben. Anfänglichen Schwierigkeiten durch Masseschleifen konnte durch strenge Beachtung dieser Regel begegnet werden; weiter ist es förderlich, die Massen zusammengehöriger Pfade durch starke Kupferlitze zu verbinden, so daß keine Potentialunterschiede in den Bestandteilen des Pfades auftreten. Auf diese Weise konnte das defizile Problem der Masseschleifen gelöst werden.

3.2.1 Der HF-STM-Kopf

Die eigentliche Innovation des neu konstruierten STM gegenüber dem Zeiss-STM liegt in der Konstruktion des Spitzenhalters, die es ermöglicht, beliebige Frequenzen (innerhalb der Möglichkeiten unserer Hochfrequenzgeneratoren) weitgehend verlustfrei in den Tunnelübergang einzustrahlen. Dieses wird ermöglicht, indem der Spitzenhalter, der seinerseits im z -Piezo⁵ befindlich ist, Teil einer Koaxialkabelkonstruktion ist. Abbildung 3.7 zeigt, wie diese Idee praktisch umgesetzt wurde.

Die Grundidee der Konstruktion besteht in der Verwendung eines Koaxialkabels⁶, dessen Innenleiter gleichzeitig der Spitzenhalter ist. Obwohl man geneigt ist, den Außenleiter solch einer Konstruktion so nahe wie möglich an den Tunnelübergang heranzuführen, muß man beachten, daß die Tunnelspitze immer noch handhabbar, d.h. auswechselbar bleiben muß. Aus diesem Grund läßt das HF-STM etwa 2 mm nackte Spitze stehen. Diese Spitze, die im Grunde ein Stück spitzer

⁵Piezoröhrchen: Staveley Sensors, Inc.; Kundenanfertigung: Durchmesser: 5 mm; Länge: 20 mm; nach außen gezogene Innenelektrode, umlaufende Gegenelektrode. Alle Elektroden wurden vergoldet.

⁶Semirigid Kabel der Fa. Micro-Coax, Typ UT70-LL

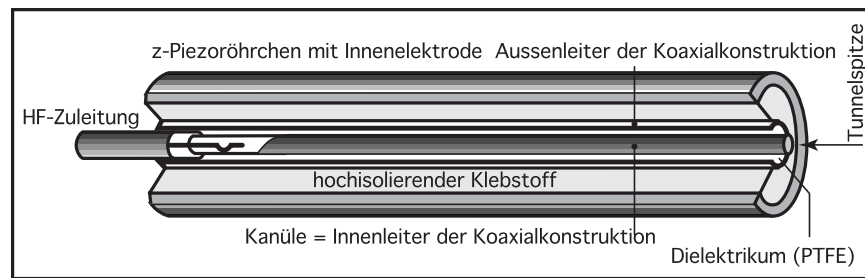


Abbildung 3.7: **z-Piezo des HF-STM** Das Innere des Piezos birgt eine Koaxialkonstruktion (siehe Text): Das von links kommende semirigide HF-Kabel passt genau in die Koaxialkonstruktion. Deren Trick besteht in der Verwendung einer Kanüle als Innenleiter: Diese ist bei idealem Aussendurchmesser (Wellenwiderstand 50Ω) innen hohl und kann somit an ihrem vorderen Ende die Tunnelspitze aufnehmen. Die Probe befindet sich jetzt nur noch etwa 2 mm vom Ende des Koaxialmantels entfernt.

Draht ist, steckt im Spitzenhalter. Der Spitzenhalter ist eine Kanüle (VA-Stahl; Fa. Goodfellow) von genau dem selben Außendurchmesser wie der ursprüngliche Innenleiter des Koaxialkabels und kann deshalb gegen diesen ausgetauscht werden, ohne den Wellenwiderstand des Kabels zu verändern. Der Anschluß an die HF-Zuleitung schließlich wird durch ein zweites Koaxialkabel bewerkstelligt, das einen massiven Kupferausenleiter besitzt, dessen Aussendurchmesser exakt in den Innendurchmesser des Piezo-Koaxialkabels passt⁷. Der Innenleiter dieses Kabels wird in der Kanüle festgeklemmt und mit leitfähigem Epoxydklebstoff fixiert. Die gesamte Koaxialkabelkonstruktion wurde mit einem Netzwerkanalysator auf ihre Transmissionseigenschaften überprüft (möglichst geringe Reflexion; keine Stehwellen) und schließlich mit Epoxydharz in den z-Piezo eingeklebt.

Im Gegensatz zum Zeiss-STM wird bei diesem HF-STM die Rasterbewegung durch eine Bewegung der Probe realisiert, indem die Scanpiezos⁸ den Probenhalter mittels geeigneter Rampensignale relativ zur feststehenden Spitze bewegen. Der z-Piezo führt bei dieser Konstruktion lediglich die z-Bewegungen der Tunnelspitze zum Konstanthalten des Tunnelstromes aus. Dadurch erfolgt die Rasterbewegung nun parallel zur Probenoberfläche. Weiter geht man auf diese Weise dem Problem aus dem Wege, welches sich durch das Einkleben der Koaxialkabelkonstruktion in den z-Piezo ergibt: Die dadurch entstehende undefinierte Änderung der elastischen Eigenschaften des z-Piezos kann sich nicht negativ auf die Rasterbewegung auswirken.

⁷Semirigides Kabel der Fa. Micro-Koax, Typ UT34

⁸Die Scanpiezos sind genau so aufgebaut, wie der wie z-Piezo (Spezialanfertigung von Staveley Sensors, Inc.), die umlaufende Aussenelektrode ist jedoch in 4 Segmente unterteilt.

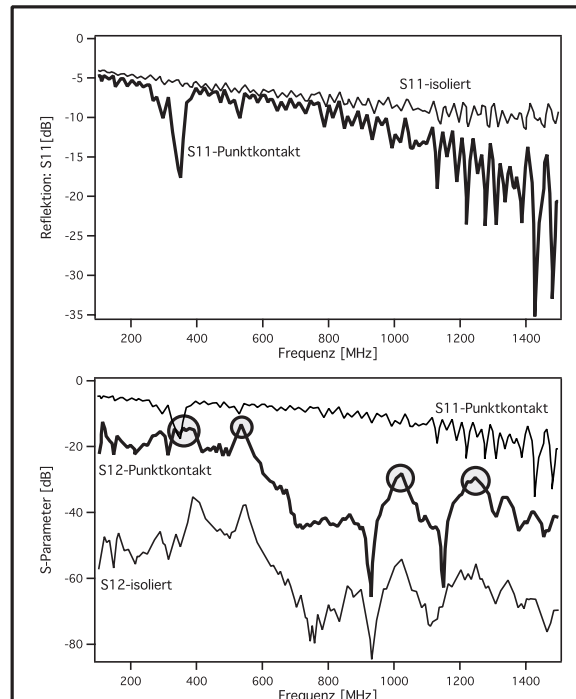


Abbildung 3.8: **HF-Transmission des HF-STM** Das Transmissions-/ Reflexionsverhalten des HF-STM wurde mit einem Netzwerkanalysator bestimmt. Der obere Graph stellt die Reflexion an der Spitzenseite (koaxial geführt) dar. Klar ersichtlich ist, daß im Punktkontakt neben einer allgemeinen Senkung der Reflexion einige neue Einbrüche an Stellen entstehen, an denen die Transmission besonders effektiv erfolgt. Diese Stellen sind im unteren Graph, der die Transmission zeigt, noch einmal durch die Kreise angedeutet worden. Obwohl die Transmission hier deutlich besser ist, als beim Zeiss-Mikroskop (durchschnittlich etwa 35dB), wird beim HF-STM normalerweise in Reflexionsanordnung gemessen, weil auf diese Weise alle Signale koaxial - d.h. verlustfreier - geführt werden können.

3.2.2 Die HF-STM-Elektronik

Zur Steuerung des HF-STM wurde eine Elektronik des Typs RHK-100 (Fa. RHK Technology, Inc.) modifiziert und eingesetzt. Dabei handelt es sich um ein universelles System zur Steuerung von Rastersondenmikroskopen, das an einen Computer gekoppelt die Datenakquisition übernehmen kann.

Die zeitlich variablen Signale, wie Rasterbewegungen, Abstandsregelung, Rampen für die Tunnelspektren und dergleichen sind in der RHK-Elektronik von den zeitlich konstanten Signalen (Offsetspannungen) getrennt geführt. Durch dieses Konstruktionsprinzip läßt sich eine höhere Genauigkeit der ausgegebenen Signale und ein größerer Dynamikbereich realisieren. Bei den zeitlich konstanten Signalen handelt es sich um drei Offsetspannungen, die von regelbaren Präzisionsspannungsquellen auf die Piezos in x -, y - oder z -Richtung gegeben werden. Mit der x - und y -Vorspannung läßt sich der Probenort, der untersucht werden soll, einstellen, ohne

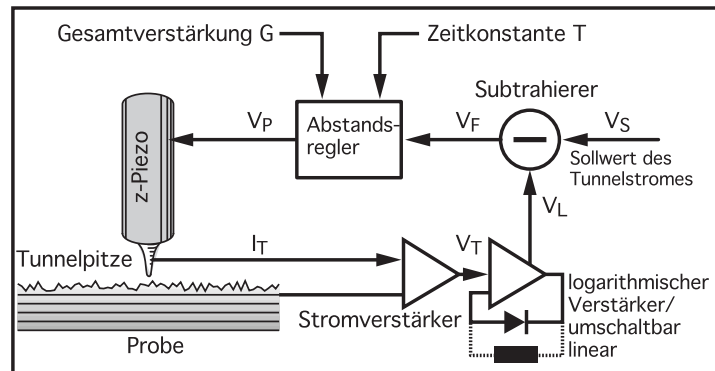


Abbildung 3.9: **Abstandsregelung des STM** Der Tunnelstrom wird mit dem Stromverstärker und dem logarithmischen Verstärker in eine Tunnelspannung umgewandelt und mit einer Referenzspannung verglichen, die den Sollwert des Tunnelstromes repräsentiert. Die Differenz beider Werte wird durch den Abstandsregler verstärkt und auf den z -Piezo gegeben.

auf die unpräzisere slip-stick-Grobsteuerung zurückzugreifen. Die z -Vorspannung garantiert, daß die Abstandsregelung mit der maximalen Dynamik arbeiten kann, weil sich damit der Nullpunkt der Regelschleife abgleichen läßt. Ein viertes zeitlich konstantes Signal ist die Tunnelvorspannung selbst; sie läßt sich in einem Bereich von ± 10 V einstellen, wobei der Bereich zwischen 0 und ± 1 V mit ≈ 2 mV aufgelöst wird. Zu diesen zeitlich konstanten Vorspannungen werden die jeweiligen zeitlich variablen Signale addiert und an die entsprechenden Ausgänge gelegt.

Abstandsregelung Die Abstandsregelung⁹ des STM ist durch analoge Schaltungstechnik realisiert und funktioniert nach dem Schema, das in Abbildung 3.9 dargestellt ist und bereits im Abschnitt 2.1.1 kurz erläutert wurde.

Abbildung 3.9 zeigt die Abstandsregelung des HF-STM schematisch für den normalen “constant current”-Tunnelbetrieb. Wie der DC-Tunnelstrom können jedoch auch andere Signale, beispielsweise solche, die mit einem Lock-In Verstärker detektiert werden, an den Subtrahierer geführt werden. Hierbei liegt jedoch kein prinzipieller Unterschied in der Funktionsweise der Regelschleife vor, so daß Abbildung 3.9 zur ihrer allgemeinen Erläuterung herangezogen werden kann: Zunächst wird der Tunnelstrom I_T durch einen Strom/Spannungswandler in die Spannung V_T umgesetzt, aus der dann durch einen logarithmischen Verstärker die lineare Regelgröße V_L gewonnen wird. Der logarithmische Verstärker “vermittelt” zwischen der exponentiellen Abstandsabhängigkeit des Tunnelstromes und der linearen Spannungsabhängigkeit der Längenausdehnung des z -Piezos. Sollte das Regelsignal keine exponentielle Abstandsabhängigkeit aufweisen, so läßt sich bei der RHK Elektronik der logarithmische Verstärker auch umgehen; somit können auch andere Signale, die im Tunnelübergang entstehen, durch die Regelschleife konstant gehalten werden.

⁹Regelschleife = engl. feedback loop

Nun wird durch Vergleich mit dem Sollwert V_S das Fehlersignal V_F ermittelt, welches letztendlich durch die Abstandsregelung verstärkt für die z -Piezobewegungen linearisiert wird (V_P). Die Linearisierung des z -Piezos berücksichtigt dessen nicht ideales Längenausdehnungs-Spannungs-Verhalten¹⁰, läßt sich aber bei der RHK-Elektronik nicht ohne weiteres den eigenen Bedürfnissen anpassen.

Da eine Regelschleife prinzipiell nicht instantan reagiert (beispielsweise hat der Piezoaktuator eine mechanische Trägheit), kann es instabile Regelpunkte geben, an denen die Abstandsregelung zu schwingen beginnt. Für den "constant current"-Modus ist es wünschenswert die Gesamtverstärkung G der Regelschleife zu maximieren, ohne sie jedoch in Schwingung zu versetzen. Zu diesem Zwecke besitzt die Abstandsregelung ein verstellbares RC -Netzwerk, welches das Fehlersignal durch Integration glättet; die Zeitkonstante T dieses Integrators ist einstellbar. Bei der RHK-Elektronik lassen sich G und T in weiten Grenzen anpassen, so daß hier eine stufenlose Überblendung zwischen einem Betrieb mit konstantem Abstand ($G=\max$; $T=\min$) bzw. konstantem Strom ($G=\min$; $T=\max$) möglich ist.

Grobannäherung und Rasterbewegung Die Grobannäherung entspricht weitgehend dem im Abschnitt 3.1 besprochenen Prinzipes des Beetle-STM. Die Rampen werden jedoch nicht mehr durch analoge Funktionsgeneratoren erzeugt, sondern digital vom Steuercomputer berechnet und durch eine 12bit D/A Wandlerkarte auf ± 5 V Maximalhub skaliert ausgegeben. Der Vorteil dieser Methode besteht in einer weitgehenden Freiheit bei der Gestaltung dieser Rampensignale, die nun fast jedem denkbaren Piezosystem entsprechend angepasst werden können. Ohne diese Möglichkeit hätte der selbstkonstruierte HF-STM-Kopf wahrscheinlich nicht funktioniert; hier haben sich parabolisch abgerundete Sägezahnsignale mit einer Wiederholfrequenz von 200Hz als optimal herausgestellt. Die computergenerierten Rampensignale werden durch die Steuerelektronik verstärkt und von der Masseleitung des Computers getrennt gegen eine neue "Piezomasse" ausgegeben. Letzteres ist notwendig, weil die Computermasse gegen das STM-System nicht definiert ist, so daß es andernfalls zu Masseschleifen kommen könnte. Die spezielle Konstruktion des Beetle-STM Kopfes verlangt noch eine Aufbereitung der Grobannäherungssignale, damit sie im richtigen Verhältnis auf die drei Viersegment-Piezos gegeben werden, um die Piezos tangential auszulenken. Dieses Verhältnis beträgt, wie sich leicht ausrechnen läßt 1:0 bzw. $1/2:\sqrt{3}/2$ für die x - und y -Anschlüsse der Piezos und wird durch ein Widerstandsnetzwerk realisiert. Die Amplitude der einzelnen Schritte der Grobannäherung beträgt etwa ein Drittel des Maximalhubes des z -Piezos, so daß während der Annäherung die Tunnelspitze nicht zerstört wird. Vielmehr wird der z -Piezo bei jedem Schritt maximal zurückgezogen, der Schritt getätigt und dann durch Herausfahren des z -Piezos ein Tunnelsignal gesucht. Tritt dies bis zu einem gewissen Punkt der Streckung des z -Piezos nicht ein, so wird er wieder zurückgezogen und die Probe um einen weiteren Grobschritt angenähert. Dieser Algorithmus wird so lange durchlaufen, bis ein Tunnelsignal gefunden wird.

¹⁰Beispielsweise durch Hysterese oder Drift hervorgerufen.

Die Rasterbewegung wird durch die selben Piezos bewerkstelligt, wie die Grobannäherung. Die Rampen (siehe Abbildung 3.3) werden ebenfalls digital vom Steuercomputer erzeugt und über die selbe Wandlerkarte zur Steuerelektronik geschickt. Dort werden sie ebenfalls verstärkt und gegen eine neue, definierte "Piezomasse" ausgegeben. Die Rasterbewegung erfolgt nun wie bereits beschrieben (siehe Abschnitt 3.2.1) durch Bewegung des Probenhalters relativ zur feststehenden Spitze.

Computersteuerung und Datenaufnahme Der Steuercomputer ist beim HF-STM ein integraler Bestandteil des experimentellen Aufbaus; während er beim Zeiss-STM lediglich der Datenaufnahme und -verarbeitung diene, übernimmt er nun darüber hinaus die Aufgabe eines digitalen Funktionsgenerators für die Steuerspannungen der Grobannäherung und der Rasterbewegung (siehe oben). Neben diesem Rasterzeilen/Spaltengenerator besitzt der Steuercomputer auch einen zweiten digitalen Funktionsgenerator, der der Erzeugung weiterer Signale, beispielsweise für die Spannungsrampen von Tunnelspektren oder z -Spektren dient. Weiterhin erzeugt er TTL-Steuersignale für die Aktivierung verschiedener Funktionen der STM-Elektronik, wie des Sample&Hold-Verstärkers für die Tunnelspektroskopie, des zeitweiligen Rückziehens der Tunnelspitze durch maximale Kontraktion des z -Piezos (manchmal zum Schutz der Spitze benötigt) und dergleichen mehr.

Das Bildaufnahmesystem besitzt bis zu 4 parallele Datenkanäle, die in jeder Kombination als Bildsignale aufgenommen und gespeichert werden können. Im einzelnen sind dies der "Topographie-Kanal", der das z -Regelsignal aufzeichnet, und somit die topographischen Bilder im "constant current"-Modus liefert. Weiter gibt es den Stromkanal, der die Tunnelstrombilder akquiriert, die sich im "constant height"-Modus ergeben. Zusätzlich zu diesen Standardkanälen hat man noch zwei weitere, beliebig belegbare Kanäle, deren Wert synchron zur Scangeschwindigkeit (multipliziert mit der Anzahl der Pixel pro Zeile) abgefragt wird. Der A/D Wandler aller Kanäle löst einen Bereich von maximal 10 V durch 12 bit auf, das entspricht einer Auflösung von ≈ 2.4 mV/bit. Damit auch in der Praxis alle Bits verwendet werden können, muß man sich darum bemühen, daß das aufzuzeichnende Signal möglichst den gesamten 10 V Bereich ausnutzt. Während man dieses im Falle eigener Signale durch entsprechende Signalaufbereitung selbst garantieren muß, bietet die RHK-Elektronik für das Topographiesignal einen eigenen Verstärker, der das Fehlersignal um einen konstanten Faktor verstärkt¹¹ und an den Topographie-Datenkanal ausgibt.

Tunnelspektren und z -Spektren Die RHK-Elektronik enthält einen eigenen Sample&Hold Verstärker, der genutzt wird, um Tunnelspektren zu akquirieren. TTL-Signale des Steuercomputers unterbrechen hierzu die Abstandsregelschleife und aktivieren gleichzeitig die Sample&Hold Schaltung. Deren zeitlich konstanter Wert ersetzt nun für die Zeit der Datenakquisition das Signal der Regelschleife, d.h. die Tunnelspitze wird für diese Zeit an dem Ort festgehalten, an dem sie sich beim

¹¹Der Faktor ist in Schritten von Zweierpotenzen von 1-256 einstellbar.

Start des Spektrums befand¹². Der Steuercomputer generiert nun eine relativ frei konfigurierbare Spannungsrampe, die in der RHK-Elektronik durch einen gepufferten Eingang (“Bias-Modulation”) direkt in das Kabel für die Tunnelvorspannung gespeist wird. Gleichzeitig wird der Tunnelstrom über den Strom-Datenkanal aufgezeichnet. Dabei läßt sich festlegen, wie oft der zu einer Spannung gehörige Tunnelstrom gemessen werden und wie lange eine Messung dauern soll; dadurch lassen sich die häufig stark rauschenden Tunnelspektren etwas glätten¹³. Von ein und demselben Ort können beliebig viele Spektren aufgenommen werden, wobei eine wählbare Totzeit, in der die Abstandsregelung wieder aktiv ist, möglichst gleiche Ausgangsbedingungen für jedes Spektrum schafft. Durch die hohe Dynamik des Signals konnten reproduzierbare Tunnelspektren nur im Spannungsbereich ± 3.0 V erzeugt werden. Selbst in diesem Fall war eine Mittelung über 20-40 Tunnelspektren unerlässlich, um repräsentative Daten zu erhalten.

Die z -Spektren werden analog zu den Tunnelspektren erzeugt; auf die Sample&Hold Schaltung kann jedoch verzichtet werden. Durch die Eichung des z -Piezos kann man den z -Hub relativ zum aktuellen Arbeitspunkt der Abstandsregelung sehr genau einstellen; der absolute Probenabstand kann jedoch naturgemäß nicht ohne Weiteres bestimmt werden. Um dennoch den Vergleich mit theoretischen Daten zu ermöglichen, wurde ein experimentell einfach verifizierbarer Punkt als “Nullabstand” festgelegt: Die Spitze wurde soweit angenähert, bis der Vorverstärker übersteuerte, was einem Absinken des Tunnelwiderstandes auf etwa $10^7 - 10^6 \Omega$ entspricht. Dieser Wert wurde als Beginn des Punktkontaktregimes definiert, in dem durch die starke mechanische Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe das normale Tunnelregime beendet wird. Diese Wechselwirkung bringt es jedoch auch mit sich, daß sich die Tunnelspitze bei der Aufnahme eines solchen z -Spektrums mitunter stark verändert; ihre elektronische Struktur wird - ebenso wie die des Substrates - einer nicht vorhersehbaren Änderung unterliegen. So kann die Spitze ihre Länge ändern, indem kleine Metallcluster von der Spitze auf dem Substrat übertragen werden oder *vice versa*. Wieder müssen viele Spektren aufgenommen werden, um repräsentative Datensätze zu erzeugen. Besonders das Onset-Verhalten des z -Spektrums und das Verhalten in den letzten 0.2 nm vor dem Punktkontakt bedürfen einer verlässlichen Statistik (100-1000 Spektren), um Aussagen über die Abstandsabhängigkeit eines Signales zu treffen.

3.2.3 Der Signalpfad des HF-STM

Der Signalpfad des HF-STM betrifft alle Bestandteile des experimentellen Aufbaus, welche die HF-Signale erzeugen, transformieren, detektieren und aufbereiten. Dabei besteht die Grundidee des Mikroskopes darin, hochfrequente Signale ($10^8 - 10^9$ Hz)

¹²Eine eventuell auftretende langsame Drift kann nicht ausgeschlossen werden; indes kann ihr Einfluss durch möglichst kurze Akquisitionszeiten zurückgedrängt werden.

¹³Man kann jedoch nicht beliebig lange mitteln, weil der Tunnelabstand bei angehaltener Regelschleife nicht driftfrei ist.

zunächst in den Tunnelübergang zu leiten, wo neue, vorher nicht vorhandene Signale generiert werden, die hernach detektiert und ausgewertet werden. Dabei tritt die technische Schwierigkeit auf, daß gleichzeitig mit den sehr kleinen Meßsignalen die um viele Größenordnungen stärkeren Eingangssignale vorliegen. Um dennoch eine wirkungsvolle Trennung dieser Signale vornehmen zu können wurden sie durch einen einfachen Handgriff in weit auseinanderliegende Frequenzbereiche gelegt: Wie bereits im Abschnitt 2.4 erläutert, wirkt das nichtlineare Tunnelspektrum wie ein Mischer für hochfrequente Signale, an dem sich bei der Einstrahlung zweier Frequenzen unter anderem deren Differenzfrequenz erzeugen läßt. Strahlt man also zwei hochfrequente Signale ein, die nur leicht gegeneinander verstimmt sind, so wird im Tunnelübergang auch ein niederfrequentes Signal bei der Differenzfrequenz erzeugt, wodurch die Frequenzen von erzeugtem und erzeugendem Signal um viele Größenordnungen auseinander liegen können.

Neben der Trennung von Meßsignal und Ausgangssignal in der Frequenzdomäne birgt diese Vorgehensweise noch weitere technische Vorteile: Das tieffrequente Mischsignal läßt sich wesentlich leichter verstärken, als ein hochfrequentes Signal. Gute NF-Vorverstärker¹⁴ können bei einer Bandbreite von ≈ 50 kHz 90 dB und mehr verstärken, so daß auch sehr kleine Signale in diesem Bereich detektiert werden können¹⁵. Weiterhin kann man im Anschluß an die Verstärkung einen gewöhnlichen Lock-In Verstärker benutzen, um die momentane Amplitude und die Phasenlage des Mischsignals zu extrahieren. Im Falle hochfrequenter Signale wäre dieses nicht möglich, weil die derzeit kommerziell erhältlichen "Hochfrequenz"-Lock-In Verstärker lediglich Signale bis zu einer Maximalfrequenz von wenigen Megahertz verarbeiten.

Mit diesen Überlegungen ergeben sich in natürlicher Weise zwei mögliche Realisierungen des HF-Signalfades, die in den Abbildungen 3.10 und 3.11 dargestellt sind. Der grundsätzliche Unterschied zwischen beiden Anordnungen besteht in der Lage der Anschlüsse für Eingangs- und Ausgangssignale: Liegen die Anschlüsse an den gegenüberliegenden Seiten des Tunnelüberganges, so ergibt sich ein Aufbau, der in Analogie zu optischen Anordnungen Transmissionsaufbau genannt wird (Abbildung 3.10). Dieser Aufbau wurde als erste der beiden Möglichkeiten mit dem Zeiss-STM realisiert, da er technisch etwas unkomplizierter ist, als sein Pendant, der Reflexionsaufbau (Abbildung 3.11). Er hat jedoch den Nachteil, daß die Probe leitend sein muß, weil die Signale durch sie hindurch transportiert werden müssen. Um unsere Untersuchungen auf nichtleitende Proben ausdehnen zu können, wurde später mit unserem HF-STM der Reflexionsaufbau realisiert, der in der Folge ausschließlich verwendet wurde.

Bereitstellung der HF-Signale Die hochfrequenten Signale ω_1 und $\omega_2 = \omega_1 + \Delta\omega$ werden durch zwei schmalbandige Hochfrequenzgeneratoren der Fa. Rho-

¹⁴NF: Niederfrequenz; Frequenzbereich von DC bis ≈ 1 MHz.

¹⁵Im Gegensatz hierzu erbringen selbst schmalbandige Hochfrequenzverstärker lediglich Verstärkungen, die typischerweise 30-45 dB betragen.

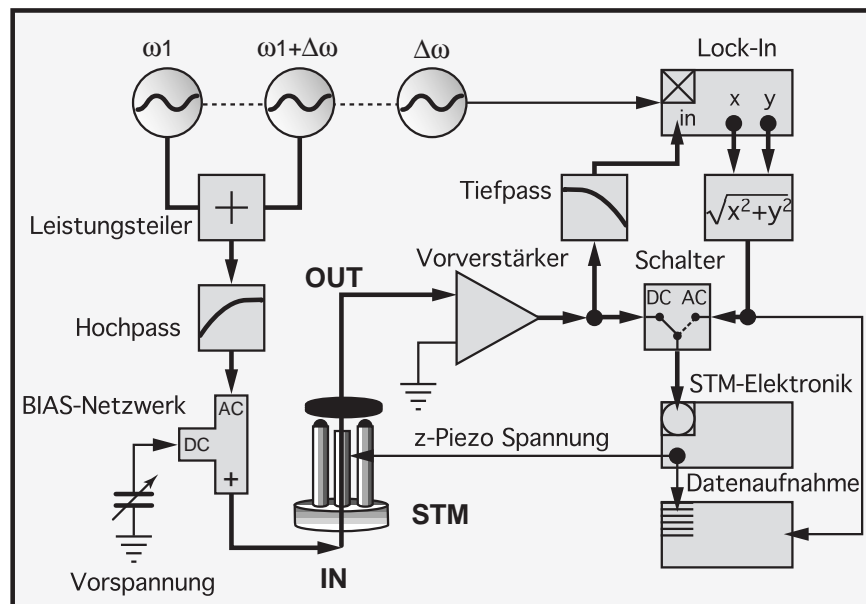


Abbildung 3.10: **Transmissionsaufbau** Zwei HF-Signale ω und $\omega + \Delta\omega$ werden addiert und im STM am Tunnelübergang gemischt. Das Differenzsignal wird verstärkt und seine Momentanamplitude mit einem Lock-In Verstärker ermittelt. Der Schalter ermöglicht es, entweder dieses Lock-In Signal, oder den normalen Gleichstromanteil des verstärkten Signales als Eingangsgröße für die Abstandsregelschleife zu verwenden (“AC- oder DC-feedback”).

de&Schwarz¹⁶ erzeugt. Diese Signale werden in einem Leistungsteiler (Hewlett Packard 11612A; DC-18 GHz) addiert und die resultierende Schwebung durch einen Hochpass (Mini Circuits NHP 900) geleitet, der tieffrequente Signalanteile eliminiert. Letzteres ist nötig, weil an den Ausgängen der Generatoren trotz des Leistungsteilers das Signal des jeweils anderen Generators anliegt, wodurch (insbesondere bei hohen Ausgangsleistungen) schon an dieser Stelle jene Mischsignale erzeugt werden können, die eigentlich erst im Tunnelübergang entstehen sollen. Durch ein Bias-Netzwerk (Hewlett Packard 11612A OPT001; 400 MHz-18 GHz¹⁷) kann nun die Tunnelvorspannung auf die HF-Schwebung addiert werden.

Im Falle des Reflexionsaufbaus gestaltet sich die Einspeisung der Hochfrequenz etwas anders. Das Bias-Netzwerk arbeitet hier wie ein Richtkoppler: Durch den Hochfrequenzeingang wird die Schwebung direkt in den Tunneleingang eingestrahlt, wo das Mischsignal erzeugt wird, welches das Bias-Netzwerk durch den NF-Pfad verlässt, der für die hochfrequenten Eingangssignale weitgehend undurchlässig ist. Die Richtkopplerwirkung ergibt sich mithin als Folge der Frequenzselektion in den verschiedenen Signalpfaden des Bias-Netzwerkes. Eine eventuelle Tunnelvorspan-

¹⁶Typ SMT02; Bandbreite des Signals: 0.1 Hz; Grundrauschen: -140 dBc; Unterdrückung von Harmonischen: -30 dBc

¹⁷Anstelle des kommerziellen Bias-Netzwerkes wurde in den ersten Experimenten ein selbst gebauter einfacher RC-Schaltkreis verwendet, der jedoch etwas stärkeres Rauschen verursachte.

nung läßt sich separat auf die Probe geben; auch bei Verzicht auf die Vorspannung wird die Probe im allgemeinen an ihrer Rückseite mit der DC-Masse verbunden, damit die Potentiale des Aufbaus festgelegt sind.

Um später das Mischsignal phasenempfindlich detektieren zu können, sind die beiden Hochfrequenzgeneratoren phasenstarr miteinander gekoppelt¹⁸; ebenfalls im Synchronisationsverbund findet sich ein dritter Generator (Stanford Research, DS 345), der das Referenzsignal $\Delta\omega$ für den Lock-In Verstärker erzeugt (siehe Abb. 3.10 bzw. 3.11).

Detektion der HF-Signale Der Ausgang des HF-STM wird im Transmissionsbetrieb direkt mit dem Eingang des Vorverstärkers (Keithley 428¹⁹) verbunden, wo das Mischsignal zusammen mit dem DC-Tunnelsignal um etwa 80dB verstärkt wird. Beim Reflexionsaufbau kommt das Signal aus dem Bias-Netzwerk, wodurch eine erhebliche kapazitive Belastung des Verstärkereinganges entsteht. Insbesondere das hochfrequente Rauschen wird durch hohe Eingangskapazitäten stark erhöht, so daß einfachere Vorverstärker, wie beispielsweise der mitgelieferte Verstärker des Zeiss-STM, das Mischsignal im Reflexionsaufbau nicht mehr zufriedenstellend verstärken können. Überdies wird auch der normale Tunnelbetrieb durch das erhöhte Rauschen negativ beeinflusst.

Bezüglich des Rauschens hat sich auch das Verbindungskabel vom STM zum Vorverstärker als pegelbestimmender Bestandteil der Signalkette erwiesen: Um die Wechselstromsignale verlustfrei und vor elektromagnetischen Einstreuungen geschützt transportieren zu können, wurde es als Koaxialkabel ausgeführt, was schon eine gewisse Streukapazität am Verstärkereingang darstellt²⁰. Störender als die Streukapazität des Koaxialkabels hat sich jedoch dessen mikrophonische Empfindlichkeit erwiesen: Akustisches Rauschen im Labor wird nach dem Prinzip eines Kondensatormikrophons über die Kapazität des Kabels in Stromrauschen umgewandelt, das unter Umständen die Amplitude des Meßsignales erreichen kann. Wir haben daher ein rauscharmes Spezialkabel eingesetzt²¹, das durch eine halbleitende Beschichtung des Dielektrikums die Mikrophonieströme im Kabelinnenleiter verhindert, weil diese nun zum größten Teil in der Beschichtung fließen, wo sie nicht mehr stören.

Das verstärkte Signal wird durch ein passives Filter (Tiefpass: Mini Circuits BLP 300) geleitet, um es von restlichen Übersprechanteilen des Ausgangssignales zu befreien. Dieses gefilterte Signal wird mit einem Lock-In Verstärker detektiert (Palo Alto Research, Modell 200), der das Signal phasensensitiv erfasst (relativ zur Phase des Referenzoszillators) und an den Eingängen $x = A \cos \phi$ und $y = A \sin \phi$ ausgibt,

¹⁸10MHz Synchronisationssignal; Phasenrauschen $\approx 10^{-3}$ rad

¹⁹Grundrauschen bei 10^8 V/A: <60 fA/ $\sqrt{\text{Hz}}$

²⁰Typische Kapazität des Kabels: 0.1 nF/m. Die Eingangskapazität des Vorverstärkers wird jedoch eher durch die Kapazitäten des Bias-Netzwerkes bestimmt.

²¹Fa. Suhner, Typ K02252HK

wobei A die Amplitude und ϕ die Phase des detektierten Signales ist²². Nun schließt sich eine selbst gebaute Vektoranalysatorschaltung an, die im Wesentlichen um den analogen Schaltkreis AD 633 aufgebaut ist, mit dem sich analoge Rechenoperationen, wie Multiplikation und Radizieren, ausführen lassen.

Der Vektoranalysator bildet aus dem x - und y -Signal die Momentanamplitude des Mischsignals zu $\sqrt{x^2 + y^2}$, wodurch das HF-Tunnelsignal von der Phasenlage unabhängig wird. Dieses ist insbesondere beim Grobannähern der Tunnelspitze unter AC-feedback (Mischsignal als Eingangssignal der Abstandsregelschleife) wichtig. Sobald das Tunneln - und damit das Mischsignal - einsetzt, benötigt der Lock-In einige Schwingungszyklen, um die Phase des detektierten Signals festzustellen, wodurch auch die phasenabhängigen Ausgangssignale starke Sprünge vollführen. Erst wenn man die Phase mit dem Vektoranalysator eliminiert, erhält man ein Signal, das stabil genug ist, um mit ihm auch die Grobannäherung durchzuführen. Andernfalls kommt es bei dem Versuch der Grobannäherung häufig zur Zerstörung der Tunnelspitze.

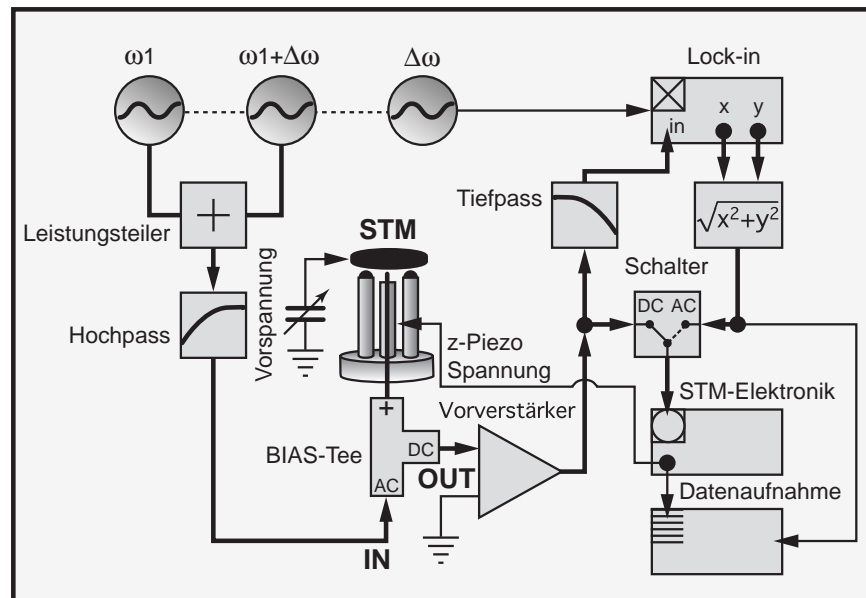


Abbildung 3.11: **Reflexionsaufbau** Im Gegensatz zum Transmissionsaufbau befinden sich Signalein- und -ausgang auf der selben Seite des STM (Tunnelspitze). Das Bias-Netzwerk dient hier der Trennung von hochfrequenten (IN) und niederfrequenten (OUT) Signalen. Dieser Aufbau ist prinzipiell für die Untersuchung nichtleitender Substrate geeignet, weil keine Ladungsträger durch die Probe transportiert werden müssen.

DC- und AC-feedback Der experimentelle Aufbau beinhaltet einen Schalter, mit dem man zwischen den verschiedenen Regelsignalen auswählen kann (Abb. 3.10

²²Die Lock-In Ausgänge A und ϕ daselbst sind zu langsam für den normalen STM-Betrieb, weswegen auf die schnelleren x - und y -Ausgänge ausgewichen werden musste.

und 3.11). Mit ihm entscheidet man, ob das Ausgangssignal des Vorverstärkers als Eingangssignal der Regelschleife verwendet wird, oder das Signal aus Lock-In und Vektoranalysator.

Für den Fall, daß das Ausgangssignal des Vorverstärkers als Regelgröße verwendet wird, spricht man vom DC-feedback. Bei ausgeschalteten Hochfrequenzgeneratoren entspricht dies dem normalen “constant current”-Modus; schaltet man die Generatoren zu, so ergeben sich im Wesentlichen zwei zusätzliche Signale: Das Differenzfrequenzsignal, dessen Frequenz jedoch so gewählt wird, daß sie oberhalb der Reaktionsfrequenz der Regelschleife liegt, wodurch das normale Tunneln ungestört bleibt. Diese Abschneidefrequenz wurde durch einfache z -Modulationsexperimente zu ≈ 6 kHz bestimmt²³. Die Differenzfrequenz, die typischerweise zu ≈ 15 kHz gewählt wurde, liegt somit überhalb der Abschneidefrequenz der Regelschleife und andererseits innerhalb der Bandbreite des Vorverstärkers (≈ 50 kHz), die die obere Grenze für die Frequenz des Mischsignals darstellt. Das zweite Signal, welches durch das Zuschalten der HF-Generatoren entsteht, ist ein Gleichrichtungsstrom, der ebenfalls durch den Mischvorgang am Tunnelübergang entsteht (siehe Abschnitt 2.4). Im DC-feedback mit eingeschalteten HF-Generatoren wird folglich die Summe von normalem DC-Tunnelstrom und gleichgerichtetem Mischsignal konstant gehalten; das Differenzfrequenzsignal beeinflusst die STM-Steuerung in diesem Modus nicht.

Beim AC-feedback ist die Amplitude des Differenzfrequenzsignals die konstant zu haltende Regelgröße. Die physikalische Bedeutung der auf diese Weise entstandenen Bilder wird im Kapitel 4.2.1 besprochen. Technisch wichtig ist, daß man in diesem Modus zu etwas kleineren Scangeschwindigkeiten übergehen muß, denn der Lock-In Verstärker kann auf schnelle Änderungen des Mischsignals (> 1 kHz) nicht reagieren, weil seine Integrationszeit für ein stabiles Regelsignal hoch genug gewählt werden muß. Der Schalter selbst, der zur Wahl des Feedback-Modus’ benutzt wird, ist ein prellfreies Relais zur Umschaltung von Hochfrequenzsignalen (Hewlett Packard 11713A).

3.3 Das HF-SCM

Das Hochfrequenzrasterkapazitätsmikroskop ist vom experimentellen Standpunkt eine Modifikation des Rasterkraftmikroskopes, welches in diesem Falle ein kommerzielles Gerät der Firma Park Scientific Instruments ist²⁴. Die hauptsächliche Abwandlung besteht in der Verwendung einer elektrisch leitenden Spitze, welche mit dem Si-Substrat und dessen natürlicher Oxid-Schicht einen MOS-Kondensator bildet (siehe Abschnitt 2.5). Es erwiesen sich die Co-bedampften Spitzen, die kommerziell für den MFM-Betrieb²⁵ erhältlich sind (Fa. ThermoMicroscopes; MFM-Ultralever,

²³Ihr genauer Wert hängt natürlich von den gewählten Werten für die Zeitkonstante und Gesamtverstärkung der Regelschleife ab.

²⁴Modell “M5”; die Fa. Park wurde nach einer Fusion in “ThermoMicroscopes” umbenannt. [53]

²⁵*engl.*: magnetic force microscopy

$f_{reso} \approx 80$ kHz), als bestgeeignet für die Kapazitätsmikroskopie. Bei Spitzen, die mit hochdotiertem Silizium, bzw. dotiertem Diamant beschichtet waren, wurde ein wesentlich kleineres Mischsignal detektiert. Da die Spitze die Funktion eines beweglichen Gatekontaktes übernimmt, ist der Kontakt, den sie zur Oxidschicht der Probe hat, entscheidend für die detektierte Signalamplitude. Offenbar eignen sich hierzu weichere Metallbeschichtungen besser als härtere Beschichtungen, gleichwenn der Signalgewinn zu Lasten der Lebensdauer der Spitze geht (siehe Abschnitt 4.5).

Der experimentelle Aufbau des HF-SCM ist in Abbildung 3.12 wiedergegeben. Das AFM daselbst bleibt weitgehend unmodifiziert, es wird lediglich ein HF-Signalfad angeschlossen. Die Eingangsseite des Signalfades wird an die Probenseite über einen ohm'schen Rückkontakt geführt; dazu wird die Probenrückseite etwas angeritzt, um das natürliche Oxid zu durchbrechen. Die Probe wird mittels Leitsilber auf eine kleine Leiterplatte geklebt, auf der sich ein Streifenleiter zur verlustfreien Führung der HF-Signale befindet. Die HF-Signale werden mit den selben Hochfrequenzgeneratoren erzeugt, wie die für das HF-STM (Rhode&Schwarz SMT02); auch das dort beschriebene Bias-Netzwerk (Hewlett Packard 11612A OPT001) wurde zum Anlegen der Probenvorspannung verwendet. Vor dem Einspeisen der HF-Signale in den Versuchsaufbau, werden beide Signale durch einen Tiefpass (Mini Circuits NTP300) geleitet, um eventuell schon vorhandene Signale bei den Messfrequenzen ($3\omega_0, \omega_1 + \omega_2$) abzuschneiden, und in einem Leistungsteiler (Hewlett Packard 11612A) addiert.

Auf der Detektionsseite wurde ein sehr dünnes Koaxialkabel am Rasterkopf des Mikroskopes angelötet²⁶. Das Signal wird mit einem Breitbandhochfrequenzverstärker um 30 dB verstärkt (Advantest R14601; 9 kHz-1GHz). Da der Gatekontakt auf einem Isolator angebracht ist, ist die Masse dieses Signalfades nicht festgelegt; um die tatsächliche Probenvorspannung zu kennen, wird die Masse durch ein zweites Biasnetzwerk auf der Detektionsseite mit der eingangsseitigen Masse gleichgesetzt (siehe Abbildung 3.12). Nun wird durch einen Hochpass (Mini Circuits BHP 600) das Eingangssignal abgeschwächt, um die Erzeugung von Artefaktsignalen an der Eingangsstufe des Spektrumanalysators zu vermeiden. Die Amplitude des aufbereiteten Signales wird mit dem Spektrumanalysator (Advantest R3272, Messung bei einer festen Frequenz; Auflösungsbandbreite 1 kHz) bei $3\omega_0$ oder $\omega_1 + \omega_2$ detektiert und als Spannung zwischen 0 V und 10 V ausgegeben. Diese Spannung kann auf einem zusätzlichen Datenakquisitionskanal des AFM zusammen mit den topographischen Daten aufgezeichnet werden.

Die Messungen zur Abhängigkeit des Signales von der Probenspannung wurden auf dem (100)-Schnitt eines p -dotierten Si-Wafers ($c_B \simeq 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) durchgeführt, dessen thermisch gewachsenes Oxid (SiO_2) ≈ 5 nm dick ist. Zur Abbildung lateraler Strukturen wurde der Wafer durch Ionenimplantation mit einem Streifenmuster von pn -Übergängen versehen²⁷.

Abbildung 3.13 zeigt die Teststruktur, an die Abbildungseigenschaften des HF-

²⁶Der Rasterkopf des Mikroskopes ist sehr groß und schwer, so daß das Anbringen des Kabels keine nennenswerte mechanische Belastung des Kopfes darstellt, welche die Rasterbewegung be-

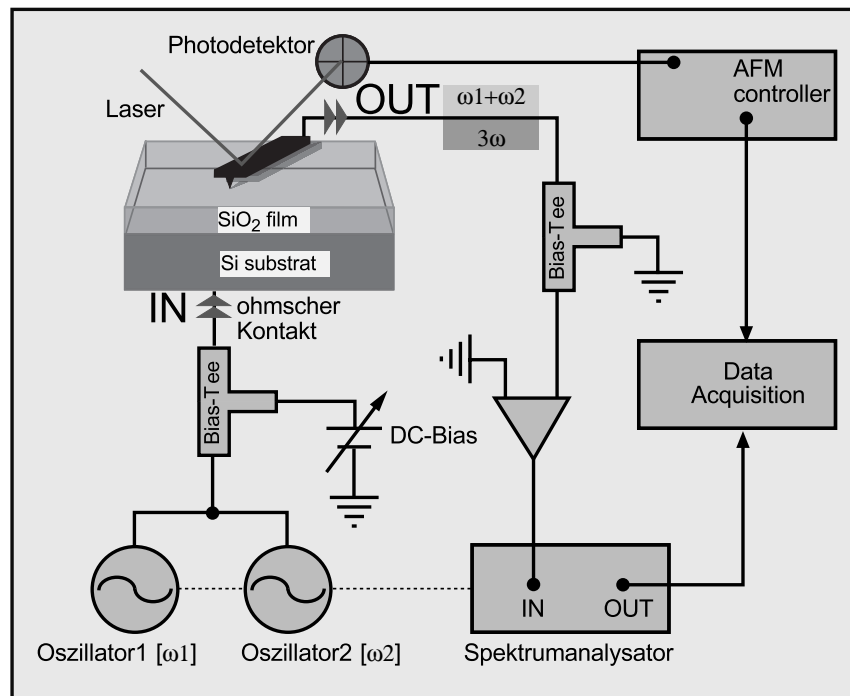


Abbildung 3.12: **Schematischer Aufbau des HF-SCM** Das HF-SCM ist in der Hauptsache ein modifiziertes kommerzielles AFM mit optischem Abstandsdetektionssystem. Das AFM wurde mit einer leitenden Spitze versehen, und über ein BIAS-Netzwerk wurden hochfrequente Signale und Vorspannung an einen ohm'schen Kontakt auf der Rückseite der Probe geführt. In der Nahfeldwechselwirkungszone entstehen neue Signale (3ω bzw. $\omega_1 + \omega_2$), deren Amplitude mit einem Spektrumanalysator detektiert und mit einem weiteren Datenakquisitionskanal des AFM aufgenommen wird.

SCM getestet wurden: Die Breite der implantierten Streifen beträgt $2\mu\text{m}$. Es wurde ^{75}As mit einer kinetischen Energie von 40keV und einer Dosis von $1 \times 10^{14}\text{cm}^{-2}$ durch die SiO_2 -Schicht implantiert. Die implantierten Donatoren wurden durch zehnminütiges Tempern bei 900°C aktiviert. Die entstehenden n -leitenden Streifen weisen eine im Vergleich zum p -leitenden Substrat vier Größenordnungen höhere Ladungsträgerkonzentration von $\approx 10^{19}\text{cm}^{-3}$ auf.

3.4 Proben und Spitzen für das HF-STM

Will man mit dem STM Oberflächen atomar aufgelöst abbilden, so muß man für eine saubere und glatte Probenoberfläche sorgen. Die erforderlichen Schritte zur Präparation solcher Proben finden sich im folgenden für die verwendeten Substrate

einflussen würde.

²⁷Die Ionenimplantation wurde am Ferdinand-Braun-Institut für Höchstfrequenztechnik, Berlin, durchgeführt.

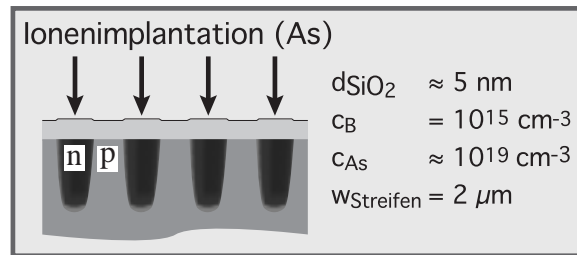


Abbildung 3.13: **Querschnitt der pn-Teststruktur für das HF-STM** In das p -leitende Substrat wurden durch Ionenimplantation n -leitende Streifen geschrieben. Es entsteht eine periodische Anordnung lateraler pn -Übergänge an denen die Abbildungseigenschaften des HF-STM getestet werden können.

geschildert. Außerdem wird kurz erläutert, welche Art von Experimenten mit den verschiedenen Proben durchgeführt wurden.

3.4.1 Graphit

Graphit diente als “Standardprobe” für die HF-Tunnelexperimente. Die Gründe hierfür liegen in der einfachen Präparation der Graphitoberfläche, seiner chemischen Inertheit, der Leichtigkeit, mit der “atomare Auflösung” an Luft erreicht werden kann und schließlich in der Tatsache, daß für das System Wolframspitze/Graphit theoretische Modellrechnungen zu Hochfrequenztunnelexperimenten vorliegen [31–33]. Auf Graphit wurden Experimente zur Abstandsabhängigkeit und Spannungsabhängigkeit der durch die Hochfrequenz erzeugten Signale durchgeführt, es wurden Bilder aufgenommen und das Verhalten des Kontrastes untersucht. In gleicher Weise wurden auch elektrochemisch oxidierte Graphitoberflächen untersucht.

Graphit ist als HOPG²⁸ in nahezu einkristalliner Form kommerziell erhältlich (Advanced Ceramics). Die Oberfläche der etwa $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ abmessenden HOPG-Stückchen kann leicht durch Spaltung entlang der Basalflächen präpariert werden. Hierzu wird eine dünne Schicht der Probe mit einem Klebestreifen entfernt; zurück bleibt eine hinreichend saubere Oberfläche, die atomar glatt und für STM-Untersuchungen geeignet ist.

3.4.2 Gold

Goldsubstrate wurden verwendet, um den z -Piezo des STM anhand der bekannten Höhe monoatomarer Stufen auf der Gold(111)-Oberfläche zu eichen. Außerdem wurde es als Rückkontakt für dünne nichtleitende Filme (MgF_2 , PMMA) benutzt.

Metalle werden im STM häufig in der Form dünner Schichten untersucht. Dabei wird das Metall im Ultrahochvakuum (UHV) auf ein beheiztes Substrat gedampft.

²⁸ engl: **H**ighly **O**riented **P**yrolythic **G**raphite

Entscheidend für die Qualität der Schichten, die möglichst einkristallin wachsen sollen, sind der Basisdruck in der Aufdampfkammer, die Aufdampftrate, die Proben-temperatur und die Grenzflächenenergie zwischen Substrat und Metall²⁹ [54].

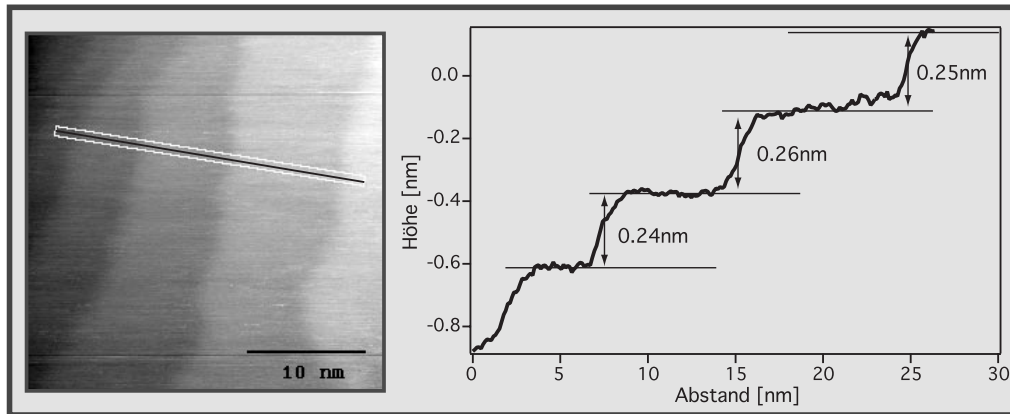


Abbildung 3.14: **Vertikale Kalibrierung HF-STM** Die Kalibrierung des z -Piezos erfolgte an den monoatomaren Stufen einer Gold(111)-Facette. Links ist das topographische Bild der Stufen abgebildet (30×30 nm), rechts ist das Höhenprofil entlang der im Bild gekennzeichneten Linie aufgetragen. Der weiß umrandete Bereich um diese Linie wurde zur Mittelwertbildung benutzt um das Rauschen zu minimieren; es wurde auf diese Weise über sechs nebeneinander liegende Linien gemittelt.

Die Goldschichten wurden in einer UHV-Kammer mit einem Elektronenstrahlverdampfer aus einem Kohlenstofftiegel aufgedampft. Als Substrat diente frisch gespaltenen Glimmer, wegen seiner leicht zu präparierenden atomar glatten und einkristallinen Oberfläche. Das Substrat wurde auf 450 °C geheizt und bei einem Basisdruck von $5 \times 10^8 - 1 \times 10^7$ mbar bedampft. Die Aufdampftrate betrug $0,1$ Å/sec. Nach 170 min ergibt sich eine für STM Untersuchungen ausreichende Schichtdicke von ≈ 100 nm. Die Schicht wurde noch 2 h im Vakuum bei 370 °C getempert, bevor sie ausgeschleust wurde. Die Kontaktierung der Schicht geschieht durch Berührung des leitenden Probenhalters, auf den die Probe mit der Schicht nach unten weisend aufgeklemmt wird.

3.4.3 Eisen

Aufgrund der Vermutung, daß die chemische Zusammensetzung des Eisenfilmes lateral im nm-Bereich variieren könnte, wurde es als Modellsystem benutzt, um den Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf das Verhalten des HF-Mischsignals zu studieren.

²⁹Die Grenzflächenenergie ist nur bedingt ein frei wählbarer Parameter, der bei gegebenem Metall lediglich durch geschickte Wahl des Substrates eingestellt werden kann. Wesentlich für eine gute Schicht ist ein benetzendes, verspannungsfreies Verhalten des Metalles, wodurch ein lagenweises Wachstum erreicht werden kann. Bei nicht benetzendem Verhalten ergibt sich ein Inselwachstum der Schicht, die in der Folge häufig rauher ist und viele Kristallbaufehler enthält.

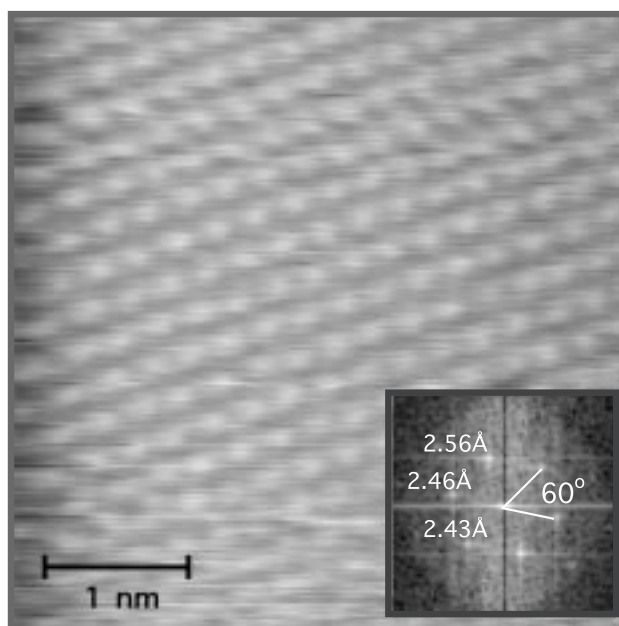


Abbildung 3.15: **Laterale Kalibrierung des HF-STM** Das HF-STM wurde anhand des obigen Bildes lateral geeicht (x - und y -Piezo). Das Bild zeigt das topographische Bild einer Gold-(111)-Facette. Das Inset zeigt das Powerspektrum des Bildes (Betragsquadrat der 2D-Fouriertransformation), wobei die hellen Reflexe die drei Netzebenen entlang der $[01\bar{1}]$, $[10\bar{1}]$ und $[1\bar{1}0]$ Richtungen repräsentieren. Der Bindungsabstand innerhalb der dicht gepackten (111)-Schichten beträgt 2.45\AA .

Die Eisenschichten wurden an der Freien Universität Berlin in der Arbeitsgruppe von Prof. Rieder präpariert. Im Wesentlichen handelt es sich um den gleichen, wie oben für Gold geschilderten Aufdampfprozeß. Als Substrat dienen hier dünne einkristalline MgO-Plättchen³⁰, die vor dem Bedampfen 4-10 Stunden in einem Sauerstoffstrom bei 1300K getempert wurden. Das Eisen wurde im UHV (Basisdruck $< 1 \times 10^{-9}$ mbar) bei einer Substrattemperatur von $320\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Rate von $0.07 \pm 0.01 \text{\AA}/\text{sec}$ epitaktisch aufgewachsen; dabei bilden sich atomar glatte Fe(001)-Filme.

Reines Eisen ist chemisch sehr reaktiv, weswegen die dünnen Schichten selbst im UHV mit vorhandenem Restgas an ihrer Oberfläche innerhalb weniger Stunden reagieren. Dieses macht sich unter anderem bei ihrer Untersuchung mit einem UHV-STM, das direkt an die Präparationskammer angeschlossen ist, durch ein Verschwinden der atomaren Auflösung bemerkbar. Da die Untersuchungen mit dem HF-STM stets an Luft und unter Normalbedingungen stattfanden, kann man davon ausgehen, daß man es - im Gegensatz zu den Goldschichten, die chemisch inert sind - hierbei mit keiner reinen Eisenphase zu tun hat, sondern mit Mischphasen, deren Hauptbestandteile sicherlich Eisen und Sauerstoff sind³¹. Unbekannt ist zunächst,

³⁰Oberfläche: (001)-Schnitt, poliert; Fa. Crystec

³¹Es muß sich hierbei nicht notwendigerweise um stöchiometrische Oxide handeln, wie Fe(II)-

ob die Eisenfilme den Sauerstoff homogen einbauen oder ob mehrere Phasen nebeneinander vorliegen. Für den Fall, daß mehrere Phasen nebeneinander vorliegen, ist außerdem unklar, ob die Zusammensetzung nur in z -Richtung, d.h. senkrecht zur Filmoberfläche, oder auch lateral schwankt. Bezüglich der Leitfähigkeit derartiger Phasen lassen sich keine klaren Voraussagen treffen; oftmals sind sie metallisch oder halbleitend. Dieses ist leicht einzusehen, denn nur in den höheren Oxidationsstufen werden alle zur Leitfähigkeit beitragenden Elektronen in lokalisierten Bindungen festgehalten; so lange das Eisen jedoch nur partiell oxidiert ist, befinden sich genügend frei bewegliche Ladungsträger in der Schicht, um sie elektrisch leitfähig zu halten.

3.4.4 Nichtleiter

Ein Teil der experimentellen Arbeiten mit dem HF-Mikroskop besteht in der Untersuchung von massiven Nichtleitern. Ein Nichtleiter ist zunächst jede Substanz, welche den elektrischen Strom nicht leitet. Da die Fähigkeit eines Stoffes, elektrischen Strom zu leiten, jedoch nicht einfach entweder vorhanden ist oder nicht, sondern zahlreiche Abstufungen erfährt, ist dieses Kriterium zur Klassifizierung von Substanzen noch nicht hinreichend. Außerdem ist es möglich durch Anlegen einer ausreichend hohen Spannung in praktisch jedem Material einen elektrisch leitenden Kanal zu etablieren ("elektrischer Durchschlag"), welcher den elektrischen Strom leitet, so daß von diesem Standpunkt aus die Leitfähigkeit eines Materials lediglich eine Frage der herrschenden Feldstärke ist. Es läßt sich dennoch ein pragmatisches Unterscheidungsmerkmal definieren, nach dem Nichtleiter von Leitern in einem Maße unterschieden werden können, das für die vorliegenden Untersuchungen ausreicht. Als massive Nichtleiter werden hiernach im folgenden Substanzen bezeichnet, die einen spezifischen Widerstand von mindestens $10^{14}\Omega mm$ aufweisen. Experimentell muß sich also die Situation ergeben, daß bei einer 1 mm dicken Probe, sowie einer Tunnelspannung von 1 V und einer Maximalverstärkung von $10^{11}V/A$ kein Strom gemessen werden kann, selbst wenn die Tunnelspitze die Probe mechanisch berührt. Diese Eigenschaft schließt immer noch sehr viele Verbindungsklassen ein, organische und anorganische, so daß hier eine Auswahl getroffen werden musste.

Da unsere Experimente das Ziel verfolgten, *auf* die Oberfläche des Nichtleiters zu tunneln und nicht *durch* ihn hindurch, haben wir Substanzen gewählt, deren Eigenschaften diesem Ziele dienlich sein könnten. Dies sind zum einen Substanzen, die möglichst viele Oberflächenzustände besitzen, wie beispielsweise die Verbindungen der Übergangsmetalle oder organische Polymere. Zum anderen könnten es Materialien mit einer hohen dielektrischen Konstante sein, weil diese die Potentialdifferenz zwischen Spitze und Probenoberfläche vergrößert, was eine erhöhte Tunnelwahrscheinlichkeit nach sich zöge. So wurden in einem Feldversuch Einkristalle

Fe(III)- oder Fe(II,III)-Oxid. Vielmehr wird bei Phasen, die bei Raumtemperatur entstehen, das thermodynamische Minimum oft nicht erreicht, so daß das Eisen inhomogen in mehreren Oxidationsstufen vorliegen kann.

oxydischer Nichtleiter untersucht, wobei folgende Verbindungsklassen unterschieden werden können: (a) Oxide von Hauptgruppenmetallen, weil sie eine einfache kristallographische Struktur der Oberflächen aufweisen, die zudem häufig nur wenige Gitterdefekte haben (MgO, ZrO₂:Y, MgAl₂O₄, LiAlO₂); (b) Oxide von Nebengruppenmetallen, weil hier viele elektronische Zustände bereitgestellt werden, in die (bzw. aus denen) getunnelt werden kann (SrLaGaO₄, SrLaAlO₄) und schließlich (c) gemischte Oxide, die eine hohe Dielektrizitätskonstante aufweisen; einige der Verbindungen zeigen ferroelektrisches Verhalten, so hat SrTiO₃ eine dielektrische Konstante von $\epsilon \approx 270$ ³² (weiterhin: LiTaO₃ und LiNbO₃). Alle Verbindungen wurden kommerziell als einseitig polierte Kristalle der Abmessungen $\approx 10 \times 5 \times 0.5$ mm erworben (Fa. CrysTec).

Schließlich wurden auch Versuche auf einem nichtleitenden organischen Polymer unternommen, mittels hochfrequenter Signale ein kontinuierliches Tunnelsignal zu erzeugen. Hierfür wurde ein dünner PMMA-Film³³ auf einem Gold- sowie einem Graphitsubstrat untersucht. Die Filme wurden durch Aufschleudern des Monomers auf das Substrat gebracht und hernach durch zweistündiges Heizen auf 150 °C polymerisiert. Mit einem Rasterkraftmikroskop wurde die Dicke der so erzeugten Schichten an einer Kante zu 110-130 nm bestimmt.

3.4.5 Tunnelspitzen

An Luft besteht neben der üblichen Forderung an die Tunnelspitze, daß sie möglichst spitz (makroskopischer Krümmungsradius <200 nm) und mechanisch rigide sei, auch die Anforderung chemischer Inertheit. Unter Normalbedingungen befindet sich auf jeder Probe (und Spitze) eine dünne absorbierte Schicht, die zum größten Teil aus Wasser besteht und die Oberflächenenergie des Festkörpers absenkt. Da sich die Tunnelspitze während des Tunnelns in dieser Schicht befindet, kann es zu elektrochemischen Reaktionen an Spitze und Probe kommen. Um derartige Störungen zu vermeiden, verwendet man zumeist Spitzen aus Platin oder aus einer Platin-Iridium Legierung, die zu ihrer chemischen Beständigkeit auch noch den Vorteil mechanischer Stabilität mitbringt. Die Spitzen werden im allgemeinen aus einem Pt/Ir-Draht gefertigt³⁴, aus dem die Spitzen anfangs noch elektrochemisch geätzt wurden. Später stellte sich jedoch heraus, daß sich diese recht mühsam hergestellten Spitzen nicht signifikant besser zum Tunneln eignen, als solche die durch einfaches mechanisches Abkneifen des Drahtes mit einem Seitenschneider in möglichst spitzem Winkel erhalten wurden. Daher wurden in der Folge normalerweise solche mechanisch hergestellten Spitzen verwendet.

Lediglich für spezielle Zwecke wurde auf kommerzielle Spitzen der Fa. Materials Analytical Services³⁵ zurückgegriffen, da sie besonders kleine Krümmungsradien

³²Landoldt/Börnstein Bd.6

³³PMMA: Polymethylmethacrylat, $[-\text{CH}_2 - \text{C}(\text{Meth})(\text{COOCH}_3)-]_n$

³⁴Durchmesser: 0.25 mm; Fa. Goodfellow; Legierung Pt:Ir = 3:1

³⁵“Controlled Geometry Pt/Ir STM tips” - elektrochemisch hergestellte Spitzen, die nach der

am Spitzenapex aufweisen. Von dieser starken Krümmung haben wir uns einen Feldverstärkungseffekt insbesondere für die Untersuchung nichtleitender Substrate erhofft (siehe Abschnitt 4.3), um die Chancen für einen Ladungstransfer zwischen Spitze und Probe zu erhöhen.



Herstellung vermessen werden und einen Spitzenradius unter 200 nm garantieren.

Kapitel 4

Resultate

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse, die mit den beschriebenen Hochfrequenzrastersondenmikroskopen erzielt wurden, vorgestellt und interpretiert. Dabei werden zunächst Messungen zur Wechselwirkung des hochfrequenten Wechselfeldes mit dem Tunnelübergang am Modellsystem Graphit/Pt-Ir-Spitze gezeigt. Die Abhängigkeiten der induzierten Signale vom Abstand, von der Vorspannung und der lateralen Position der Spitze werden mit den Voraussagen der mikroskopischen Theorie von Yeyati und Flores (siehe Abschnitt 2.4.2) verglichen. Anschließend werden Abbildungen der Oberflächen von Graphit und dünnen Eisenschichten gezeigt, die mit den Hochfrequenzsignalen erzeugt wurden. In einem weiteren Abschnitt wird das Hochfrequenz-Tunneln auf massiven Nichtleitern behandelt. Im letzten Abschnitt wird schließlich auf das HF-SCM eingegangen: die lokale Spannungsabhängigkeit der Kapazität und Bilder von lateralen pn -Übergängen werden diskutiert.

4.1 HF-STM: Wechselwirkungsmechanismen

In diesem Abschnitt wird die Wechselwirkung des hochfrequenten Wechselfeldes mit dem Tunnelübergang näher beschrieben. Dazu zählen Messungen zur Abhängigkeit der induzierten Signale vom Tunnelabstand, von der DC-Vorspannung und von der Leistung der eingespeisten Signale. Weiter wird der Kontrastmechanismus - insbesondere dessen Abhängigkeit vom Tunnelabstand - untersucht und mit der mikroskopischen Theorie nach Yeyati und Flores (Abschnitt 2.4.2 (S. 21)) verglichen. Als Substrat für diese Untersuchungen dient Graphit (HOPG); die Spitze besteht aus Pt/Ir (3:1).

4.1.1 Abstands- und Spannungsabhängigkeit

Abstandsabhängigkeit Die Ergebnisse der Messungen zur Abhängigkeit der induzierten Signale vom Tunnelabstand sind in Abbildung 4.1 dargestellt¹. Es wurden simultan Tunnelstrom und Differenzfrequenzsignal aufgenommen, während eine Spannungsrampe an den z -Piezo gelegt und die Regelschleife zeitweilig deaktiviert wurde (z -Spektren siehe Abschnitt 3.2.2 (*S. 43*)). Die Kurven sind Mittelungen über fast 200 z -Spektren, da es immer wieder, insbesondere bei sehr kleinen Tunnelabständen, zu Sprüngen im Tunnelstrom kommt. Als Nullpunkt der Abstandsskala wurde pragmatisch der Punkt, an dem der Vorverstärker übersteuert, gewählt; hier beginnt das Punktkontaktregime.

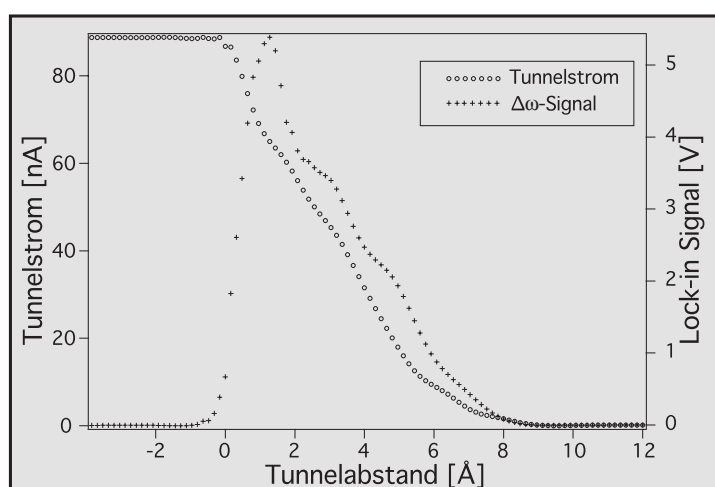


Abbildung 4.1: **Abstandsabhängigkeit von Differenzfrequenzsignal und DC-Tunnelstrom** Der abgebildete Graph zeigt die Abhängigkeit des Differenzfrequenzsignales und des DC-Tunnelstromes vom Tunnelabstand (HOPG-Probe; Pt/Ir-Spitze; Tunnelspannung $V = 0.5\text{V}$; $\omega_1 = 1.2\text{GHz}$; $\Delta\omega = 17\text{kHz}$; $P_{1\&2} = 0\text{dBm}$). Im Gegensatz zum DC-Tunnelstrom weist das $\Delta\omega$ -Signal ein Maximum bei etwa 0.2 nm vor dem mechanischen Kontakt zwischen Spitze und Probe auf. Das Spektrum zeigt auch, daß der absolute Tunnelabstand normalerweise ($\approx 0.5\text{ V}$; $2\text{-}5\text{ nA}$) etwa $0.7\text{-}0.8\text{ nm}$ beträgt.

Beide Signale zeigen - von großen Tunnelabständen kommend - zunächst einen relativ plötzlichen Einsatz und steigen hernach exponentiell an. Es ist wichtig festzuhalten, daß vor dem Einsatz des Tunnelns auch kein $\Delta\omega$ -Signal vorliegt. Ein nur sehr langsam mit dem Tunnelabstand variierendes Mischsignal, welches zudem etwa eine Größenordnung kleiner ist als das beim Tunneln vorliegende Signal, wurde von uns zunächst irrtümlich für ein kapazitiv hervorgerufenen Signal gehalten. Genauere Untersuchungen ergaben jedoch, daß es sich hierbei um einen Meßartefakt handelt, der verschwindet, wenn im Signalpfad nur sehr hochwertige Hochfrequenzbauteile (Koaxialkabel, Filter und Bias-Netzwerk) verwendet werden; man erhält

¹ $P_{1\&2}$ bezeichnet die Leistung der Generatoren, da beide Generatoren die selbe Leistung abgeben; sie wird in dBm angegeben. 0 dBm entspricht einer Leistung von 1 mW .

dann die in Abbildung 4.1 dargestellte Abstandsabhängigkeit². Während das DC-Tunnelstromsignal bis zum mechanischen Kontakt monoton steigt, durchläuft das Mischsignal ein Maximum, welches etwa 0.2 nm vor dem mechanischen Kontakt liegt. Danach fällt es rapide auf null ab. Dieses Verhalten, das zur Eichung des absoluten Tunnelabstandes benutzt werden kann³, läßt sich auf verschiedene Weisen interpretieren: Die mikroskopische Theorie von Yeyati und Flores, die dieses Verhalten bereits vorausgesagt hat (siehe auch Abschnitte 2.4.2 und 4.1.4), begründet das Maximum mit einer zunehmenden Abschirmung des elektromagnetischen Wechselfeldes durch die steigende Elektronendichte im Bereich des Tunnelüberganges (zunehmender Überlapp der am Tunnelübergang beteiligten Orbitale von Spitze und Probe). Im Rahmen dieser Arbeit scheint es, als ob eine zutreffendere Erklärung für das Verschwinden des Mischsignales der Zusammenbruch der Tunnelbarriere bei kleinen Tunnelabständen und der graduelle Übergang zum ohm'schen Verhalten (ballistischer Elektronentransport) ist. Eine umfassendere Diskussion dieser Frage ist im Abschnitt 4.1.4 (*S. 71*) zu finden.

Spannungsabhängigkeit Die Abhängigkeit des Differenzfrequenzsignales von der DC-Vorspannung zeigt Abbildung 4.2 (oberer Graph). Das Signal steigt im betrachteten Bereich von ± 3.0 V monoton mit der Vorspannung an. Ein größerer Spannungsbereich war experimentell nicht zuverlässig zugänglich, was zum einen an der hohen Dynamik des Signales liegt, zum anderen auch am zunehmend instabileren Tunnelübergang. Bei hohen Spannungen (> 3 V) neigt der Tunnelstrom zu starken Schwankungen und Sprüngen, die wahrscheinlich mit dem Transport einzelner Cluster oder Atome zwischen Spitze und Probe einher gehen⁴. Selbst das Verhalten im dargestellten Bereich von ± 3 V ließ sich nur bestimmen, indem der positive (negative) Ast der Kurven separat gemessen wurde, dh. ein Vorzeichenwechsel in der Spannungsrampe vermieden wurde. Weiter sind alle Kurven über mindestens 30 Spektren gemittelt, wodurch zwar die "Feinstruktur" in den Tunnelspektren zu einem gewissen Teil verloren geht, die Reproduzierbarkeit der Messungen jedoch stark verbessert wird. Die in Abbildung 4.2 dargestellten Ergebnisse wurden in einem kleineren Spannungsbereich (± 1.5 V) bereits mit dem Zeiss-STM erhalten (veröffentlicht, [30]).

Der untere Graph in Abbildung 4.2 zeigt die wichtigste Aussage dieses Abschnittes: Das im Tunnelübergang entstandene Mischsignal verhält sich in guter Näherung proportional zur zweiten Ableitung $\partial^2 I / \partial V^2$ der statischen I-V-Kennlinie [30]. Man

²Die geringste Nichtlinearität von Bauteilen im Signalpfad kann theoretisch ein sehr kleines artefaktisches Signal erzeugen, welches jedoch durch die hohe Verstärkung ebenfalls detektiert werden kann. Es überlagert sich dem echten $\Delta\omega$ -Signal als konstanter Untergrund, der auch beim Verlassen des Tunnelbereiches nicht verschwindet.

³Der absolute Tunnelabstand ist wegen der unbekanntenen effektiven Barrierenform selbst bei bekannten lokalen Zustandsdichten nicht ohne weiteres zugänglich.

⁴Weiter ist anzunehmen, daß auch der Umstand, daß Luft getunnelt wurde, zur Instabilität des Signales bei hohen Spannungen beiträgt: Es ist denkbar, daß bei hohen Tunnelspannungen eine elektrolytische Zersetzung des dünnen Adsorbatfilmes, welcher vornehmlich aus Wasser besteht, zu weiteren Strömen führt, die sich störend auf die Stabilität des Tunnelüberganges auswirken.

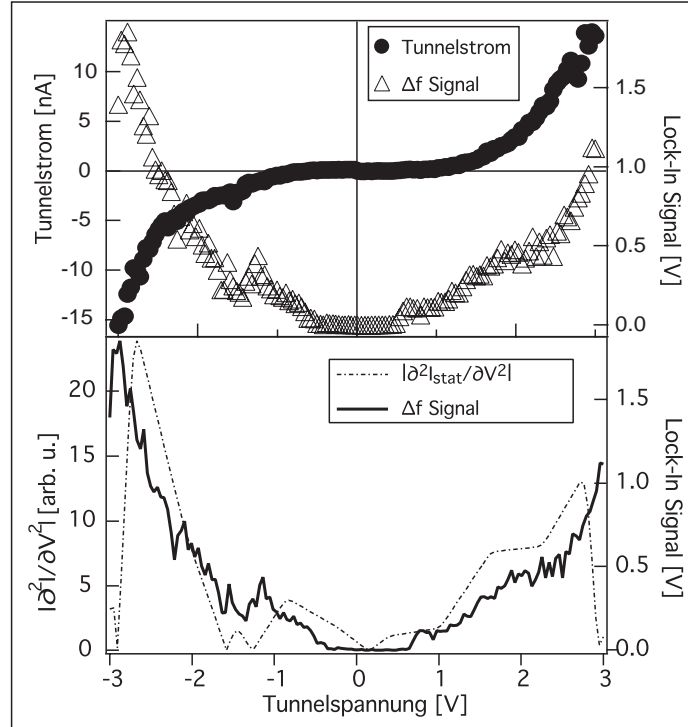


Abbildung 4.2: **Spannungsabhängigkeit von Differenzfrequenzsignal und DC-Tunnelstrom** Die Amplitude des Differenzfrequenzsignals steigt monoton mit der angelegten Tunnelgleichspannung (**oben**; *HOPG – Probe, Pt/Ir – Spitze*; $\omega_1 = 1.2\text{GHz}$; $P_{1\&2} = 1\text{dBm}$, $\Delta\omega = 17.0\text{kHz}$; Tunnelabstand: $V_T = \pm 10\text{mV}$; $I_T = 1\text{nA}$). Dieses Verhalten stimmt mit der adiabatischen Näherung überein, nach der das Mischsignal proportional zur Krümmung der statischen I-V-Kennlinie ($|\partial^2 I / \partial V^2|$) ist (**unten**). Man findet im unteren Graphen den Betrag der numerisch gebildeten zweiten Ableitung der experimentellen I-V-Kurve des oberen Graphen und die Amplitude des Mischsignals.

beachte, daß in diesem Graphen der *Betrag* der zweiten Ableitung der statischen I-V-Kennlinie aufgetragen ist; tatsächlich ist das Vorzeichen der Krümmung negativ bei negativen und positiv bei positiven Vorspannungen⁵. Die Übereinstimmung beider Kurven innerhalb der Fehlergrenzen ist ein weiterer starker Hinweis darauf, daß für den Fall der hier verwendeten Frequenzen und Leistungen des hochfrequenten Wechselfeldes die adiabatische Näherung gilt. Das Verhalten des Tunnelüberganges kann folglich dadurch beschrieben werden, daß das System einfach der äußeren Störung folgt, jedoch keine Energie aus dem Feld (Photonen) absorbiert. Dies wiederum bedeutet, daß die Einstrahlung eines hochfrequenten Wechselfeldes im wesentlichen die Form, vor allem aber die effektive Breite der Tunnelbarriere moduliert. Weiter

⁵Das Differenzfrequenzsignal muß mit dem Betrag der Krümmung der statischen I-V-Kurve verglichen werden, weil durch den Lock-In Verstärker mit nachgeschaltetem Vektoranalysator die Phaseninformation verloren geht und lediglich die Momentanamplitude des Differenzfrequenzsignals aufgezeichnet wird.

läßt sich aus der Abbildung 4.2 entnehmen, daß im Falle von Graphit bei negativen Vorspannungen ein etwas höheres Signal induziert wird, als bei einer positiven Vorspannung gleichen Betrages. Dies spiegelt sich auch in der Leistungsabhängigkeit der induzierten Signale wieder (siehe Abschnitt 4.1.2). Offenbar steigt die Anzahl der besetzten Zustände (negative Probenvorspannungen) etwas schneller als die der unbesetzten Zustände, was auch mit den Berechnungen von Selloni et al. [42] übereinstimmt.

Die totale Zustandsdichte an der Graphitoberfläche setzt sich aus den Beiträgen verschiedener Zustände zusammen, die zudem unterschiedlich schnell ins Vakuum abfallen und deshalb mit abstandsabhängigen Gewichten in den Gesamttunnelstrom eingehen. Innerhalb des betrachteten Energiebereiches ($\approx \pm 3eV$) tragen die relativ lokalisierten π - und π^* und vor allem die delokalisierten “Interlayer”-Zustände⁶ und schließlich unbesetzte Oberflächenzustände zum Tunnelstrom bei [42, 55–57]. Wie bereits in Abschnitt 2.3 gezeigt wurde, finden sich die Beiträge dieser Zustände in einen exponentiellen Untergrund eingebettet, weswegen man sie schlecht in Abbildung 4.2 finden kann. Man findet sie indes gut in der Auftragung des Tunnelleitwertes $\partial I/\partial V \propto \rho(\mathbf{r}, eV)T(eV)$ wieder, wie in Abbildung 4.3 ersichtlich.

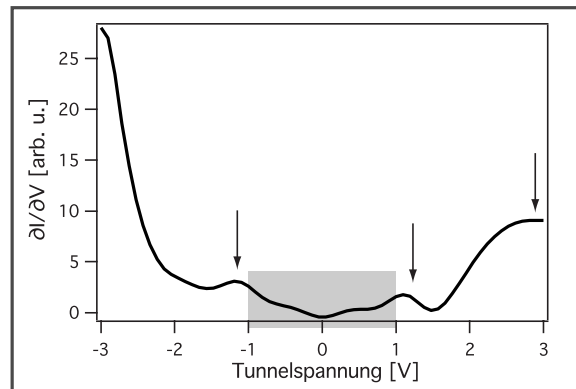


Abbildung 4.3: **Tunnelleitwert** Der Tunnelleitwert ist in Abhängigkeit von der Tunnelspannung aufgetragen. Die Pfeile bezeichnen Stellen an denen sich Beiträge verschiedener Zustände bemerkbar machen (v.l.n.r): π -Zustände (voll); π^* -Zustände (leer); leere Oberflächenzustände. Der grau gekennzeichnete Bereich bezeichnet das Spannungsintervall, in dem üblicherweise Tunnelexperimente durchgeführt werden. Die elektronischen Zustände in diesem Bereich werden vornehmlich von den sogenannten α - und β -Bändern gestellt, die in Abschnitt 4.2.1 beschrieben sind.

Der Tunnelleitwert zeigt einige schwach ausgeprägte Strukturen, die durch Pfeile in Abbildung 4.3 gekennzeichnet sind und die mit der theoretischen Lage der Beiträge einzelner Zustände gut übereinstimmen [42]⁷. Weiter ist zu bemerken, daß

⁶Diese Zustände entstehen durch das Überlappen der π , bzw. π^* -Zustände der 2D-Lagen des Graphitkristalles, die auf diese Weise zusammengehalten werden. In einer Graphitschicht gibt es für den hexagonalen Fall zwei verschiedene Gitterplätze A und B; Näheres siehe im Abschnitt 4.2.1 (S. 75).

⁷Spektren wie in Abb.4.3 sind oft nicht ohne Hilfe von theoretischen Berechnungen erhältlich.

in der Umgebung von 0 V der Tunnelleitwert zu negativen Vorspannungen etwas schneller ansteigt, als zu positiven Vorspannungen, was sich auf die induzierten Signale auswirkt, wie im folgenden ersichtlich wird.

4.1.2 Leistungsabhängigkeit

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse zur Abhängigkeit der erzeugten Signale von der eingestrahlten Leistung dargestellt. Dabei wird sowohl das Differenzfrequenzsignal $I_{\Delta\omega}$, als auch das gleichgerichtete Signal I_r betrachtet. Letzteres ist wichtig, weil es in die DC-Regelschleife des STM einfließt, so daß sich topographische Bilder, die im “constant current”-Modus bei Einstrahlung eines hochfrequenten Signales aufgenommen werden, von normalen Topographiebildern (ohne HF) unterscheiden können.

Abbildung 4.4 zeigt die Leistungsabhängigkeit der induzierten Signale für positive Vorspannungen (+150 mV; Graphen (a) und (c)) und für negative Vorspannungen (-150 mV; Graphen (b) und (d)). Die oberen Graphen ((a) und (b)) zeigen die Leistungsabhängigkeit des gleichgerichteten Stromes. Dabei wird ein hochfrequentes Signal mit einer Leistung von +6 dBm eingestrahlt und der Tunnelabstand zunächst mit Spannung und Strom (± 150 mV; 2.5 nA) eingestellt. Dann wird die Abhängigkeitskurve aufgenommen, wobei der zuvor eingestellte Tunnelabstand konstant gehalten wird. Dies wurde bewerkstelligt, indem die Computersteuerung zur Aquisition von Tunnelspektren zweckentfremdet wurde: Die vom Computer ausgegebene Spannungsrampe wurde nicht auf die Tunnelspannung geleitet, sondern in den Amplitudenmodulationseingang des Hochfrequenzgenerators. Auf diese Weise konnte während der Leistungsänderung die Regelschleife unterbrochen und der Tunnelabstand konstant gehalten werden, so daß jegliche Änderungen im Tunnelstrom tatsächlich durch Änderungen der eingestrahlten Leistung des Hochfrequenzsignales hervorgerufen wurden. Die beiden unteren Graphen ((c) und (d)) zeigen die Leistungsabhängigkeit des Differenzfrequenzsignales. Hier wurden zwei hochfrequente Signale von jeweils +3 dBm eingestrahlt, wovon jedoch nur eines gemäß der zuvor beschriebenen Technik moduliert (abgeschwächt) wurde. Die von der Kontrollelektronik ausgegebene Spannungsrampe wurde anhand der bekannten Modulationskennlinie des Hochfrequenzgenerators in eine entsprechende Leistung umgerechnet.

Die zwei oberen Graphen zeigen, daß das gleichgerichtete Signal linear von der eingestrahlten Leistung abhängig ist. Wiederum kann man dieses Ergebnis als Bestätigung dafür werten, daß für die verwendeten Frequenzen und Leistungen die adiabatische Näherung gilt, nach der das gleichgerichtete Signal proportional zum Quadrat der Amplitude des eingestrahlten elektrischen Feldes $\hat{V}_1^2 \propto P_\omega$ ist (siehe Gleichung 2.15 (S. 20)). Der hochfrequenzinduzierte Gleichstrom beträgt nach den

Grund hierfür sind elektronische Zustände an der Tunnelspitze, die zusätzlich Struktur und Verzerrungen in das Tunnelspektrum einbringen. Diese Effekte sind in einer Auftragung von I_T vs. V_T wegen des exponentiellen Untergrundes häufig nicht zu sehen und machen sich erst in einer Auftragung des Tunnelleitwertes stark bemerkbar. Sie zu identifizieren und vom echten Tunnelspektrum zu unterscheiden, ist nur durch theoretische Berechnungen möglich.

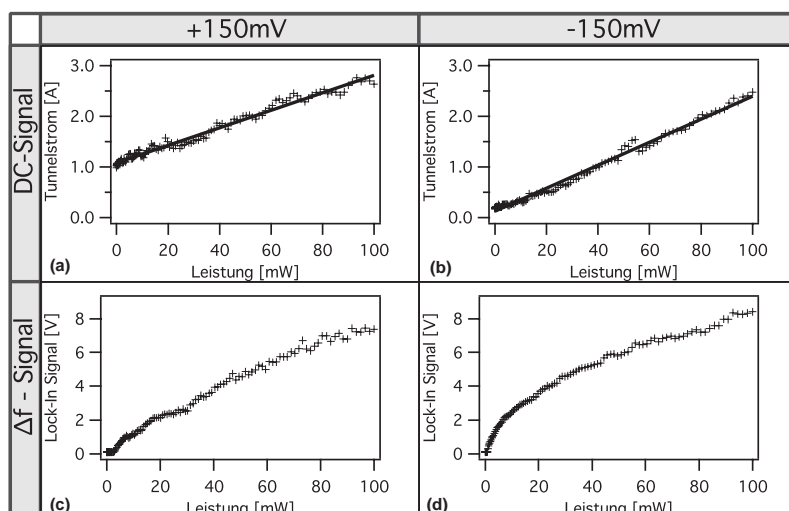


Abbildung 4.4: **Leistungsabhängigkeit** Die oberen beiden Graphen (a) und (b) zeigen die Leistungsabhängigkeit des gleichgerichteten Signales I_r , die unteren Graphen (c) und (d) die Leistungsabhängigkeit des Differenzfrequenzsignales $I_{\Delta\omega}$ ($\omega=1.1\text{GHz}$; $\Delta\omega=17\text{kHz}$). Die beiden linken Graphen zeigen die Leistungsabhängigkeit bei positiver Tunnelspannung (150 mV), die rechten Graphen zeigen die Abhängigkeit bei negativer Tunnelspannung (-150 mV). Es ist ersichtlich, daß bei negativer Vorspannung etwas mehr Signal pro mW eingestrahelter Leistung induziert wird, als bei positiver (Anstieg der Graphen).

Graphen 4.4 (a) bzw. (b) etwa $0.02 \pm 0.005 \text{ nA/mW}$ (150 mV Vorspannung)⁸. Bei einer HF-Leistung von 50 mW können also bereits Ströme von der selben Größenordnung wie die DC-Tunnelströme induziert werden, wodurch die Regelschleife nun auf die Summe beider Signale regelt. Die Abstandsabhängigkeit des gleichgerichteten Stromes I_r ist für normale Tunnelabstände ($\approx 0.7\text{--}0.8 \text{ nm}$) jedoch ebenso exponentiell, wie die des DC-Tunnelstromes I_{DC} , und auch das spannungsabhängige Vorzeichen beider Ströme stimmt bei Tunnelspannungen, deren Betrag größer als 50 mV ist, überein. Aus diesem Grunde ändert sich lediglich die absolute Korruption des Tunnelbildes, wenn die Oberfläche lateral chemisch homogen ist. Ganz anders kann es sich jedoch bei chemisch inhomogenen Oberflächen verhalten: hier kann das normale DC-Signal durchaus absinken, während das HF-induzierte Gleichstromsignal ansteigt. Dieses ist insbesondere dann der Fall, wenn die betreffende Stelle zwar schlechter leitet (Absinken von I_{DC}), jedoch eine stark gekrümmte lokale I-V-Kennlinie besitzt (Ansteigen von I_r). Entsprechende Resultate sind in den Kapiteln 4.2.1 (S. 75) und 4.2.2 (S. 80) zu finden.

Auch die unteren Graphen (c) und (d) bestätigen die Gültigkeit der adiabatischen Näherung. Hier wurde lediglich *einer* der beiden Generatoren amplituden-

⁸Tatsächlich unterscheiden sich die Werte für positive und negative Vorspannungen geringfügig (0.017 bzw. 0,022nA/mW). Der absolute Wert kann mit einem etwas größeren Fehler behaftet sein, weil nicht bekannt ist, wieviel Leistung tatsächlich in den Tunnelübergang eingestrahlt wird bzw. wieviel Verlustleistung in den Zuleitungen abfällt.

moduliert. In diesem Falle ist nach der adiabatischen Näherung als Signal, welches proportional zum Produkt $\hat{V}_1\hat{V}_2$ ist, eine gekippte Parabel (Wurzelfunktion) anstatt einer Geraden zu erwarten. Tatsächlich zeigen die Graphen einen wurzelfunktionsartigen Zusammenhang, wodurch auch diese Daten die Gültigkeit der adiabatischen Näherung belegen.

Wie schon in Abschnitt 4.1.1 bemerkt, wurden bei negativen Vorspannungen reproduzierbar etwas größere Signale induziert als bei entsprechenden positiven Spannungen (linke vs. rechte Graphen in Abb. 4.4). Dies gilt sowohl für das gleichgerichtete als auch für das Differenzfrequenzsignal. Um den Einfluss des gleichgerichteten Signales auf die Regelschleife genau abschätzen zu können, muß also nicht nur deren Leistungsabhängigkeit, sondern auch ihre Spannungsabhängigkeit ermittelt werden. Insbesondere in der Umgebung von 0 V, bei der die DC-Tunnelströme sehr klein werden, ist dieses Verhalten interessant. Aus diesem Grunde wurden Tunnelspektren unter Einstrahlung eines Hochfrequenzsignals unterschiedlicher Leistung im Bereich -100 mV bis 100 mV aufgenommen.

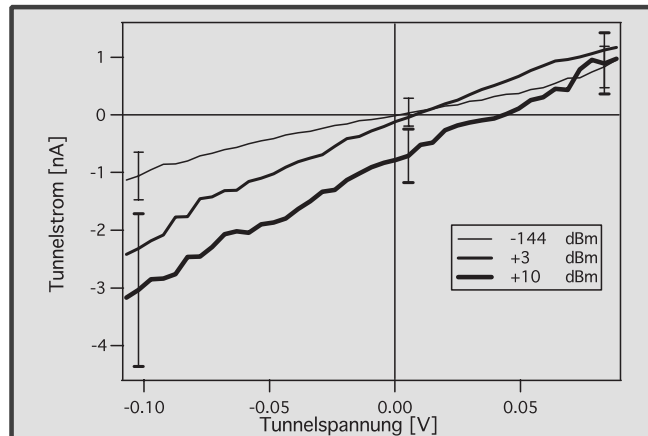


Abbildung 4.5: Leistungsabhängigkeit der I-V-Kurven Der Graph zeigt Tunnelspektren bei drei verschiedenen eingestrahelten Leistungen in dem engen Bereich von ± 100 mV (Ausgangsabstand zu +100 mV und 2nA eingestellt). Es wurde nur ein Hochfrequenzsignal von 1.1 GHz eingespeist, um den Effekt des gleichgerichteten Signales auf den DC-Tunnelstrom zu untersuchen. Die Spektren zeigen, daß sich der induzierte Gleichstrom I_r zum DC-Strom hinzu addiert und auch bei einer Vorspannung von 0 V nicht verschwindet. Das Vorzeichen von I_r kehrt sich beim Übergang von negativen zu positiven Tunnelspannungen zwar um, jedoch nicht genau bei 0 V.

Abbildung 4.5 zeigt drei Tunnelspektren, die unter Einstrahlung unterschiedlicher Hochfrequenzleistungen aufgenommen wurden. Die Kurve, die bei -144 dBm aufgenommen wurde, entspricht wegen der verschwindend geringen Leistung dem normalen Tunnelspektrum ohne HF-Signal. Gleichwohl ist im Gegensatz zu den "normalen Tunnelspektren", um einen zuverlässigen Vergleich der Kurven zu ermöglichen, der gesamte HF-Pfad inklusive Generator an den STM-Aufbau angeschlossen. Die weiteren Kurven (+3 dBm und +10 dBm) zeigen den Einfluss der eingestrahelten Hochfrequenz auf den Gesamttunnelstrom; es ist ersichtlich, daß I_r

bei einer Vorspannung von 0 V nicht verschwindet. Bei einer Hochfrequenzleistung von +3 dBm fließen -0.3 ± 0.2 nA; bei +10 dBm sind es bereits -1.0 ± 0.6 nA. Wenn gleich der Fehler dieser Messungen vergleichsweise groß ist, reicht die Genauigkeit der Messung aus, um das Fließen eines Stromes von der Probe zur Spitze bei einer Vorspannung von 0 V nachzuweisen.

Eine mögliche Erklärung dafür, daß bei 0 V ein Gleichstrom induziert wird, ist auf den schnelleren Anstieg des Tunnelleitwertes zu negativen Spannungen hin zurückzuführen. Eine antisymmetrische I-V-Kennlinie ($I(V) = -I(-V)$) kann, selbst wenn sie nichtlinear ist, nicht zu einem gleichgerichteten Strom führen⁹. Wenn die adiabatische Näherung gilt, was durch alle bisherigen experimentellen Daten nahegelegt wird, so bedeutet ein nicht verschwindender Strom bei 0 V formal, daß in der statischen I-V-Kennlinie ein quadratischer Term verborgen ist. Zwar steckt im exponentiellen Verlauf des spannungsabhängigen Transmissionskoeffizienten $T(E, V, \mathbf{r})$ ein quadratisches Glied (Reihenentwicklung der Exponentialfunktion), das aber in diesem Falle nicht zum Tragen kommt, weil bei Vorzeichenumkehr der Tunnelspannung auch die Differenzen im Transmissionskoeffizienten (Gleichung 2.10) ihr Vorzeichen umkehren, so daß es zu einer rein antisymmetrischen Kennlinie kommt. Die Brechung dieser Punktsymmetrie geschieht demnach durch den Einfluss der lokalen Zustandsdichten von Spitze und Probe. Da I_{ges} dem Integral des Produktes beider Zustandsdichten über das betrachtete Energieintervall $E_F \dots E_F + eV$ proportional ist, wird dieses Verhalten sehr wahrscheinlich durch Spitze *und* Probe gemeinsam erzeugt: So könnte beispielsweise ein quadratisches Ansteigen der Zustandsdichte (Graphit), multipliziert mit einem parabolischen Anstieg (Spitze) ein lineares Produkt ergeben, wodurch nach dem Integrieren der gesuchte quadratische Term entsteht. Auf diese Weise kann ein kleines Intervall um 0 V (etwa $\pm \hat{V}_\omega \approx \pm 50$ mV) entstehen, in dem sich die Vorzeichen von I_r und I_{DC} voneinander unterscheiden. Bei Spannungen, die von 0 V verschieden sind, überwiegt jedoch der exponentielle Anteil des Tunnelspektrums, das induzierte Signal kehrt sein Vorzeichen um, so daß außerhalb dieses Intervalles I_r und I_{DC} wieder in die selbe Richtung fließen.

Hohe Leistungen verschieben die Kurve in Abbildung 4.5 zu noch höheren Beiträgen des gleichgerichteten Stromes. Eine Erklärung für das beobachtete Verhalten könnte eine Verletzung der Kleinsignalnäherung (siehe Abschnitt 2.4.1) sein, wonach nicht das Verhalten der I-V-Kennlinie in einem Punkt, sondern in einem Intervall ausschlaggebend für das induzierte Signal wäre. Normalerweise, d.h. bei moderaten Leistungen, wie sie bei den meisten Messungen verwendet wurden (≈ 0 dBm), ist die tatsächlich in den Tunnelübergang eingestrahlte Leistung zu niedrig, um diesen Effekt berücksichtigen zu müssen. Im Falle der in Abbildung 4.5 abgebildeten Kurve bei +10 dBm könnte die Kleinsignalnäherung jedoch nicht mehr gelten: Während die im vorigen Absatz gegebene Erklärung, das Verhalten bei 0 V befriedigend beschreiben kann, versagt sie bei der Begründung, warum I_r bei +3 dBm und bei

⁹Das Integral über das Produkt von Eingangssignal und Kennlinie (Faltung) verschwindet, weil das Eingangssignal symmetrisch ist.

+10 dBm nicht an dem selben Punkte sein Vorzeichen umkehrt. Diese Spannung ist jeweils durch die Kreuzungspunkte der Kurve bei -144 dBm (kein gleichgerichtetes Signal) mit den anderen beiden Kurven gegeben.

Experimentell läßt sich das Auftreten eines gleichgerichteten Stromes bis etwa -10 dBm hinunter nachweisen; die entsprechenden Leistungsabhängigkeitskurven kreuzen sich alle etwa in dem selben Punkt (etwa +10 mV). Bei zunehmender Leistung (> 3 dBm), wird die Signalamplitude zusätzlich durch Faltung der statischen I-V-Kennlinie mit dem eingestrahlteten Sinus erhöht (Verletzung der Kleinsignalnäherung). Im normalen HF-Tunnelbetrieb (Tunnelspannung ± 0.5 V; HF-Leistung ≈ 0 dBm) sollte also nur der nach der adiabatischen Näherung entstehende Tunnelstrom I_r einen Einfluss auf die Regelschleife des HF-STM haben.

4.1.3 Kontrastverhalten

In diesem Abschnitt wird zunächst der Einfluss der hochfrequenten Signale auf das Kontrastverhalten der normalen Tunnelstrombilder untersucht. Danach wird der Kontrast, welcher sich in den Bildern des Differenzfrequenzsignals ergibt, auf seine Abstandsabhängigkeit untersucht.

Die obigen Untersuchungen zur Spannungs- und Leistungsabhängigkeit haben gezeigt, daß durch das hochfrequente Wechselfeld ein Gleichstromanteil induziert wird, der von der STM-Regelschleife miterfaßt wird. Der Gesamtstrom, der konstant gehalten wird, ist mithin $I_{ges} = I_r + I_{DC}$. Eine hohe Leistung der eingestrahlteten HF-Signale bewirkt über eine Erhöhung von I_r eine Vergrößerung des Tunnelabstandes¹⁰.

Abbildung 4.6 zeigt den abstandsvergrößernden Einfluss der hochfrequenten Signale auf den DC-feedback Modus. Während der Aufnahme des Bildes im DC-feedback wurde das hochfrequente Signal ein- und ausgeschaltet. Ist das Signal eingeschaltet, so zeigt der entstehende hellere Streifen, daß der Tunnelstrom ansteigt (der z -Piezo wird durch die Regelschleife zurückgezogen). Der durch I_r verursachte Höhengsprung in Abbildung 4.6 beträgt etwa 0.1 nm. Gleichzeitig flacht der Kontrast innerhalb des hellen Streifens ab. Die Skizze in Abbildung 4.6 macht dies verständlich: Für sehr große Tunnelabstände verschwindet der atomare Kontrast. Dieses geschieht, weil die effektive Abklinglänge $1/\kappa$ ¹¹ über einem "Hügel" kleiner ist als über einem "Tal", wodurch der Kontrast (Höhendifferenz zwischen Hügeln und Tälern auf einer Linie gleicher Tunnelwahrscheinlichkeit) mit steigendem Abstand abflacht. Dieser Effekt ist besonders bei Metallen und Halbleitern stark ausgeprägt; Graphit hingegen weist eine spezielle elektronische Struktur auf (siehe Abschnitt 4.2.1 (S. 75)), durch welche die Korrugation der lokalen Zustandsdichte auch bei größeren Tunnelabständen erhalten bleibt. Daß sie trotzdem leicht abklingt, beweisen die vorliegenden Daten, wenngleich nicht in dem Maße, wie dies voraussichtlich

¹⁰Die vorangegangenen Abschnitte zeigen, daß der effektive Abstand durch die Richtung von I_r bestimmt wird; da I_r im allgemeinen jedoch in die selbe Richtung fließt wie I_{DC} , ergibt sich daraus eine Abstandsvergrößerung.

¹¹ κ wird über die abstandsabhängige Korrugation $\Delta(z) \propto 2/\kappa \exp(-\pi^2 z/a^2 \kappa)$ definiert [36].

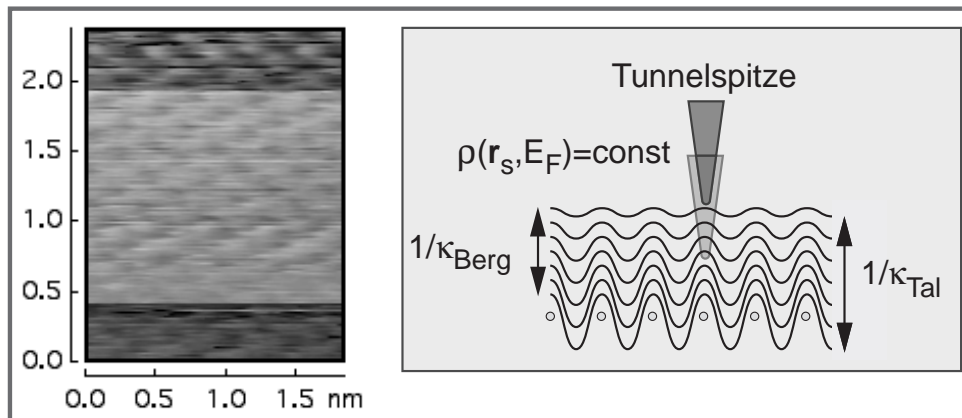


Abbildung 4.6: **Bildkontrast mit und ohne HF-Signal** Das linke Bild zeigt eine HOPG-Probe mit atomarer Auflösung: der Einfluss der Hochfrequenzsignale auf den DC-Tunnelbetrieb (DC-feedback; siehe Abschnitt 3.2.3 (S. 48)) wird gezeigt. Nur im mittleren Bildausschnitt ist auch das hochfrequente Signal (1.1 GHz; +3 dBm) angelegt; er zeigt den Einfluss des induzierten Gleichstromes I_r auf den Bildkontrast: Während sich der Gesamtstrom erhöht (heller), flacht der Kontrast gleichzeitig ab. Der durch I_r verursachte Höhengsprung beträgt ≈ 0.1 nm. Die nebenstehende Skizze veranschaulicht den Effekt. κ ist die effektive Abklinglänge der Probenzustandsdichte in den Tunnelspalt.

bei Metallen oder Halbleitern der Fall wäre.

Die theoretischen Arbeiten von Yeyati und Flores [31–33] postulieren eine starke Abhängigkeit des Bildkontrastes in den Bildern des *Differenzfrequenzsignales* vom Tunnelabstand (siehe Abbildung 2.10 (S. 25)). Auch diese Vorhersage wird in dieser Arbeit erstmals untersucht. Für die Untersuchungen ist es erforderlich, daß ein und die selbe Stelle mehrmals bei verschiedenem Tunnelabstand im AC-feedback abgerastert wird. Bei den entsprechenden Experimente macht man sich die Möglichkeit eines Spektroskopie-Modus zunutze, bei welchem jede Zeile des Bildes mehrfach bei unterschiedlichen Vorspannungen abgerastert wird. Dieser Modus, der eigentlich der Unterscheidung unterschiedlicher Oberflächenzustände dient, wurde so konfiguriert, daß jede Zeile zweimal abgerastert wurde: einmal mit der eingestellten Vorspannung (gleichbedeutend mit 0 V Modulation) und einmal mit einer größeren Vorspannung (die Differenz zur eingestellten Vorspannung ist die Modulationsspannung). Die vom Computer zeilensynchron ausgegebenen Modulationsspannung wurde nun *nicht* auf die Probenvorspannung geleitet, sondern stattdessen für eine Amplitudenmodulation des HF-Signales genutzt. Diese Modulation (Verringerung der HF-Leistung) bewirkt eine Verkleinerung des induzierten Differenzfrequenzsignales, wodurch die Regelschleife, *die sich im AC-feedback-Modus befindet*, den Tunnelabstand verkleinert. Durch gleichzeitiges Messen der z -Piezospaltung kann dieser Sprung des Tunnelabstandes direkt bestimmt werden. Es wird also jede Zeile zwei mal abgerastert, wobei der Tunnelabstand durch geschickte Verwendung der Modulationsspannung des Spektroskopiemodus umspringt. Auf diese Weise ist es möglich die Abstands-

abhängigkeit des atomaren Kontrastes in den Bildern des Differenzfrequenzsignales zu bestimmen.

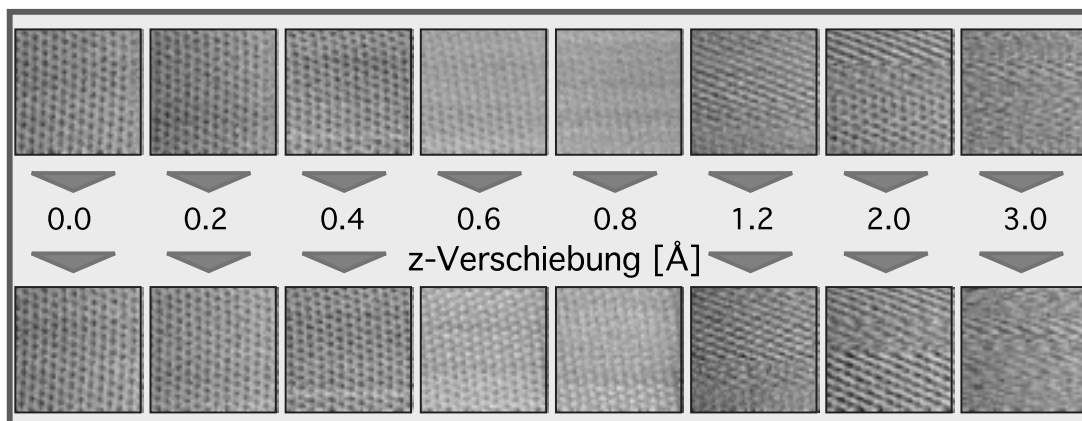


Abbildung 4.7: **Abstandsabhängigkeit des Bildkontrastes** Die obere Bildreihe zeigt atomar aufgelöste HOPG-Oberflächen des $\Delta\omega$ -Signales im AC-feedback Modus ($\omega = 1.2\text{GHz}$; $\Delta\omega = 17\text{kHz}$; $P_{1\&2} = 10\text{dBm}$). Die eingestrahelte HF-Leistung wurde zunehmend stärker moduliert (v.l.n.r.), womit der Tunnelabstand verändert wird (z -Verschiebung; siehe Text). Die untere Reihe zeigt zu jedem Bild der obigen Reihe das jeweils korrespondierende Bild bei einem um den angegebenen Betrag verkleinerten Tunnelabstand. Die Änderung des Kontrastes längs der beiden Reihen ist unwesentlich, da nur die relative Verschiebung, welche durch die Abstandsänderung hervorgerufen wird, interessiert.

Abbildung 4.7 zeigt eine Anzahl von Bildern, die im Zuge dieser Versuchsreihe aufgenommen wurden. Sie zeigen die mit dem $\Delta\omega$ -Signal atomar aufgelöste Oberfläche von HOPG (Differenzfrequenzsignal unter AC-feedback). Jedem Bild der oberen Reihe ist ein entsprechendes Bild in der unteren Reihe zugeordnet, bei dem der Tunnelabstand um den angegebenen Wert verkleinert wurde. Dabei spielt die sichtbare Änderung des Kontrastes entlang der beiden Reihen keine Rolle; sie weisen nur auf eine veränderte Tunnelspitze hin. Es ist lediglich zu bemerken, daß entlang der Reihen der atomare Kontrast zunehmend schlechter wird, je größer der Sprung ist, den der z -Piezo von Zeile zu Zeile vollführt. Die jeweils paarweise einander zugeordneten Bilder zeigen beide den selben Bereich der HOPG-Oberfläche, weil die Tunnelspitze in beiden Fällen genau den selben Pfad zurücklegt. Durch die oben beschriebene Technik kann eine Drift des Bildes weitestgehend vermieden werden. Eine Kontrolle hierfür bietet die Messung links in Abbildung 4.7, bei dem die Modulationsspannung 0 V betrug: wenn keine Drift auftritt, dann sollten Maxima und Minima der Bilder genau übereinstimmen. Daß dies tatsächlich der Fall ist wurde mittels 2D-Kreuzkorrelation zwischen oberem und unterem Bild bestimmt. Diese Methode ist geeignet, zwei Bilder mit großer Genauigkeit miteinander zu vergleichen. Tritt der Hauptkorrelationspeak¹² genau im Zentrum des Korrelationsbildes auf, so stimmen beide Bilder überein. Jede Abweichung des Peaks vom Zentrum gibt an,

¹²Bei zwei periodischen Strukturen, wie beispielsweise der Kristallstruktur eines Festkörpers,

wie das zweite Bild gegen das erste Bild verschoben ist. Diese Technik wurde auch angewandt, um die Verschiebungen der restlichen Bilder zu bestimmen; das Ergebnis dieser Berechnungen zeigt Abbildung 4.8.

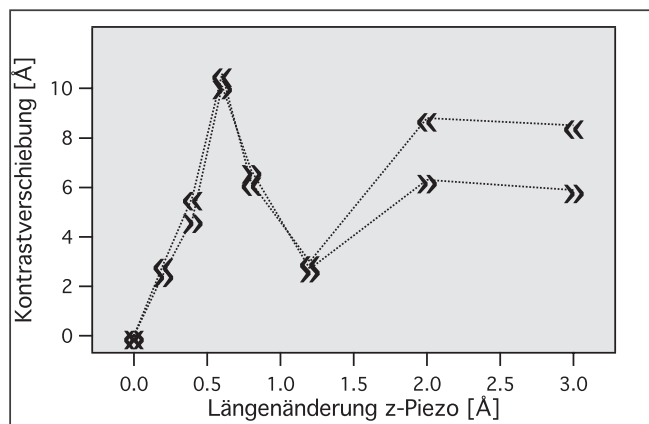


Abbildung 4.8: **Abstandsabhängigkeit des Bildkontrastes** Aus den Bildern der Abbildung 4.7 wurde mittels 2D-Kreuzkorrelation die Absolutverschiebung des Bildkontrastes ermittelt. Der abgebildete Graph zeigt diese Verschiebung in Abhängigkeit vom Tunnelabstand. Die mit “»” bzw. “«” bezeichneten Kurven bezeichnen Hin- bzw. Rückrichtung der Rasterbewegung. Der Fehler dieses Graphen kann beträchtlich sein; er beweist jedoch, daß der Kontrast des $\Delta\omega$ -Signales vom Tunnelabstand abhängt.

Abbildung 4.8 zeigt den Betrag der Verschiebung zwischen den einander zugeordneten Bildern der oberen und unteren Reihe in Abbildung 4.7. Daß diese Verschiebung tatsächlich eine Kontrastverschiebung ist und nicht durch eine laterale Drift hervorgerufen wird, beweist die Kontrollmessung mit dem Modulationshub “0”, die ganz links in Abbildung 4.7 zu sehen ist. Abnehmende Tunnelabstände lassen die Maxima und Minima zunächst wandern, bis die Kontrastverschiebung nach einer Maximalverschiebung wieder zu sinken beginnt. Leider werden die Messungen zu höheren z -Verschiebungen immer ungenauer¹³, weswegen Abbildung 4.8 lediglich die Vermutung zulässt, daß der Kontrast der $\Delta\omega$ -Bilder mit einer Periode von ≈ 0.12 nm bezüglich des Tunnelabstandes oszilliert. Wenngleich sich kein zwingender quantitativer Schluss aus den Daten ableiten läßt, so ist zumindest eine klare qualitative Deutung möglich: Der Kontrast in den Bildern des Differenzfrequenzsignales, d.h. die Lage der Maxima und Minima des Bildes bezüglich der wahren Position der Atomrumpfe, ist abstandsabhängig und ändert sich mit den konkreten Tunnelbedingungen (Tunnelspannung und -strom).

gibt es viele Maxima und Minima in der Kreuzkorrelationsfunktion. Immer dann, wenn das Bild gerade so weit verschoben wurde, daß die Maxima/Minima beider Gitter zusammenfallen, ergibt sich ein Peak in der Kreuzkorrelation. Da man jedoch weiß, daß das Bild in unserem Falle nicht derart stark verschoben werden kann, muß lediglich der zentrale Peak der Korrelationsfunktion beachtet werden.

¹³Siehe auch Abbildung 4.7; der atomare Kontrast verliert sich durch das ständige Springen des z -Piezos.

4.1.4 Zusammenfassung und Vergleich mit der Theorie

In diesem Abschnitt werden die bisherigen Ergebnisse zur Wechselwirkung von hochfrequenten Signalen mit dem Tunnelübergang zusammenfassend diskutiert. Diese Interpretation wird mit der mikroskopischen Theorie zur Einstrahlung von infrarotem Laserlicht in einen Tunnelübergang, die von L. Yeyati und F. Flores entwickelt wurde (Abschnitt 2.4.2 (S. 21)) verglichen.

Durch den Tunnelvorgang wird bei Einstrahlung eines hochfrequenten Signales ein Gleichstrom I_r induziert, dessen Betrag und Richtung vom Tunnelabstand, der Vorspannung und der eingestrahlten Leistung abhängt. Weiter wird bei der Einstrahlung *zweier* Signale zusätzlich ein Signal $I_{\Delta\omega}$ bei der Differenzfrequenz erzeugt, welches sich leicht verstärken und detektieren läßt und das ebenfalls von den genannten Parametern abhängig ist. Diese Abhängigkeiten verhalten sich wie folgt:

- Die **Abstandsabhängigkeit** des gleichgerichteten Signales I_r wurde zwar untersucht; sie ließ sich jedoch nicht ermitteln, da sie von der exponentiellen Abhängigkeit des “normalen” Tunnelstromes I_{DC} verdeckt wird. Das Signal $I_{\Delta\omega}$ bei der Differenzfrequenz zeigt hingegen ein Maximum bei etwa 0.2 nm vor dem mechanischen Kontakt von Tunnelspitze und Probe. Ein derartiges Maximum wurde ebenfalls in den theoretischen Arbeiten von Yeyati und Flores gefunden. Die Voraussage, die sich zunächst als formale Lösung der entsprechenden Schrödingergleichung ergibt, wurde von den Autoren so interpretiert, daß bei abnehmendem Tunnelabstand die Orbitale von Probe und Spitze derart stark überlappen, daß das elektromagnetische Feld zunehmend abgeschirmt wird, wodurch dessen Einfluss auf den Tunnelstrom schließlich abbricht. Die vorliegenden Ergebnisse indes lassen eine andere Interpretation wahrscheinlicher erscheinen. Alle Ergebnisse erklären sich zwanglos im Rahmen der adiabatischen Näherung, d.h. daß der Tunnelübergang lediglich dem äußeren Felde folgt, jedoch keine Energie absorbiert. In diesem Falle verhält sich das Mischsignal $I_{\Delta\omega}$ wie die zweite Ableitung der statischen I-V-Kennlinie, so daß ein Absinken und schließliches Verschwinden dieses Signals mit einem Verringern der Krümmung der I-V-Linie ganz einfach erklärt wird.

Daß diese Erklärung tatsächlich physikalisch sinnvoll ist, kann durch folgendes Gedankenexperiment leicht nachvollzogen werden: Nimmt man einen Metalldraht und legt an dessen Enden eine Spannung an, so verhält sich ein fließender Strom zunächst gemäß dem ohm’schen Gesetz. Beginnt man nun, den Draht an einer Stelle auseinander zu ziehen, so verringert sich der Querschnitt; sein Widerstand steigt, er bleibt aber zu jedem Zeitpunkte weiterhin ohm’sch. Sobald der Draht an der bewussten Stelle reißt und die beiden Drahtenden voneinander getrennt, jedoch in unmittelbarer räumlicher Nachbarschaft zueinander vorliegen, verhält sich der entstandene Tunnelübergang *nicht* länger ohm’sch. Vielmehr befindet sich eine Tunnelbarriere im Weg der Elektronen, deren Leitwert in nullter Näherung, d.h. unter Vernachlässigung der

tatsächlichen elektronischen Struktur der Elektroden, durch den semiklassischen Transmissionskoeffizienten $T(E, V, \mathbf{r})$ gegeben ist (siehe Gleichung 2.10), also exponentiell ansteigt. Unsere Experimente zeigen genau den umgekehrten Vorgang dieses Gedankenexperimentes: Das Zusammenbrechen der Tunnelbarriere beim Übergang zum Punktkontaktregime/ohmschen Regime. Diese Erklärung der Abstandsabhängigkeit des Differenzfrequenzsignales wird weiterhin dadurch unterstützt, daß es tatsächlich nahe am Punktkontakt zu null verschwindet. Würde lediglich das eingestrahlte Feld durch Abschirmung verringert werden, so müssten Abschirmströme (Umladungsströme) fließen, die ihrerseits durch die Nichtlinearität des Widerstandes im Tunnelübergang Fourierkomponenten bei $\Delta\omega$ aufweisen müssten. Das Signal könnte somit zwar verringert, nicht aber vollständig ausgeschaltet werden. Insbesondere bei der Geometrie unserer Experimente, bei der die Richtung des elektrischen Feldes mit der Richtung des Tunnelstromes zusammenfällt, ist eine Abschirmung bis zum völligen Verschwinden des Signales sehr unwahrscheinlich. Ein Meßartefakt, der durch ein Übersteuern des Verstärkers verursacht wird, ist ebenfalls auszuschließen, weil der DC-Tunnelstrom auch noch in dem Bereich steigt, in welchem das $\Delta\omega$ -Signal wieder fällt.

Das Zusammenbrechen der Tunnelbarriere und der Übergang zum ohm'schen Verhalten konnte bisher nur in einer experimentellen Arbeit beobachtet werden [58], weil die Dynamik des DC-Tunnelstromes offenbar zu hoch für solche Experimente ist. Als bislang zuverlässigste Methode zur Messung der effektiven Barrierenhöhe hat sich die Detektion eines durch Modulation des z -Piezos erzeugten $\partial I/\partial z$ -Signales erwiesen, welches nach Gleichung 2.10 (*S. 15*) proportional zur Wurzel der effektiven Barrierenhöhe ist. Der Tunnelabstand läßt sich dabei durch Tunnelspannung und Tunnelstrom vorgeben; ab einem gewissen Tunnelstrom (Größenordnung: 1000 nA), der einer Verringerung des Tunnelabstandes auf etwa 0.2-0.3 nm entspricht, läßt sich der Tunnelstrom nicht mehr zuverlässig konstant halten, so daß das Verhalten unterhalb dieser Abstände nicht verfolgt werden konnte. Die Beobachtung dieses Übergangs gelingt jedoch zuverlässig, wenn man anstelle der I_{DC} -V-Kennlinie (bzw. Regelung auf den DC-Tunnelstrom) deren Krümmung $\partial^2 I_{DC}/\partial V^2$ mißt. Während Strom ($I_{DC}(V)$) und Leitwert ($\partial I_{DC}/\partial V$) zu kleineren Abständen monoton steigen, durchläuft die Krümmung der I-V-Kennlinie ein Maximum und verschwindet schließlich wieder. Auf diese Weise ist der Dynamik des Systems eine obere Schranke gesetzt und das Verhalten kann - z.B. mittels eines Hochfrequenzmischsignales - beobachtet werden.

Es muß vermerkt werden, daß in dem betrachteten Abstandsbereich auch mechanische Wechselwirkungen zwischen Probe und Spitze eine große Rolle spielen; Chen et al. [58] schlugen eine zu kleinen Tunnelabständen zunehmende Kompression von Spitze und Substrat vor, so daß trotz Ausdehnung des z -Piezos, dessen Bewegung nicht mehr vollständig in eine Verkleinerung des Tunnelabstandes übersetzt wird. Dies würde zu einer gewissen Abflachung

der Kurven in Abbildung 4.1 (S. 59) führen. In einer umfassenden theoretischen Analyse zum Übergang zwischen Tunnelregime und mechanischem Kontakt bestätigte Ciraci [59] den Vorschlag von Chen et al. und führte mehrere Möglichkeiten an, wie der Strom sich bei noch kleineren Abständen verhält; entscheidend ist, ob sich die Spitze (Probe) hierbei plastisch deformiert und die Kontaktfläche sich verändert, oder nicht. Für den hier vorliegenden Fall des sehr weichen Graphits läßt sich eine leichte, aber reversible Deformierung annehmen¹⁴, so daß der Übergang zum ballistischen Regime ohne große Übergangsbereiche weich erfolgen wird. Somit ist eine Eichung des absoluten Tunnelabstandes über das Maximum des $\Delta\omega$ -Mischsignal immer noch keine universale Methode, da sie vom Materialsystem abhängt und jedes mal umfangreiche theoretische Berechnungen erfordert. Trotzdem läßt sich der Abstand des maximalen Mischsignals zuverlässig bestimmen und als Referenzpunkt für die z -Skala nutzen.

- Die **Spannungsabhängigkeit** von I_r und $I_{\Delta\omega}$ entsprechen der adiabatischen Näherung. Sowohl das $\Delta\omega$ -Mischsignal als auch das gleichgerichtete Signal I_r sind innerhalb der experimentellen Genauigkeit proportional zur zweiten Ableitung $\partial^2 I_{DC}/\partial V^2$ der statischen I-V-Kennlinie. Dies widerspricht der Theorie von Yeyati und Flores, die ein Maximum in der Spannungsabhängigkeit bei etwa 2 V voraussagt (siehe Abbildung 2.8 (S. 22)). Für die Abweichung unserer Ergebnisse von der theoretischen Voraussage lassen sich folgende Gründe anführen: Zunächst ist, wie bereits auf Seite 23 diskutiert, der Parameter α_0 , der benutzt wird, um die Hoppingelemente T_{SP} in eine Reihe zu entwickeln¹⁵ (siehe Gleichungen 2.21 (S. 23) und 2.22), $\approx 10^4$, d.h. $\gg 1$. Aus diesem Grunde konvergiert die Reihenentwicklung in Gleichung 2.22 nicht, wodurch auch die dort vorgenommenen Vereinfachungen zur Berechnung des Tunnelstromes (Vernachlässigen aller Terme ab dem dritten Glied der Reihenentwicklung) unzutreffend für unseren Fall werden. Yeyati und Flores hatten kleinere Werte für α_0 angenommen und die Theorie für wesentlich höherfrequente Felder (Infrarotlaser), jedoch kleinere elektrische Feldstärken im Tunnelübergang entwickelt. Außerdem wurde das Hoppingelement T_{SP} in Gleichung 2.21 als unabhängig von der Tunnelspannung definiert, was jedoch nur für sehr kleine Vorspannungen zulässig ist. Die beiden angegebenen Gründe führen zu einer Verschmierung und Verschiebung der vorausgesagten Maximumsstruktur zu höheren Tunnelspannungen¹⁶. Da der Meßbereich der I-V-Kennlinien auf etwa ± 3 V begrenzt ist kann es durchaus sein, daß das vorausgesagte Maximum zu höheren Spannungen verschoben wurde.

¹⁴Tatsächlich ist die Reversibilität gegeben: Nach Messung der z -Spektren konnte die HOPG-Oberfläche an der selben Stelle noch atomar aufgelöst werden.

¹⁵Nach Gleichung 2.22 ist α_0 durch $\alpha_0 = e\mathbf{E}_0 d/\hbar\omega_0$ gegeben. Der Parameter gibt das Verhältnis von Feldenergie im Tunnelspalt zur Photonenenergie an und ist entscheidend dafür, wie die Ankopplung der elektromagnetischen Strahlung innerhalb der Theorie nach Yeyati und Flores an den Tunnelübergang erfolgt.

¹⁶Private Korrespondenz mit F. Flores.

- Die **Leistungsabhängigkeit** der induzierten Signale I_r und $I_{\Delta\omega}$ bestätigt im wesentlichen die Voraussagen der adiabatischen Näherung. Beide Signale sind über einen weiten Bereich proportional zur eingestrahlten Leistung. Dies spricht für die adiabatische Näherung und sowohl gegen eine Absorption von Leistung aus dem Feld, als auch gegen thermische Effekte, wie eine thermische Modulation des Tunnelabstandes oder Thermoströme. Letztere fallen auch aus der Betrachtung heraus, weil ihre Richtung immer konstant bleibt, ungeachtet der anliegenden Vorspannung, so daß sie den DC-Tunnelstrom einmal vergrößern und bei umgekehrter Polarität der Vorspannung verringern müssten. Auch in den Versuchen von Völcker et al. [27, 60], bei denen Infrarotlaser in den Tunnelübergang eingestrahlt wurden, konnten selbst bei Laserleistungen von 100 mW keine Thermoströme nachgewiesen werden. Da Photonen dieser Energie ($h\nu \approx 0.1eV$) gerade den thermischen Anregungen entsprechen, ist die erwartete Erwärmung im Falle der Lasereinstrahlung wesentlich höher, als bei den Experimenten dieser Arbeit ($h\nu \approx 5\mu eV$). Gegen die These, daß der gleichgerichtete Strom I_r eine andere Herkunft hat, als Gleichrichtung an der nichtlinearen I-V-Kennlinie des Tunnelüberganges, spricht auch die genaue Korrelation von I_r mit $I_{\Delta\omega}$. Zusammenfassend belegen die aus den Experimenten zur Leistungsabhängigkeit gewonnenen Daten am zuverlässigsten die adiabatische Näherung, da sie hervorragend reproduzierbar sind und die Leistung P_ω proportional zu \hat{V}_ω^2 ist.
- Zum **Kontrastverhalten** haben Yeyati et al. lediglich einen Tunnelabstandsbereich von $z=0.275 \dots 0.4$ nm untersucht (siehe Abbildung 2.10 (S. 25)). Damit haben sie gezeigt, daß sich der Kontrast des I_r -, bzw. $I_{\Delta\omega}$ -Bildes innerhalb des z -Hubes von 0.125 nm invertieren sollte. Unsere Daten bestätigen dieses monotone Verhalten des Kontrastes innerhalb des betrachteten z -Bereiches nicht; vielmehr durchläuft die Kontrastverschiebung ein Maximum (bei etwa 0.06 nm z -Hub) und geht dann wieder zurück. Der weitere Verlauf der Kontrastverschiebung, so man zu größeren z -Verschiebungen übergeht, ist leider von Yeyati und Flores nicht berechnet worden; er ist jedoch auch experimentell mit relativ großen Fehlern behaftet (siehe Abbildung 4.8 (S. 70)). Das Kontrastverhalten tunnelmikroskopischer Bilder gehört experimentell zu den am schwersten reproduzierbaren Daten. Grund dafür sind die leicht möglichen Änderungen der elektronischen Zustände der Tunnelspitze [61], die beispielsweise bei einer Änderung von $l > 0; m = 0$ zu $m \neq 0$ ($l, m =$ Drehimpuls-, Magnetquantenzahl) den Kontrast invertieren können. Spitzenänderungen können nur als solche erkannt werden, wenn sie während der Aufnahme eines Bildes geschehen; passieren sie jedoch gleich zu Beginn einer Aufnahme oder zwischen zwei Aufnahmen, so kann sich die damit einhergehende Verschiebung des Bildkontrastes den anderen Daten überlagern, ohne daß sie erkannt wird. Aus diesem Grunde ist ein quantitativer Vergleich der vorliegenden Daten mit den Voraussagen von Yeyati und Flores nicht zuverlässig möglich; zumindest jedoch konnte einwandfrei bewiesen werden, daß der Tunnelabstand in der Tat

den Kontrast der $\Delta\omega$ -Bilder verschieben kann. Physikalisch liegt dies letztlich an den unterschiedlichen Abklinglängen der verschiedenen elektronischen Zustände, die zum Tunnelstrom beitragen (siehe auch Abschnitte 4.1.1 (S. 60) und 4.2.1 (S. 75)).

4.2 HF-STM: Abbildungen von Oberflächen

In diesem Abschnitt werden anhand einiger Bilder verschiedener Oberflächen (Graphit - HOPG und FeO_x) die Abbildungseigenschaften des HF-STM demonstriert. Die atomar aufgelösten topographischen Bilder Graphit stellen die Funktionstüchtigkeit des Gerätes unter Beweis. Die Bilder, die mit dem $\Delta\omega$ -Mischsignal erzeugt wurden, zeigen im Falle von Graphit und FeO_x , daß diese neuen Signale geeignet sind, um in Tunnelbildern topographische und elektronische Eigenschaften der Probe voneinander zu trennen. Schließlich wird gezeigt, daß auf schlecht leitenden Proben (Gesamtwiderstand im Bereich $10^6 - 10^9\Omega$) der Tunnelbetrieb im AC-feedback Modus einen erheblich stabileren Tunnelbetrieb ermöglicht.

4.2.1 Graphit

Graphit nimmt unter den Substraten für rastertunnelmikroskopische Untersuchungen eine Sonderstellung ein. Zunächst ist es aus praktischen Gründen hervorragend für STM-Experimente geeignet, weil es chemisch inert ist, so daß gleichermaßen im Vakuum [62], an Luft [63] und sogar in Wasser [64] mit atomarer Auflösung getunnelt werden kann. Es läßt sich weiterhin leicht durch Spalten der Kristalle entlang der Basalfläche präparieren (siehe Abschnitt 3.4 (S. 51)), wodurch sich große, atomar flache Terrassen von über 100 nm Breite ergeben. Zusätzlich zu diesen Eigenschaften, die eine leichte Handhabbarkeit zeitigen, zeigt Graphit aber auch interessante elektronische Eigenschaften, die durch den schichtweisen Aufbau des Materials zustande kommen.

Abbildung 4.9 zeigt die ideale Gitterstruktur von Graphit. Die Basalflächen bestehen aus Sechsringen in denen der atomare Abstand 1.415\AA beträgt. Diese Flächen sind im Falle der am häufigsten anzutreffenden hexagonalen Modifikation des Kohlenstoffes in einer alternierenden Schichtfolge $A \rightarrow B \rightarrow A$ übereinander gestapelt, wobei der Schichtabstand 3.354\AA beträgt. Es entsteht eine hexagonale Einheitszelle mit vier unterschiedlichen Gitterplätzen ($\{000\}$, $\{00\frac{1}{2}\}$, $\{\frac{2}{3}\frac{1}{3}0\}$, $\{\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}\}$). Da die atomaren Positionen aufeinanderfolgender Schichten gegeneinander verschoben sind, kann man in einer Schicht zwei verschiedene Atome A und B unterscheiden. Der Gitterplatz A hat unmittelbare Nachbarn in den darüber/darunter liegenden Schichten, Gitterplatz B hingegen nicht. Während eine einzelne Graphitschicht eine sechszählige Drehachse als Symmetrieelement aufweist, besitzt der Gesamtkristall aus diesem Grunde nur noch eine dreizählige Rotationsachse (selbst bei perfekter Stapelfolge). Diese Symmetrieverringerng bezüglich Rotation macht sich auch in den Tunnelbildern von Graphit bemerkbar.

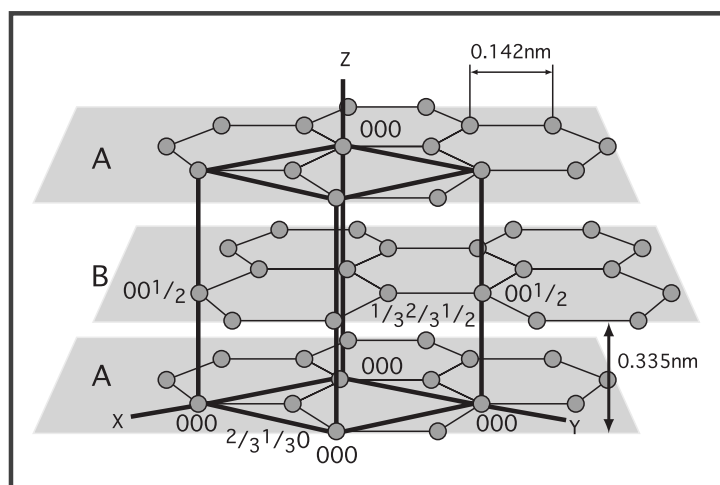


Abbildung 4.9: **Struktur von Graphit** Darstellung der idealen Graphitstruktur mit der hexagonalen Einheitszelle (Schichtfolge A→B→A), den Kristallachsen und den Koordinaten der vier verschiedenen Gitterplätze. Man kann man zwei verschiedene Kohlenstoffatome A und B an der Oberfläche unterscheiden: A (000) besitzt einen genau darunter liegenden Nachbarn ($00\frac{1}{2}$), während B ($\frac{2}{3}\frac{1}{3}0$) keinen solchen Nachbarn besitzt.

Die Bindung der Kohlenstoffatome geschieht über drei gerichtete kovalente sp^2 -Hybridorbitale, die koplanar angeordnet sind und paarweise einen Winkel von 120° einschließen. Daraus resultiert die Bildung der ebenen Schichten. Das verbleibende Elektron aus dem p_z -Orbital ist sowohl für die π -Bindungen innerhalb der Graphitschichten zuständig, als auch für den Zusammenhalt der Schichten untereinander. Dabei gibt es gemäß der eben beschriebenen Struktur zwei unterschiedliche p_z -Elektronen: Am Gitterplatz A ist ein Überlapp mit den darüber (darunter) liegenden Nachbarorbitalen möglich, woraus eine Aufspaltung in ein bindendes und ein antibindendes Orbital ergibt. Die resultierenden α -Bänder liegen über, bzw. unter der Fermienergie [65–67]. Im Gegensatz dazu können sich die p_z -Elektronen der Gitterplätze B nicht durch Überlapp mit den benachbarten Schichten delokalisieren; diese Elektronen bilden die sehr flachen β -Bänder, die doppelt entartet mit der Fermienergie zusammenfallen [66,67]. Daraus resultiert, daß die lokale elektronische Zustandsdichte der Probe am Orte des Spitzenzentrums und bei der Fermienergie durch diese Zustände dominiert wird; der Tunnelstrom bei kleinen Vorspannungen wird nach der Tersoff-Hamann'schen STM-Theorie von diesen Zuständen bestimmt [68]. Aus diesem Grunde liegen die Maxima der "normalen" DC-STM-Bilder an den Gitterplätzen B. Die Tunnelbilder bilden mithin nicht die kristallographische Position der Kohlenstoffatome ab, sondern lediglich jedes zweite Atom tritt als Erhebung in Erscheinung.

Die spezielle elektronische Struktur von Graphit bedingt auch, daß der atomare Kontrast im STM auch bei großen Tunnelabständen noch leicht erzielt werden kann. Die Korrugation der lokalen Zustandsdichte klingt in diesem Fall nicht so

schnell ab, wie dies bei typischen Metallen oder Halbleitern der Fall ist, sondern wie die Zustandsdichte selbst [69]. Wird der Tunnelabstand sehr klein, können zusätzlich riesige atomare Korngattungen bis zu 1.2 nm auftreten. Dieser Anstieg der Korngattung wurde von Soler et al. [70] durch elastische Deformation aufgrund interatomarer Kräfte zwischen Spitze und Probenoberfläche erklärt.

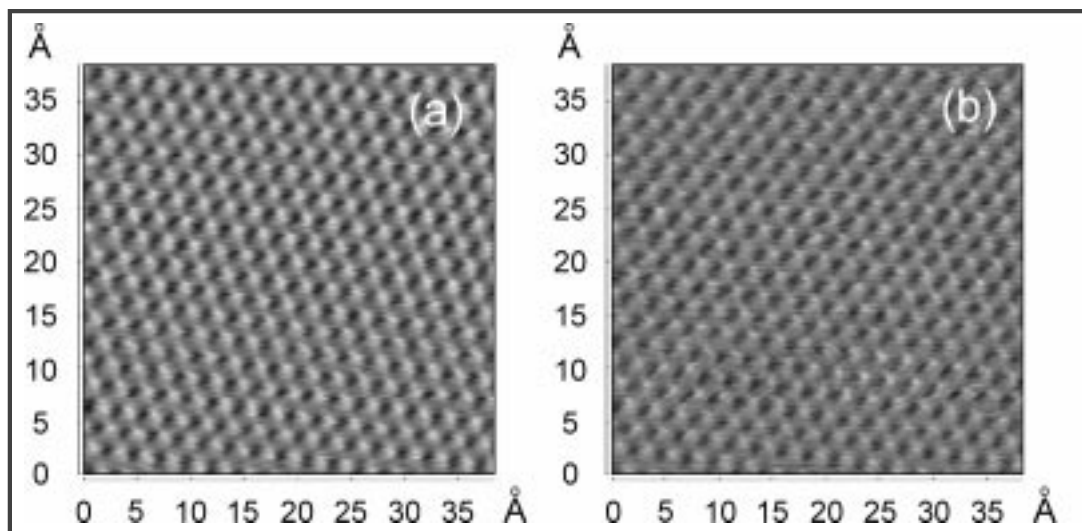


Abbildung 4.10: **DC-Feedback auf HOPG** Das linke Bild (a) zeigt eine topographische Aufnahme der HOPG-Oberfläche (Tunnelspannung -150 mV, Tunnelstrom 4.5 nA). Gleichzeitig wurde unter DC-feedback das $\Delta\omega$ -Mischsignal aufgezeichnet (620 MHz; $\Delta\omega = 17$ kHz; $P_{1\&2} = 5$ dBm). Die rechte Abbildung (b) zeigt dieses Bild; die Maxima und Minima liegen an denselben Positionen, wie im Bild (a).

Abbildung 4.10 (a) zeigt ein topographisches Bild der HOPG-Oberfläche. Die dreizählige Symmetrie bezüglich Rotation ist gut zu sehen. Dieses Bild wurde unter Einstrahlung zweier hochfrequenter Signale unter DC-feedback aufgenommen, d.h. der Strom $I_{ges} = I_{DC} + I_r$ wurde konstant gehalten. Da nach Abschnitt 4.1.2 beide Ströme bei einer Tunnelspannung von 150 mV in die selbe Richtung fließen (und I_r bei den verwendeten Leistungen auch viel kleiner ist, als I_{DC}), ist das linke Bild in Abbildung 4.10 tatsächlich ein Konstantstrombild, welches die Korngattung der lokalen Zustandsdichte abbildet. Gleichzeitig mit dem DC-Tunnelstrom wird ein Signal bei der Differenzfrequenz erzeugt und mit einem weiteren Datenakquisitionskanal korrespondierend zum DC-Tunnelstrombild aufgenommen. Abbildung 4.10 (b) stellt das aus diesem Signal gewonnene Bild dar. Es zeigt die selbe Korngattung, wie das DC-Tunnelstrombild; die Maxima und Minima beider Bilder stimmen überein. Obgleich dieses Bild den selben atomaren Kontrast zeigt wie das DC-Tunnelstrombild, besagt es noch nicht viel über den lateralen Kontrast, der sich mit dem $\Delta\omega$ -Signal erzielen läßt. Der Bildkontrast wird in diesem Falle durch die Abstandsabhängigkeit des $\Delta\omega$ -Signales, nicht aber durch dessen Abhängigkeit von der lateralen Position der Tunnelspitze erzeugt: Die DC-Regelschleife des STM variiert den

Tunnelabstand über den z -Piezo gerade so, daß der Tunnelstrom konstant gehalten wird. Diese Abstandsvariation macht sich auch im $\Delta\omega$ -Signal bemerkbar, das in derselben Weise variiert, da es in diesem Abstandsbereich ebenfalls exponentiell vom Tunnelabstand abhängig ist (siehe Abschnitt 4.1.1 (S. 59)). Die genaue Lage der Maxima/Minima im $\Delta\omega$ -Bild wird jedoch durch den Tunnelabstand bestimmt, wie bereits in Abschnitt 4.1.3 näher untersucht wurde. Verschiedene Einstellungen von Tunnelspannung bzw. -strom können somit die Lage der Atome bezüglich des DC-Tunnelbildes verschieben.

Das laterale Auflösungsvermögen des $\Delta\omega$ -Signales (Kontrastmechanismus) läßt sich durch zwei verschiedene Experimente testen: Entweder arbeitet man im “constant height”-Modus und nimmt gleichzeitig I_r und $I_{\Delta\omega}$ auf, oder man benutzt die Amplitude des $\Delta\omega$ -Mischsignales selbst als Eingangssignal für die Regelschleife des STM (AC-feedback). Die erste Methode hat sich aus Stabilitätsgründen als unpraktikabel erwiesen; zudem ist sie auf das Vorhandensein eines kontinuierlichen DC-Tunnelstromes angewiesen. Die zweite Methode wurde in dieser Arbeit extensiv angewendet und untersucht; Abbildung 4.11 zeigt ein Tunnelbild, bei dem das $\Delta\omega$ -Signal gleichzeitig Meß- und Regelsignal ist.

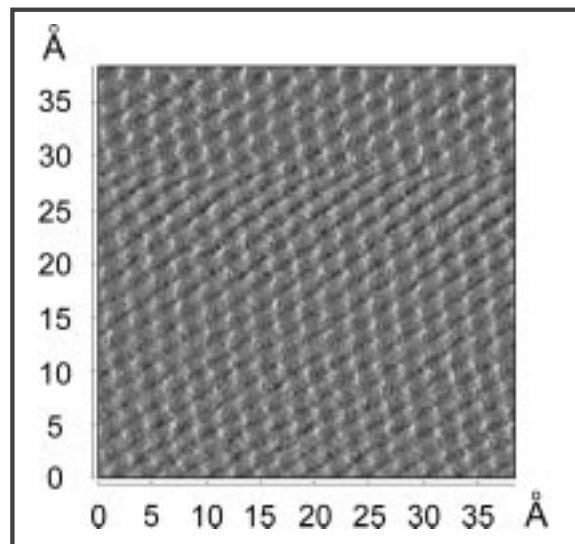


Abbildung 4.11: **AC-feedback auf HOPG** Dieses Bild einer HOPG-Oberfläche wurde im Transmissionsbetrieb unter AC-feedback aufgenommen (Tunnelspannung -150 mV; Regelpunkt $I_{\Delta\omega} = 0.6$ nA; $\omega = 620$ MHz, $P_{1\&2} = 0$ dBm). Das $\Delta\omega$ -Signal variiert auf atomarer Skala.

Abbildung 4.11 zeigt eines der wichtigsten Resultate dieser Arbeit: Das $\Delta\omega$ -Signal variiert wie das DC-Tunnelsignal auf atomarer Skala. Es ist damit genauso zur Untersuchung von Oberflächen geeignet, liefert jedoch einen anderen physikalischen Inhalt: die lokale Krümmung der I-V-Kurve. Die laterale Variation dieser Krümmung ist durch den variierenden Anteil verschiedener elektronischer Zustände, die zum Tunnelstrom beitragen, begründet. Deren Summe ergibt die Gesamtzustandsdichte, welche wiederum nach Gleichung 2.9 (S. 15) in die statische

I-V-Kennlinie eingeht. Es wird also in diesem Modus nicht wie im DC-feedback Modus die lokale Zustandsdichte in der Nähe der Fermienergie gemessen, sondern - lateral aufgelöst - die *Änderung* der Zustandsdichte bezüglich der Energie; d.h. die Methode ist sensitiv darauf, wie stark sich die Anzahl der Zustände in einem kleinen Energieintervall um die Energie $E_F + eU$ herum ändert. Diese Eigenschaft variiert ebenfalls auf atomarer Ebene, was durch Abbildung 4.11 belegt wird. Der atomare Kontrast in den $\Delta\omega$ -Bildern unter AC-feedback wird im übrigen nicht verstärkt, wenn man höhere HF-Leistungen verwendet. Im Gegenteil wird dadurch ein höheres $\Delta\omega$ -Signal erzeugt, wodurch sich der z -Piezo von der Probe fortbewegt und die atomare Korrugation abnimmt.

Die Änderung der Anzahl der Zustände bezüglich der Energie, die zum Tunnelstrom beitragen, variiert jedoch nicht nur auf atomarer Größenskala, wie in einem homogenen Festkörper, sondern insbesondere auch in chemisch inhomogenen Phasen auf einer größeren Längenskala. Lokalisierte Zustände, die fest gebunden sind, tragen lokal zu einer stärker gekrümmten I-V-Kennlinie bei als delokalisierte Zustände; an solchen Stellen sollte mehr Mischsignal erzeugt werden. Demnach kann man mit Hilfe des $\Delta\omega$ -Mischsignales lokale chemische Inhomogenitäten der Oberfläche von der Oberflächentopographie trennen. Zur Untersuchung dieses "chemischen Kontrastes" wurde die Graphitoberfläche elektrochemisch in verdünnter wässriger Salpetersäure (65%) oxidiert. Dieses wurde erreicht, indem das Potential am Graphit mit einem Potentiostaten etwa 20 min zwischen -0.8 V und +1.5 V (gegen Ag/AgCl-Referenz; 50 mV/sec) zyklisch durchgefahren wurde. Dadurch entstehen Interkalationsverbindungen der Salpetersäure, die über eine langsame (viele Tage andauernde) Oxidation des Kohlenstoffes die einkristalline Oberfläche des HOPG zerstören [71, 72]. Während dieses Vorganges bildet sich eine chemisch inhomogene Oberfläche aus, die für die Untersuchung eines "chemischen Kontrastes" geeignet ist.

Abbildung 4.12 zeigt die Oberfläche der oxidierten HOPG-Probe in einem Bereich von 350×350 nm. Das linke Bild zeigt die topographischen Daten (DC-feedback), das rechte die korrespondierenden $\Delta\omega$ -Daten. Die Topographie läßt erkennen, daß die elektrochemische Behandlung tatsächlich die glatten Terrassen zerstört hat, welche nun in mehrere kleinere Facetten zerfallen sind. Dies stimmt mit den AFM-Untersuchungen von Hathcock et al. überein, nach denen das Graphit zunächst "Blasen" aufwirft (durch entstandenes CO_2 , welches sich zwischen den Schichten des Graphitkristalles ansammelt), die dann unter Zurücklassen von ein bis fünf Monolagen tiefen Löchern verschwinden. Auf den glatten Flächen dieser Probe läßt sich jedoch immer noch atomare Auflösung mit dem STM erzielen. Interessant ist nun ein Vergleich des Kontrastverhaltens von topographischen und $\Delta\omega$ -Bildern. Während der Graben, welcher im unteren Drittel des Bildes quer über das die gesamte Fläche verläuft sowohl in der der Topographie, als auch im Differenzfrequenzsignal dunkel erscheint, ist das kreisförmige Gebilde, welches sich am unteren Bildrand befindet, im topographischen Signal als Vertiefung, im $\Delta\omega$ -Signal jedoch als Erhebung sichtbar. Hier bestätigt sich die oben ausgesprochene Vermutung, daß sich anhand des $\Delta\omega$ -Signales topographische von elektronischen Eigenschaften

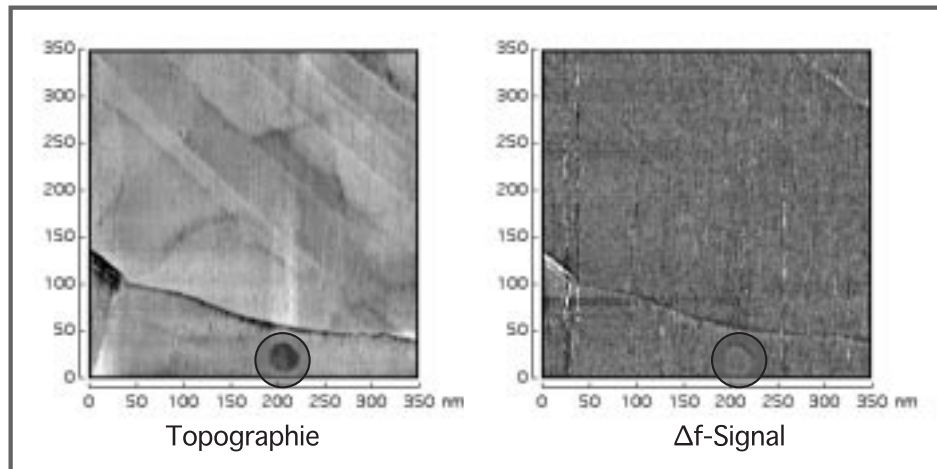


Abbildung 4.12: **Oxidierte HOPG-Oberfläche** Diese HOPG-Oberfläche wurde elektrochemisch oxidiert (siehe Text). Das DC-Tunnelbild ist links abgebildet, das dazugehörige $\Delta\omega$ -Signal zeigt das rechte Bild (Tunnelspannung -500 mV; Tunnelstrom 1.5 nA; $\omega=1.2$ GHz, $\Delta\omega=26$ kHz $P_{1,2} = -3$ dBm). Der Kreis bezeichnet eine Stelle, an der sich der Kontrast in Topographiesignal und $\Delta\omega$ -Signal gerade umgekehrt verhalten.

im STM trennen lassen. Obwohl beim Abrastern des kreisförmigen Gebietes der DC-Strom sinkt, steigt das $\Delta\omega$ -Signal; an dieser Stelle ist die HOPG-Oberfläche chemisch modifiziert. Die p_z -Elektronen, die normalerweise delokalisierte Zustände bilden, sind hier wahrscheinlich durch Bindung mit der interkalierten Salpetersäure lokalisiert worden. Somit sind die halbmetallischen Eigenschaften der Probe an dieser Stelle lokal gestört, was ein Absinken des DC-Tunnelstromes nach sich zieht. Gleichzeitig zeigt die lokale Zustandsdichte solcher Verbindungen mehr Struktur, als das ungestörte Substrat; die Krümmung der lokalen I-V-Kennlinie steigt¹⁷ und das $\Delta\omega$ -Signal nimmt zu.

Die Umkehr des Kontrastes an Kanten, wie etwa in der linken unteren Ecke der Bilder in Abb. 4.12 ist hingegen nicht unbedingt als lokale chemische Information zu werten: Beim Überqueren der Kante entsteht im DC-Tunnelstrom ein kleiner Sprung, dessen Fourier-Transformierte viele Frequenzen enthält. Dieses kurzzeitige Anschwellen des Breitbandrauschens wird auch vom Lock-in Verstärker detektiert (erkennbar am kurzzeitig stark erhöhten Phasenrauschen), so daß beim schnellen Rastern Stufenkanten immer mit hellen Kanten im $\Delta\omega$ -Signal einhergehen.

4.2.2 Fe-O-Phasen

Die vorliegenden Eisen-Sauerstoff-Phasen wurden zunächst als reine Eisenfilme unterschiedlicher Dicke (1.5-30 nm) im UHV hergestellt (siehe Abschnitt 3.4). Durch

¹⁷Leider ist die Spitze bei der Aufnahme der lokalen I-V-Kennlinien zu Abbildung 4.12 zerstört worden.

Lagern an Luft jedoch nimmt das chemisch sehr reaktive reine Metall Luft, CO_2 und Wasser in nicht zu bestimmendem Umfange auf, teilweise unter chemischer Umwandlung (Oxidation). Dabei können nichtstöchiometrische, thermodynamisch metastabile Phasen entstehen, die sich jedoch aufgrund der kinetischen Hemmung des Systems nur sehr langsam weiter zum thermodynamischen Minimum bewegen. Es wurde versucht, ähnlich den Experimenten zu chemisch modifizierten HOPG-Proben mit dem HF-STM eine Unterscheidung von elektronischen (chemischen) und topographischen Gegebenheiten der Probe vorzunehmen.

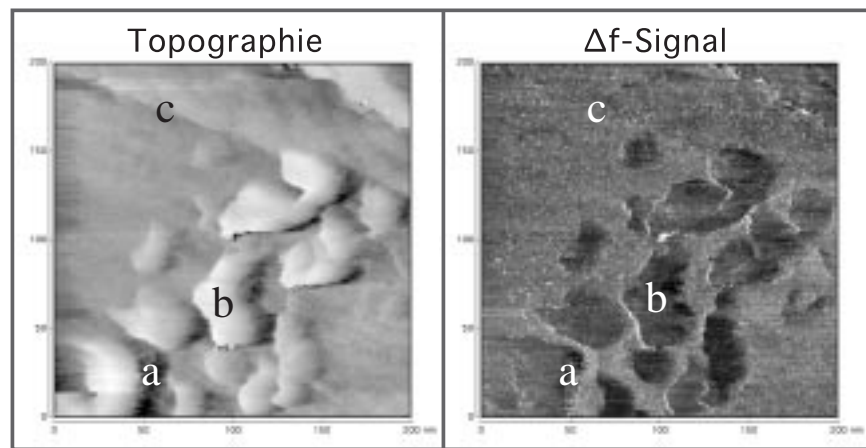


Abbildung 4.13: **FeO_x-Oberfläche** Das linke Bild zeigt die Topographie eines an Luft gelagerten 2 nm dicken Eisenfilmes; das rechte Bild zeigt das dazugehörige $\Delta\omega$ -Bild ($V=150$ mV, $I=2.5$ nA, $\omega=1.1$ GHz, $\Delta\omega=17$ kHz, $P_{1\&2}=1$ dBm). Bezüglich des Bildkontrastes lassen sich drei verschiedene Bereiche unterscheiden: (a) Bereiche gleichen Kontrastes, (b) Bereiche umgekehrten Kontrastes und schließlich Bereiche, deren Kontrast vom $\Delta\omega$ -Signal gar nicht erfasst wird, wie die Kante (c).

Abbildung 4.13 zeigt unter DC-feedback aufgenommene Bilder eines 2 nm dicken Eisenfilmes¹⁸. Das linke Bild zeigt die scheinbare Topographie des Filmes, das rechte Bild zeigt das dazugehörige $\Delta\omega$ -Bild. Vergleicht man den Kontrast, mit welchem die Merkmale der Oberfläche durch die beiden Signalen abgebildet werden, so finden sich drei verschiedene Bereiche: Es gibt Merkmale die in beiden Bildern mit dem selben Kontrast dargestellt werden (a). Weiter gibt es Bereiche, die mit umgekehrtem Kontrast abgebildet werden (in Abbildung 4.13 mit (b) gekennzeichnet), und schließlich gibt es den Fall, daß ein Merkmal, welches sich im topographischen Bild findet, gar nicht im $\Delta\omega$ -Bild auftaucht (c). Die im vorherigen Abschnitt an der oxidierten HOPG Probe gewonnenen Erkenntnisse lassen sich auch auf die Interpretation dieser Bilder anwenden: Bei Gebieten gleichen Kontrastverhaltens handelt es sich demnach um topographische Merkmale; (a) scheint mithin ein kurzer Graben

¹⁸Versuche, atomare Auflösung auf den FeO_x-Filmen zu erzielen, schlugen fehl. Dieses ist jedoch nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, daß der atomare Kontrast selbst im UHV infolge chemischer Umsetzung mit den Restgasen (siehe Abschnitt 3.4) nach wenigen Stunden verschwindet.

zu sein. Gebiete mit umgekehrtem Kontrastverhalten deuten auf chemisch modifizierte Oberflächen hin. Die mit **(b)** bezeichneten Gebiete in Abbildung 4.13 sind im Topographiebild hell, während sie im $\Delta\omega$ -Signal dunkel erscheinen, woraus sich folgern läßt, daß es sich hierbei um Cluster handelt, die sich “metallischer” verhalten, als ihre Umgebung. Das Absinken des $\Delta\omega$ -Signales an diesen Stellen bedeutet im Rahmen der adiabatischen Näherung eine weniger stark gekrümmte statische I-V-Kennlinie, was mit der glatteren Struktur der Zustandsdichte von Metallen in Einklang stünde. Um diese Zuordnung der Gebiete zu chemischen Modifikationen der Oberfläche zu überprüfen wurden lokale I-V Spektren zusammen mit den topographischen und $\Delta\omega$ -Bildern aufgenommen.

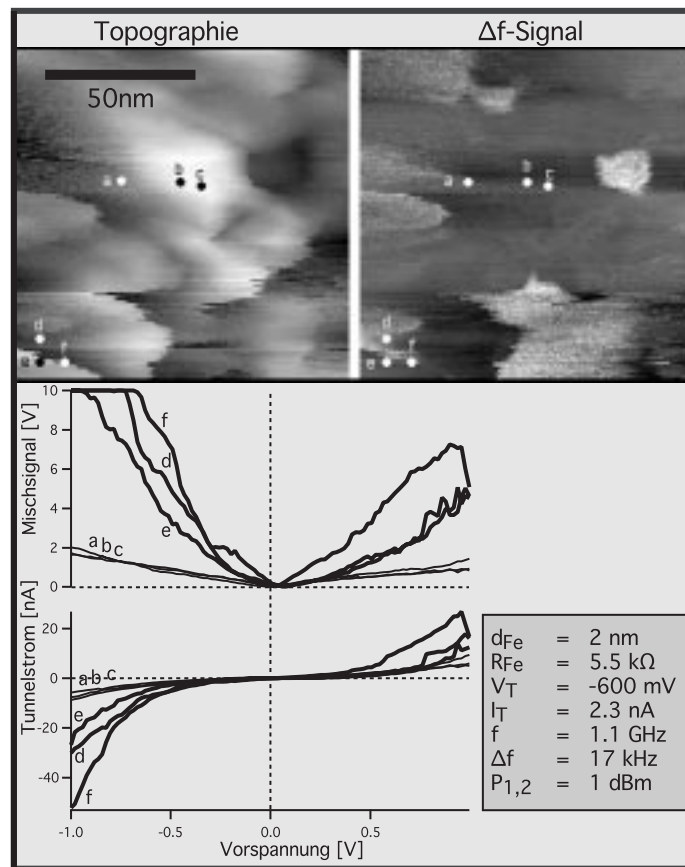


Abbildung 4.14: **Lokale Spektren auf FeO_x** Zusätzlich zu den topographischen und $\Delta\omega$ -Bildern wurden an den gekennzeichneten Punkten die lokalen I-V und $\Delta\omega$ -V Kennlinien aufgenommen. Die Parameter bezeichnen: d_{Fe} = Dicke des Eisenfilmes; R_{Fe} = Gleichstromwiderstand des Eisenfilmes; V_T und I_T Tunnelspannung, bzw. -strom. Es ist ersichtlich, daß an Stellen, die topographisch hell und im Mischsignal dunkel abgebildet werden, flachere Kennlinien existieren als bei Stellen mit dem umgekehrten Kontrastverhalten.

Abbildung 4.14 zeigt das Ergebnis dieser Messungen; an den bezeichneten Punkten wurden die darunter abgebildeten Spektren aufgenommen. An den Positionen

(a), (b) und (c) lassen sich flache Tunnelspektren messen; auch das Signal der korrespondierenden $\Delta\omega$ -Spektren ist klein. Obgleich diese Punkte im topographischen Bild scheinbar auf verschiedenen Gebieten der Probe liegen ((b) und (c) auf einem hellen Gebiet, (a) in einem dunkleren Gebiet), liegen sie im $\Delta\omega$ -Bild in einem gemeinsamen dunklen Bereich. Die Spektren und das $\Delta\omega$ -Bild sprechen dafür, daß die Probe an diesen drei Positionen metallisch ist, und der topographische Kontrast zwischen ihnen tatsächlich von der Korrugation der Oberfläche herrührt.

Die Tunnelspektren an den Positionen (d), (e) und (f) sind vergleichsweise steil. Die entsprechenden $\Delta\omega$ -Spektren zeigen, daß hier ein stärkeres Signal induziert wird, als an den Positionen (a), (b) und (c). Vergleicht man das topographische mit dem $\Delta\omega$ -Bild, so liegt in Position (d) ein umgekehrtes Kontrastverhalten vor. Die Punkte (e) und (f) liegen auf der Grenze zweier verschiedener Bereiche. Dieses bestätigt die im vorherigen Absatz geäußerte Vermutung, daß es sich um einen "chemischen Kontrast" handelt, bei dem die hellen Stellen in der Topographie die metallischeren Stellen bezeichnen, die hellen Stellen im $\Delta\omega$ -Bild hingegen die stärker oxidierten Bereiche¹⁹. Die Methode liefert jedoch keine Aussage zur tatsächlichen chemischen Zusammensetzung der Oberfläche, sondern sie unterscheidet lediglich Gebiete mit unterschiedlich stark strukturierter Zustandsdichte.

Die Ergebnisse aus Abbildungen 4.13 und 4.14 legen nahe, daß der untersuchte Eisenfilm durch Lagerung an Luft in eine inhomogene FeO_x -Phase umgewandelt wurde, die jedoch noch Cluster reinen Eisens (oder zumindest einer weniger stark oxidierten Fe-O-Phase) enthält. Der gesamte Film ist nach wie vor metallisch leitfähig, wenngleich die metallischen Cluster kein verbundenes Netzwerk bilden; Grund hierfür ist die Leitfähigkeit der gebildeten Fe-O-Phasen, in denen neben einigen stärker lokalisierten oxidischen Zuständen immer noch metallische Bänder existieren können. Die mit dem $\Delta\omega$ -Signal aufgenommenen Bilder lassen diese Interpretation zu; würden lediglich die normale topographischen Tunnelbilder vorliegen, so wäre eine derartige Unterscheidung von topographischem und chemischem Kontrast schlecht möglich.

Es wurden auch Bilder im AC-feedback Modus aufgenommen, die im Wesentlichen genauso aussehen wie die DC-feedback Abbildungen 4.13 und 4.14, weswegen sie hier nicht gezeigt werden. Es ist jedoch zu bemerken, daß sich insbesondere auf Substraten mit hohem ohm'schen Widerstand (Bereich von $\text{M}\Omega$ - $\text{G}\Omega$), auf denen die DC-Regelschleife zunehmend instabil wird, dennoch ein stabiler und ruhiger Tunnelbetrieb im AC-Modus möglich ist. Ein tatsächlicher Informationsgewinn ist aber nur durch die Aquisition *beider* Signale möglich, da beide Signale sowohl von der lokalen elektronischen Struktur, als auch von der Topographie der Oberfläche abhängen. Die spezifische Weise dieser Abhängigkeiten ist jedoch voneinander verschieden, so daß sich diese Gegebenheiten nun unterscheiden lassen. Im AC-Modus läßt sich darüberhinaus ein stabiles Tunneln auf sehr hochohmigen Substraten realisieren; ein gleichzeitiges Aufnehmen des DC-Stromes ist immer noch möglich.

¹⁹ "Metallischer" heißt in diesem Falle eine bezüglich der Energie glattere Zustandsdichte.

4.3 HF-STM: Nichtleiter

In diesem Abschnitt werden die Experimente zur Untersuchung von Nichtleiteroberflächen mit dem HF-Tunnelmikroskop vorgestellt. Dabei wurde schrittweise vorgegangen: In einem ersten Schritt wurden leitende Eisenschichten untersucht, die jedoch auf einem isolierenden Substrat präpariert waren, so daß kein Gleichstrom zwischen Probe und Spitze fließen konnte. In einem zweiten Schritt wurde zu dünnen nichtleitenden Filmen übergegangen (PMMA auf Gold bzw. Graphit ; MgF_2 auf Gold). Schließlich wurde versucht, mit dem HF-STM auf einkristallinen Proben massiver Nichtleiter ein kontinuierliches Tunnelsignal zu etablieren.

4.3.1 Elektrisch isolierte, leitende Proben

Der erste Schritt zum Studium nichtleitender Materialien mit dem Hochfrequenztunnelmikroskop war die Unterbrechung des Signalstromkreises bei leitenden Substraten, indem die leitende Schicht isoliert (ohne seitlichen oder rückwärtigen Kontakt) mit der Tunnelspitze in Wechselwirkung gebracht wurde. Experimentell wird dieses bewerkstelligt, indem ein dünner leitender Eisenfilm auf ein massives nichtleitendes Substrat (MgO) aufgedampft wurde, so daß kein elektrischer Kontakt mit dem Probenhalter oder anderen leitenden Teilen des Mikroskopes mehr besteht. Normaler DC-Tunnelbetrieb auf einer solchen Probe ist unmöglich (überprüft), jedoch läßt sich ein kontinuierliches Regelsignal erhalten, wenn man im Reflexionsbetrieb mit dem Hochfrequenzmischsignal arbeitet (AC-feedback).

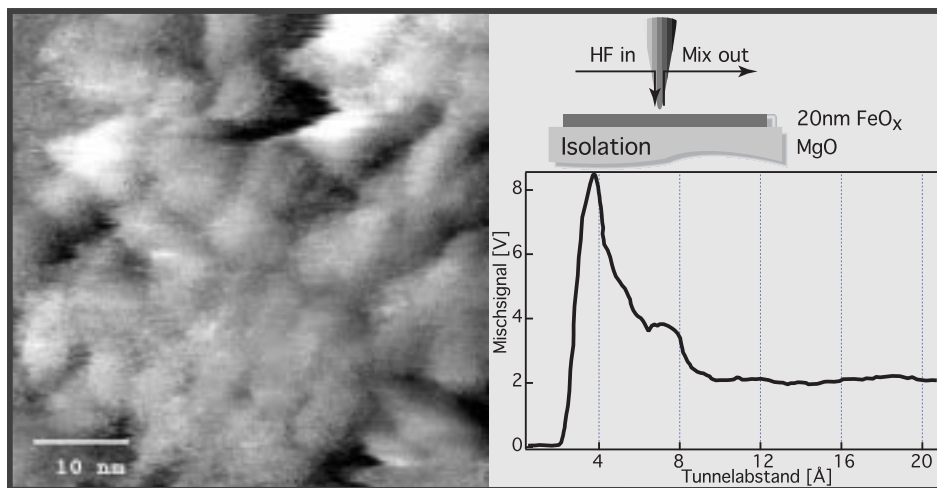


Abbildung 4.15: **Elektrisch isolierte FeO_x Schicht** Eine leitende FeO_x Schicht, die elektrisch isoliert auf einem MgO Substrat untersucht wurde, läßt sich im Reflexionsaufbau bei AC-feedback untersuchen, obwohl kein DC-Strom fließen kann ($\omega=1.2\text{GHz}$; $\Delta\omega=17\text{kHz}$; $P_{1\&2}=3\text{dBm}$). Das Diagramm rechts unten zeigt die Abstandsabhängigkeit des detektierten Mischsignals; der Nullpunkt der Abstandsskala liegt beim Beginn des Punktkontaktregimes.

Abbildung 4.15 zeigt das Bild eines FeO_x -Filmes, der elektrisch isoliert (“floating” bezüglich der HF- und DC-Masse) ist; rechts verdeutlicht eine kleine Skizze den Versuchsaufbau. Die in den Abbildungen 4.13 und 4.14 bereits gezeigte Topographie dieser an Luft gelagerten Filme findet sich auch in diesen Bildern wieder. Das Diagramm in Abbildung 4.15 zeigt die Abstandsabhängigkeit des detektierten Signales. Es wurde nicht wie die üblichen z -Spektren automatisch akquiriert, sondern mit einem analogen Rampengenerator (z -Spannung) und einem XY-Schreiber aufgenommen. Auch für den elektrisch isolierten leitenden Film ergibt sich der bekannte Signalverlauf (siehe Abschnitt 4.1.1 (*S. 59*)), wonach das Mischsignal $\approx 0.2\text{--}0.3$ nm vor dem Punktkontakt ein Maximum durchläuft. Eine genauere Betrachtung des Graphen zeigt, daß schon bei größeren Abständen ein kleines, relativ abstandsunabhängiges konstantes Signal existiert. Es ist hierbei nicht ganz klar, ob es sich um ein kapazitives Signal, oder um einen Meßartefakt handelt; spätere Untersuchungen ergaben, daß dieses Signal nur manchmal auftritt. Solch ein Verhalten könnte aus der veränderten Spitzengeometrie rühren, die eine unterschiedliche Kapazität hervorruft. Zieht man jedoch die älteren Versuche an HOPG in Betracht, so scheint eine artefaktische Herkunft des Signales wahrscheinlicher (Mischen an kleinen Nichtlinearitäten im Signalweg).

Wird der Abstand klein genug für eine signifikante Tunnelwahrscheinlichkeit, so ist ein HF-Tunneln zwischen Spitze und Probe unter deren zeitweiliger elektrischer Aufladung möglich. Die Amplitude des Signales ist im Bereich von 0.5-1.3 GHz weitgehend unabhängig von der Frequenz (hierbei muß die in Abbildung 3.8 (*S. 40*) gezeigte S_{11} -Reflexionsfunktion des HF-Mikroskopes berücksichtigt werden), so daß offenbar keine merkliche Begrenzung des Ladungsflusses (Coulomb-Blockade) durch die Aufladung der Probe besteht, d.h. die Aufladung der Probe am Spitzenort ist infolge der sofortigen Delokalisierung der Ladung über die gesamte FeO_x -Schicht sehr klein. Wäre die Anzahl der Ladungen, die pro Halbzyklus des HF-Signales übertragen werden können, begrenzt, so müsste die Signalamplitude frequenzabhängig werden. Das Signal würde zu tiefen Frequenzen hin absinken, weil die Zeit pro Halbzyklus steigt, wobei mehr Ladung übertragen werden kann. Schließlich kann auch die Abstandsabhängigkeit des Signales als Indiz für ein Tunnelsignal gewertet werden. Das Durchlaufen eines Maximums und Absinken des Signales in der Nähe des mechanischen Kontaktes legt nahe, daßes sich tatsächlich um ein Tunnelsignal handelt: kapazitiv hervorgerufene Signale müssten ein monotoneres Verhalten zeigen. Hier zeigt sich wiederum der Übergang vom Tunnel- zum ballistischen Regime.

4.3.2 Dünne nichtleitende Schichten

In einer zweiten Stufe der Experimente wurde versucht, auf dünnen Schichten nichtleitender Materialien, welche auf ein leitendes Substrat aufgebracht waren, ein kontinuierliches Tunnelsignal mit dem HF-Tunnelmikroskop zu erzeugen. Es wurden dünne Schichten verwendet, damit zwischen Probenoberfläche und Spitze ein möglichst hoher Anteil des gesamten elektrischen Potentials abfällt, wodurch sich die Wahrscheinlichkeit, auf die Nichtleiteroberfläche zu tunneln, erhöht.

Als Proben wurden hierbei etwa 120 nm dicke PMMA-Schichten auf Gold bzw. Graphitsubstraten und eine etwa 60 nm dicke MgF_2 -Schicht auf Gold verwendet. MgF_2 läßt sich leicht durch thermisches Verdampfen im Vakuum in dünnen Schichten aufbringen. Die 60 nm dicken Schichten sind glatt (2 nm rms bei $50\mu\text{m}^2$ -AFM Messungen) und hart, was verhindern soll, daß sich die Tunnelspitze in das Material bohrt und schließlich durch die Schicht hindurch getunnelt wird, anstatt auf die Oberfläche der Schicht. Die PMMA-Schichten wurden durch Aufschleudern einer Lösung des Monomers und anschließende Polymerisation bei 150°C (2h in Stickstoffatmosphäre) hergestellt. Durch die Drehzahl läßt sich beim Aufschleudern die Dicke der Schicht einstellen; es wurde die höchstmögliche Drehzahl gewählt, so daß sich eine Schichtdicke von etwa 120 nm ergab. Die dünnen nichtleitenden Schichten wurden jeweils auf eine etwa 100 nm dicke Goldschicht aufgebracht, die ihrerseits auf ein Glimmersubstrat aufgedampft wurde. Auf diese Weise wurde der Rückkontakt für die nichtleitenden Schichten hergestellt. PMMA-Schichten wurden zusätzlich auf einem HOPG-Substrat untersucht.

Die Tunnelexperimente wurden bei großen Vorspannungen (± 5 -10 V) und hohen eingestrahnten HF-Leistungen ($P_{1\&2} = 12$ dBm) durchgeführt, um eine große Signalamplitude zu erzeugen. In beiden Fällen - MgF_2 und PMMA - zeigt sich, daß trotz des hohen makroskopischen Widerstandes der Schichten²⁰ ein Gleichstrom mit dem Tunnelmikroskop detektiert werden kann. Dieser Strom ist bei weitem nicht so stabil, wie ein normales DC-Tunnelsignal. Im Falle des MgF_2 konnte indes kein Mischsignal detektiert werden. Andererseits wurde bei den PMMA-Schichten ein hohes $\Delta\omega$ -Mischsignal erzeugt, welches sich auch als sehr stabiles Regelsignal verwenden läßt. Die z -Spektren gaben schließlich Auskunft über die Natur der detektierten Signale: Das DC-Signal bei den MgF_2 -Schichten ist im Bereich der Meßfehler unabhängig vom z -Abstand. Es verschwindet entweder vollkommen bei großen Abständen, ändert sich aber zu kleineren Abständen nach seinem Eintreten nur noch geringfügig. Daraus und aus dem Fehlen eines Mischsignales läßt sich schließen, daß es sich bei dem detektierten Signal wahrscheinlich um Kriechströme handelt, die seitlich vom Gold auf die MgF_2 -Schicht fließen. Vermutlich fungiert hier die an Luft unvermeidliche wässrige Adsorptionsschicht als Leiter²¹; dieses würde auch die große Instabilität des Signales erklären.

Abbildung 4.16 zeigt das z -Spektrum auf PMMA: in einem Bereich von 20 nm (maximaler Hubbereich des z -Piezos; dieses entspricht etwa 25 "normalen" Tunnelabständen!) steigt der Strom linear mit sinkendem Abstand. Daß der Strom beim Entfernen der Spitze von der Probe (rechts der gestrichelten Nulllinie) nicht zu null verschwindet, heißt, daß die Spitze in das relativ weiche Polymer hinein gebohrt wurde, wodurch die effektive Schichtdicke sinkt. Wie weit die Spitze vor dem Erreichen des Regelpunktes in das Material gebohrt wurde, läßt sich schlecht ermitteln; zumindest muß die verbleibende Schicht dicker als 20 nm sein, wie das z -Spektrum

²⁰Der makroskopische Widerstand war zu hoch, um mit einem Keithley 197A-Multimeter (Meßbereich bis $100\text{M}\Omega$) über zwei Edeltastspitzen gemessen zu werden.

²¹Zusätzliche Ladungsträger ergeben sich durch die zwar geringe, doch endliche Löslichkeit von Magnesiumfluorid in Wasser; Löslichkeitsprodukt bei 25°C : $K_L = 6 \times 10^{-9} \text{mol}^3/\text{l}^3$

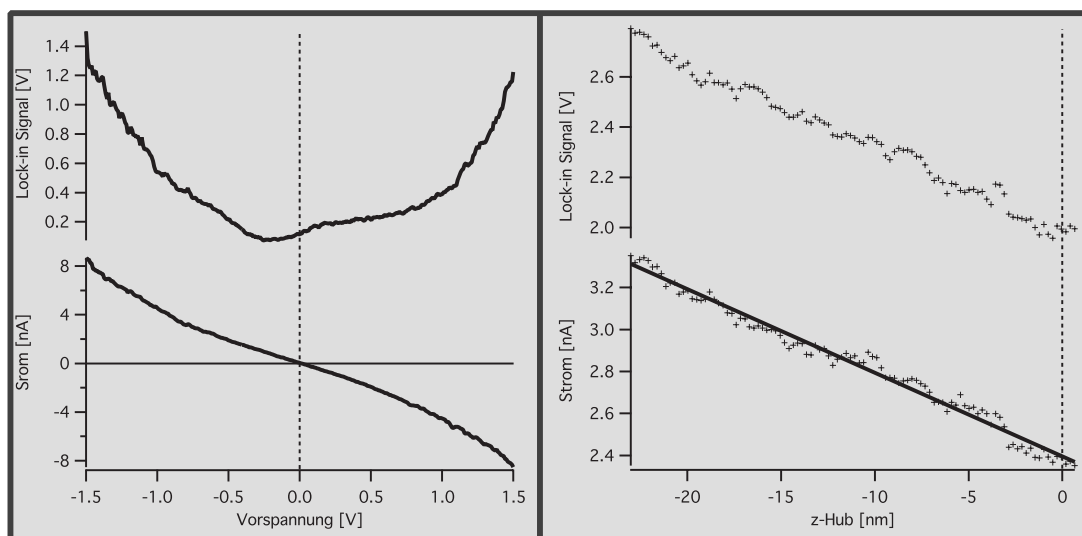


Abbildung 4.16: **Spektren auf PMMA Links** ist die Abhängigkeit des detektierten Stromes und des Mischsignals von der Vorspannung gezeigt ($\omega = 1.1\text{GHz}$; $\Delta\omega = 17\text{kHz}$; $P_{1\&2} = 1\text{dBm}$). Der Strom ist geringfügig nichtlinear von der Spannung abhängig; es wird ein spannungsabhängiges Mischsignal generiert. Das rechte Diagramm zeigt die z -Spektren. Über den gesamten Hub des z -Piezos steigen Strom und Mischsignal linear an. Als 0-Punkt der z -Skala dient hier der durch die Regelschleife vorgegebene Abstand ($V_{Bias} = -0.6\text{ V}$; $I = 2.4\text{ nA}$).

beweist. Das PMMA selbst ist offenbar leitfähig; gleichwohl es einen hohen spezifischen Widerstand von $\approx 1.5 \times 10^{10}\Omega/\text{nm}$ hat, kann ein kontinuierlicher Strom die dünne Schicht durchfließen. Dieser DC-Strom verschwindet auch nicht bei kleinen Spannungen ($< \pm 0.5\text{V}$) und kleinen HF-Leistungen (-3 dBm). Daraus folgt, daß es sich wahrscheinlich nicht um einen leitfähigen Kanal handelt, der durch einen elektrischen Durchschlag geschaffen wurde, sondern um eine tatsächlich vorhandene Leitfähigkeit des Polymers. Weiterhin gibt es - sicher bedingt durch den speziellen Transportmechanismus im Polymer - eine geringe Nichtlinearität im Widerstandsverhalten des PMMA (siehe I-V-Kennlinie links in Abbildung 4.16); es entsteht ein grosses, stabiles Mischsignal. Benutzt man dieses als Regelsignal, so lassen sich Bilder aufnehmen, die jedoch wie erwartet keine Korrugation zeigen. Das Verhalten der PMMA-Filme ist weitgehend unabhängig vom leitfähigen Substrat; die Ergebnisse auf HOPG ähneln denen auf Gold in den wesentlichen Merkmalen. Der PMMA-Film ist nicht ganz homogen; er besitzt viele porenartige Löcher mit einem Durchmesser von etwa 100 nm^{22} . Selten geschieht es, daß die Tunnelspitze in solch ein Loch trifft; dann *tunnelt* man durch die verbleibende sehr dünne PMMA-Schicht hindurch und kann unter Umständen sogar die atomare Struktur des Substrates abbilden.

Zusammenfassend haben die Untersuchungen an dünnen nichtleitenden Schichten ergeben, daß die Restleitfähigkeit der Filme - durch Kriechströme oder die Ei-

²²Diese Löcher wurden mit dem AFM gefunden. Sie entstehen vermutlich bei der Abkühlung des Filmes nach der Polymerisation; die Schrumpfung des Filmes reißt ihn auseinander.

genleitfähigkeit der Filme bedingt - immer noch für ein detektierbares DC-Signal ausreicht. In diesem Falle kann ein Mischsignal erzeugt werden, wenn der Widerstand nichtlinear ist. Die Verwendung halbleitender Substrate kann zudem noch ein kapazitives Mischsignal durch die nichtlineare Spannungsabhängigkeit der Raumladungskapazität (siehe nächstes Kapitel 4.5) hervorrufen. Dieses kapazitive Signal läßt sich auch durch dünne nichtleitende Schichten hindurch detektieren [18,20], liefert jedoch keine Aussage zur Oberfläche der nichtleitenden Schicht. Tunneln *auf* die Oberfläche der Filme konnte in dieser Arbeit nicht beobachtet werden. Vermutlich lassen sich auf dünnen Filmen, die im Vakuum präpariert und untersucht werden, eindeutigere Aussagen hierzu treffen, da sich hier Kriechströme vermeiden lassen.

4.3.3 Massive Nichtleiter

Im letzten Schritt zur Prüfung der Möglichkeit, mit dem HF-STM die Oberflächen nichtleitender Substrate abbilden zu können, wurden massive Nichtleiter untersucht. Bevor man jedoch danach trachtet, Abbildungen der nichtleitenden Oberflächen zu erhalten, muß zunächst geklärt werden, ob sich überhaupt ein kontinuierliches Signal detektieren läßt, wenn die Tunnelspitze in die unmittelbare Nähe der Probe gebracht wird.

Um dieses zu untersuchen, wurden einkristalline Substrate mit polierter Oberfläche verwendet (Abmessungen $10 \times 5 \times 0.5$ mm): MgAl_2O_4 , MgO , LiAlO_2 , LiTaO_3 , SrTiO_3 , $\text{ZrO}_2\text{:Y}$, SrLaAlO_4 , sowie SrLaGaO_4 . Der Rückkontakt wird durch die Klemmfeder hergestellt, mit deren Hilfe die Kristalle im Probenhalter festgehalten sind. Da die Regelschleife des STM und der Lock-in Verstärker träge auf Transienten reagieren, kann es passieren, daß während des Annäherns der kleine Abstandsbereich, in welchem sich ein Mischsignal ergeben könnte, durchfahren wird, ohne daß sich die Regelschleife stabilisiert; das Signal würde "übersehen" werden²³. Aus diesem Grunde wurde während des Annäherns ein x - t -Schreiber an den Ausgang des Lock-in Verstärkers (genauer: des Vektoranalysators) angeschlossen, um jeglichen Signalausschlag zu registrieren. Der Lock-in Verstärker wurde auf eine im Vergleich zu den üblichen HF-Tunnelexperimenten hundertmal höhere Empfindlichkeit eingestellt (1mV), und der Verstärker wurde bei der zehnfachen Verstärkung (10^9V/A) betrieben. Es wurden verschiedene Tunnelspannungen zwischen -10 und +10 V ausprobiert (in 2 V-Schritten) und bei einer HF-Leistung von $P_{1\&2}=12$ dBm gearbeitet. Der Verlauf der Annäherung wurde mit einem optischen Mikroskop verfolgt, um bei der mechanischen Berührung von Probe und Spitze das Experiment abbrechen zu können. Obgleich die Empfindlichkeit des Aufbaus etwa 4 Größenordnungen über dem normalen HF-Tunnelaufbau liegt, konnte bei keinem der verwendeten Substrate ein Mischsignal detektiert werden. Auch ein DC-Signal wurde nicht detektiert. Die Tunnelspitze kann bis zum mechanischen Kontakt angenähert werden, ohne daß

²³Dies ist insbesondere beim hier betrachteten $\Delta\omega$ -Signal der Fall, da es in seiner Abstandsabhängigkeit ein Maximum durchläuft. Weiter gibt es beim Einsetzen des Mischsignales eine Zeit von etwa 500 msec in der sich die Phase des Signales erst einmal stabilisieren muß.

sie einen Bereich durchläuft, in welchem sich ein vom Geräterauschen signifikant verschiedenes Signal detektieren läßt.

4.3.4 Diskussion

In diesem Abschnitt wird zunächst die Ursache dafür, daß auf massiven Nichtleitern mit dem HF-STM kein Tunnelsignal gefunden wurde, aufgezeigt. Der zweite Teil der Diskussion beschäftigt sich mit den Experimenten von G.R. Kochanski und der Arbeitsgruppe um P.S. Weiss, aus denen die Möglichkeit spricht, mit dem HF-STM nichtleitende Materialien untersuchen zu können.

Zur Erklärung des Negativresultates auf massiven Nichtleitern soll nun der Potentialabfall im Tunnelspalt näher betrachtet werden. Dieser Potentialabfall wird sich in der Folge als wesentlich für das Gelingen eines Tunnelexperimentes auf Nichtleitern herausstellen, da die Potentialdifferenz zwischen Spitze und Probenoberfläche die eigentliche Triebkraft für ein kontinuierliches Tunneln ist. Aus diesem Grunde wird im folgenden hergeleitet, wie sich das elektrische Potential verhält, wenn zwischen die beiden Elektroden eines Tunnelexperimentes zusätzlich ein nichtleitendes Dielektrikum geschoben wird.

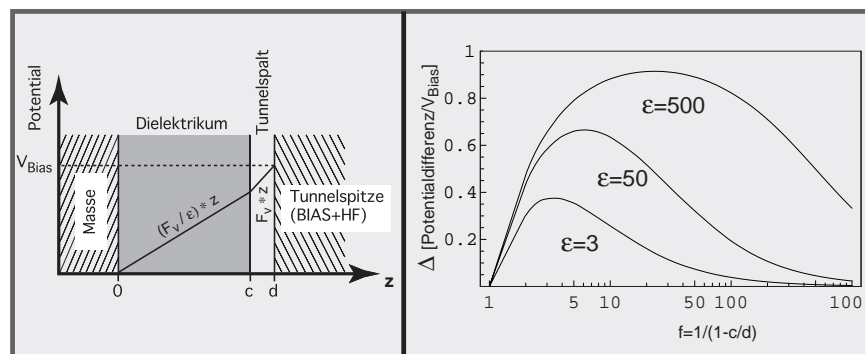


Abbildung 4.17: **Potential im Tunnelspalt** Der linke Graph zeigt eine Skizze zur Berechnung des Potentials an einer dielektrischen Probenoberfläche (siehe Text). Der rechte Graph zeigt die Abhängigkeit des Potentials auf der Probenoberfläche in Abhängigkeit von der Dicke des Dielektrikums bei unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten. Der lineare Potentialabfall ergibt sich entlang einer ausgezeichneten Trajektorie, die den Mittelpunkt der Spitzenkrümmung lotrecht mit der Probenoberfläche verbindet. (linker Graph)

Abbildung 4.17 zeigt eine Skizze zur Berechnung des Potentialverlaufes im Tunnelexperiment mit eingeschobenem Dielektrikum. Vor dem Einbringen des Dielektrikums (normales Tunnelexperiment) befindet sich die Spitze am Orte d und die Probe am Ort c ; der dazwischenliegende Vakuumspace (Tunnelabstand) hat die Breite $d - c$. Um die Berechnungen zu vereinfachen, wird eine punktförmige Quelle (Senke) angenommen, von der aus getunnelt wird; dadurch kann das dreidimensionale Problem auf ein eindimensionales Problem reduziert werden. Eine weitere Vereinfachung ist die Annahme einer bevorzugten Tunneltrajektorie entlang der Flächennormalen, die

die Probenoberfläche mit dem Krümmungsmittelpunkt der Tunnelspitze verbindet. Entlang dieser Trajektorie ist die Änderung des Tunnelpotentials pro Wegelement konstant und es ergibt sich der in Abbildung 4.17 gezeigte lineare Potentialverlauf [73].

Zur Berechnung des Potentials an der Oberfläche eines Nichtleiters im STM wird nun folgende gedankliche Umordnung des normalen Experimentes vorgenommen: Erst zieht man die Elektroden auf einen neuen Abstand d auseinander, um Platz für das dazwischenliegende Dielektrikum zu schaffen. Dadurch wird das Potential am ursprünglichen Ort c um den Faktor $k = \frac{c}{d}$ verringert. Nun wird das Dielektrikum so in den Tunnelspalt gelegt, daß seine Oberfläche (jene, von der getunnelt werden soll) an den Ort c der ursprünglichen Probenoberfläche zu liegen kommt, d.h. sich im "normalen" Tunnelabstand $d - c$ von der Spitze befindet. Dann führt man der Übersichtlichkeit halber das Längenmaß $f = \frac{1}{1-k} = \frac{d}{d-c}$ ein, d.h. den Faktor, um den das Dielektrikum dicker ist als der Tunnelspalt. Das ortsabhängige Potential, das parametrisch von der Dielektrizitätskonstante des Materials abhängt, ergibt sich damit zu $V_\epsilon = \frac{f-1}{(\epsilon-1)+f}$. Interessant ist nun die Potentialdifferenz zwischen den Orten d und c , welche die Tunneltriebkraft bildet. Deren absoluter Wert ist jedoch ebenfalls noch nicht entscheidend (er läßt sich durch die Spannung zunächst beliebig einstellen); vielmehr interessiert der Gewinn an Potentialdifferenz, welcher durch die Polarisierbarkeit des Dielektrikums erzeugt wird. Aus diesem Grunde bildet man letztlich noch die Differenz zur Potentialdifferenz eines imaginären Festkörpers mit der Dielektrizitätskonstante des Vakuums.

$$\Delta_{vac}\Delta_{d-c}V = \frac{f-1}{f} - \frac{f-1}{(\epsilon-1)+f} \quad (4.1)$$

Zusammenfassend wurde im beschriebenen Gedankenexperiment folgendes getan: Zunächst wurde die Potentialdifferenz zwischen den Orten c und d durch Auseinanderziehen der Elektroden um den Faktor c/d verringert und dann wieder um den in Gleichung 4.1 angegebenen Betrag erhöht, indem ein Dielektrikum der Dicke c eingeschoben wurde. Der rechte Graph in Abbildung 4.17 zeigt diese Erhöhung des Potentials durch das Dielektrikum. Die x -Achse gibt die Dicke des Dielektrikums in Einheiten des Tunnelabstandes an (quasi nm). Die y -Achse bezeichnet die Differenz des Potentials zum Potential mit dem selben Elektrodenabstand, aber ohne Dielektrikum in Einheiten des Maximalpotentials (Potentialdifferenz zwischen Spitze und leitender Gegenelektrode). Für $f = 1$ verschwindet die Differenz der Potentiale, weil das Dielektrikum hier die Dicke "null" hat. Bei unendlicher Dicke des Dielektrikums wird die Differenz ebenfalls wieder 0, weil das gesamte Feld im Dielektrikum abfällt, so daß der Tunnelspalt kaum noch ins Gewicht fällt. Mithin folgt, daß bei massiven Nichtleitern für die Potentialdifferenz zwischen Spitze und Probenoberfläche das Potential $V_{gesamt}(1-k)$ eingesetzt werden kann, ungeachtet der dielektrischen Konstante des Materials. Das Feld verringert sich bei massiven Nichtleitern also in etwa um den Faktor, den der Elektrodenabstand größer als der Tunnelabstand ist. Zwischen beiden Grenzwerten des obigen Graphen liegt ein Maximum, d.h. an diesen

Stellen ist das Feld mit Dielektrikum größer als ohne dieses, wobei der Unterschied selbst bei sehr hoher Dielektrizitätskonstante nicht einmal eine Größenordnung beträgt. Was durch Auseinanderziehen der Tunnelelektroden an Potentialdifferenz verloren wurde, kann auch durch Dielektrika hoher Dielektrizitätskonstante nicht kompensiert werden. Aus diesem Grunde ist die Dicke des nichtleitenden Substrates einer der Hauptfaktoren für das Gelingen eines HF-Tunnelexperimentes. Ihr Maximum durchlaufen die Kurven - abhängig von der Dielektrizitätskonstante - bei einer Dielektrikumsdicke von etwa 3-15 Tunnelabständen; dies entspricht sehr dünnen Schichten von 2-10 nm, also keinen massiven Nichtleitern.

Der Hauptgrund für das Misslingen der HF-Tunnelversuche auf massiven Nichtleitern liegt also in dem oben besprochenen zu geringen Feldabfall zwischen Tunnelspitze und nichtleitender Probe. Die Potentialdifferenz zwischen Spitze und Probe stellt die Triebkraft eines kontinuierlichen Tunnelns dar; fehlt sie, so gibt es lediglich das einmalige Tunneln zur Herstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes (Ausgleich der Fermienergien). Selbst wenn die sehr kleine Potentialdifferenz, welche beim Anlegen einer Spannung immer noch zwischen Spitze und Probe besteht, zu einem Tunneln führen sollte, so ist die statische I-V-Kennlinie für derart kleine Spannungen linear (siehe Abschnitt 2.3 und Abbildung 2.4 (*S. 16*)) und es würde sich kein Mischsignal ergeben. Die Leistung der eingestrahlten HF-Signale läßt sich überdies nicht beliebig steigern, weil die verwendeten Hochfrequenzbauelemente bei steigender Signalamplitude zunehmend nichtlinearer arbeiten und Meßartefakte erzeugen. Auch die Probenvorspannung läßt sich nicht nach Gutdünken erhöhen, weil sonst - durch den kleinen Radius der Tunnelspitze bedingt - Feldemission eintritt. Es scheint mithin nicht möglich, mit dem HF-STM die Oberfläche eines massiven Nichtleiters durch schnell abwechselndes hin- und hertunneln weniger Elektronen abzubilden.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen dieser Arbeit, hat G.P. Kochanski in seiner Veröffentlichung von 1989 [14] berichtet, mit der in Abbildung 4.18 dargestellten Versuchsanordnung dünne Nichtleiterschichten abbilden zu können. Das dargestellte Mikroskop war das erste Tunnelmikroskop, das mit einem Signalweg für hochfrequente Wechselfelder ausgestattet war. Es basiert auf der Erzeugung von Harmonischen der Grundfrequenz an Nichtlinearitäten des Tunnelüberganges; in diesem Falle wurde speziell die dritte Harmonische detektiert. Da hierbei Signale im GHz-Bereich entstehen, ist ein vergleichsweise komplizierter Aufbau zur Detektion der Signale vonnöten. Ein eigens konstruierter Mikrowellenresonator (1-2 MHz Bandbreite), dessen genaue Resonanzfrequenz zudem aktiv geregelt werden muß, dient dem Auffangen des generierten Signales.

Mit diesem experimentellen Aufbau wurden WSe_2 , dünne Schichten der "natürlichen Oxide" von Kupfer und Aluminium, sowie eine 100 nm dünne Schicht AOT auf einem Goldsubstrat²⁴ untersucht. Alle genannten Substrate eignen sich jedoch nicht zur Demonstration der Fähigkeit des Mikroskopes, Nichtleiteroberflächen ab-

²⁴AOT ist ein Salz: $\text{Na}_2\text{bis}(2\text{-ethyl})\text{hexylsulfosuccinat}$. AOT kann nematische Phasen (Flüssigkristalle) bilden.

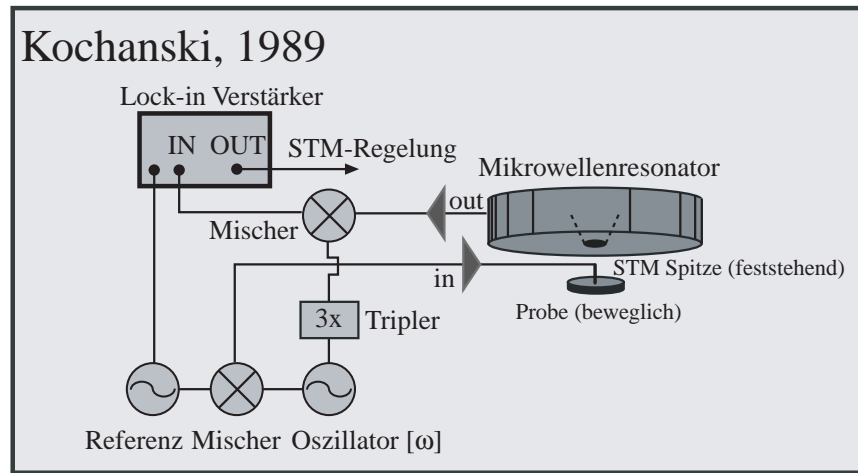


Abbildung 4.18: **Erstes HF-STM von G.P. Kochanski** Ein HF-Generator erzeugt das hochfrequente Eingangssignal ($\omega = \frac{2}{3}$ GHz); das Signal wird von einem zweiten Generator mit 40 kHz phasenumgetastet. Durch einen Frequenzverdreifacher kann das im Mikroskop entstehende Signal bei der dritten Harmonischen 3ω nach einem Homodynschema nachgewiesen werden. Zur Detektion des Signales ist ein abstimmbarer Mikrowellenresonator notwendig, dessen Resonanzfrequenz aktiv geregelt wird.

bilden zu können. Im Falle des WSe_2 haben spätere Arbeiten gezeigt [15, 21], daß das detektierte Signal bei kleinen Spannungen hauptsächlich durch die spannungsabhängige Kapazität der Raumladungszone generiert wird. Es handelt sich mithin um ein Signal, das durch Umladungsströme, anstatt durch Tunnelströme erzeugt wird.²⁵

Die oxidischen Schichten sind wohl die geeignetsten Kandidaten für dünne nichtleitende Schichten. Gerade die Oxide des Kupfers stellen jedoch eine schlechte Wahl dar: unter ihnen gibt es sowohl metallisch leitende, als auch halbleitende Phasen [74, 75]. Die “natürlichen Oxide” von Cu sollten demnach ähnlich den in dieser Arbeit untersuchten Eisenschichten gut leitfähig sein²⁶, sind also keine nichtleitenden Schichten. Analog verhält es sich mit den Oxidschichten des Aluminiums. Obgleich es sich hier um das Oxid eines Hauptgruppenmetalles handelt, spielen insbesondere die Reinheit der Schicht (Einbau von Fremdelementen, wie Alkalimetallionen), ihre Dicke und ihre strukturelle Homogenität für ihre elektrische Leitfähigkeit eine entscheidende Rolle; nur kontrolliert erzeugte Oxide eignen sich für die Demonstration des Mikroskopes auf Nichtleitern. Die z -Spektren Kochanskis zeigen denn auch, daß in diesem Falle das 3ω -Signal beim mechanischen Kontakt von Probe und Tunnelspitze einsetzt. Dies spricht gegen einen Tunnelstrom und für einen Restleitwert oder ein kapazitives Signal.

²⁵Zudem ist der Halbleiter WSe_2 auch bei kleinen Tunnelspannungen noch ein passabler Leiter, wie aus der statischen I-V-Kennlinie [15] hervorgeht.

²⁶Jeder an Luft gelagerte Kupferdraht besitzt diese “natürliche Oxidschicht” und ist dessen ungeachtet ein hervorragender Leiter.

Genauere Ergebnisse der Untersuchungen auf AOT schließlich finden sich in der bezeichneten Arbeit gar nicht. Es läßt sich jedoch auch hier vermuten, daß eine Restleitfähigkeit vorhanden ist. Diese Annahme drängt sich auf, wenn man die analogen Experimente auf PMMA, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, zu Vergleichen zieht. Im Gegensatz zu PMMA, welches als makromolekulares Netzwerk homöopolarer Bindungen weitgehend frei von beweglichen Ladungsträgern sein sollte, ist AOT eine niedermolekulare Verbindung, die zudem Ionen enthält. Bei vergleichbarer Schichtdicke sollte AOT also der bessere Leiter sein. G.P. Kochanski hat in der Folge keine weitere Arbeit veröffentlicht, welche seine Behauptung, mit dem von ihm entwickelten HF-STM Nichtleiteroberflächen abbilden zu können, stützt.

Der einzige experimentelle Hinweis, daß sich mit dem HF-STM tatsächlich Nichtleiteroberflächen abbilden lassen, findet sich in zwei Arbeiten von Stranick und Weiss [17, 76]. Beide Arbeiten zeigen eine Abbildung der isolierenden Bleiglasschicht eines Channelplates, die mit der dritten Harmonischen eines eingestrahlten Mikrowellensignales erzeugt wurde. Jedoch handelt es sich auch hier aller Wahrscheinlichkeit nach um einen Artefakt: Ein Channelplate wird tatsächlich aus Bleiglas hergestellt, doch wird die Oberfläche des Glases in einer Wasserstoffatmosphäre bei hohen Temperaturen reduziert²⁷, wodurch sich eine halbleitende Schicht bildet (vorwiegend Si) [77]. Aus diesem Grunde ist anzunehmen, daß die Abbildungen von einem kapazitiv erzeugten Signal herrühren (siehe Abschnitt 4.5), welches auch über einen Abstand von mehr als 100 nm mit dem HF-STM detektierbar ist. Weiterhin haben auch Stranick und Weiss seitdem - trotz zahlreicher Folgeveröffentlichungen, die ihre HF-STM-Resultate zum Inhalt hatten - keine weiteren Hinweise zur Möglichkeit der Abbildung nichtleitender Oberflächen publiziert.

4.4 HF-STM: Vergleich mit anderen HF-Tunnelmikroskopen

Das in dieser Arbeit konstruierte HF-STM weist einige Verbesserungen gegenüber den bisherigen Aufbauten auf. Die frühen Konstruktionen [14–20, 78] beruhten auf der Generation der zweiten, bzw. dritten Harmonischen eines hochfrequenten Signales im Tunnelübergang. Dadurch waren komplizierte Signaldetektoren notwendig (Mikrowellenhorn, bzw. -resonator), um die entstandenen hochfrequenten Signale im GHz-Bereich schmalbandig zu detektieren und zu verstärken. Im Gegensatz dazu wird bei dem hier vorgestellten HF-STM durch die Einstrahlung *zweier* leicht bestimmter hochfrequenter Signale ein sehr niederfrequentes Signal (kHz-Bereich) bei der Differenzfrequenz erzeugt. Dieses Signal läßt sich leicht um einen hohen Faktor (bis zu 100 dB) verstärken und mit einem konventionellen Lock-in-Verstärker phasensensitiv detektieren. Die Folge ist ein sehr stabiles, rauscharmes Signal und ein

²⁷Ein Channelplate dient der Detektion und Verstärkung von Elektronen oder Ionen nach dem Prinzip des Channeltrons. Die chemische Behandlung der Oberfläche des Channelplates geschieht, um die Ausbeute an Sekundärelektronen zu erhöhen.

großer nutzbarer Dynamikbereich, so daß die Signalamplitude über mehrere Größenordnungen gemessen werden kann. Der optische Aufbau von Völcker et al. [27–29], bei dem die Signale zweier Infrarotlaser im Tunnelübergang gemischt werden, detektiert zwar auch die Differenzfrequenz zwischen beiden Signalen, doch liegt diese bei 9 GHz und muß demzufolge ebenfalls mit komplizierten Hochfrequenzdetektoren nachgewiesen werden. Die Verwendung von infrarotem Laserlicht hat darüber hinaus den Nachteil, daß Probe und Spitze bei hohen Leistungen stark erwärmt werden können, so daß störende thermische Effekte (Drift, Thermospannungen) auftreten können.

Für die Realisierung des vorgestellten experimentellen Aufbaus wurden ausschließlich Standardgeräte der Experimentalphysik verwendet. Es sind keine optischen Komponenten oder speziellen Mikrowellenbauelemente nötig. Dadurch ist die Modifikation eines vorhandenen STM zu einem HF-STM leicht durchführbar. Der Aufbau kann zudem mit geringem Aufwand an UHV-Anforderungen angepasst werden.

4.5 HF-SCM: Kapazitätsmikroskopie durch HF-Mischen

Der folgende Abschnitt zeigt die Ergebnisse der Messungen mit dem zum Hochfrequenzkapazitätsmikroskop (HF-SCM) modifizierten Rasterkraftmikroskop. Dabei wird zunächst die Abhängigkeit der detektierten HF-Signale von der Probenvorspannung auf einem p -leitendem Substrat untersucht (Bias-Spektren). Weiterhin werden Abbildungen lateraler pn -Übergänge gezeigt und lateral aufgelöste Bias-Spektren getrennt für die p und n -leitenden Si-Bereiche angegeben. Schließlich wird der Einfluss von Schwankungen der Oxidschichtdicke und des Zustandes der Raster Spitze untersucht.

4.5.1 HF-SCM: Spannungsabhängigkeit der HF-Signale

Um die Abhängigkeit der detektierten HF-Signale von der Probenvorspannung (Bias-Spektren) zu messen, wurde die Spitze des Mikroskopes bis zum Kontrast angenähert (Sollwert 0.5nN), jedoch keine Rasterbewegung durchgeführt. Anschließend wurde mit einem selbstprogrammierten LabView-Programm eine Spannungsrampe aus dem DA-Board eines Computers ausgegeben und über das Bias-Netzwerk in den Signalpfad gespeist. Die resultierende Signalamplitude ($3\omega_0$ oder $\omega_1 + \omega_2$; 0...10 V) wurde AD-gewandelt (12bit) und innerhalb des LabView-Programmes akquiriert. Auf diese Weise können mehrere Bias-Spektren gemittelt werden; auch die Geschwindigkeit der Spannungsrampe läßt sich variieren. Um den Verlauf der Signale mit der Vorhersage durch die Theorie vergleichen zu können, nach der das Signal der dritten Harmonischen proportional zur zweiten Ableitung der Hochfrequenz-C-V-Kennlinie ist und das der Summenfrequenz zu deren erster Ableitung (siehe Abschnitt 2.5.2 (*S. 29*)), wurde die Hochfrequenz-C-V-Kurve zunächst makroskopisch gemessen. Dazu wurden zwei Quecksilberelektroden auf das Gateoxid gebracht, deren Flächen sich um zwei Größenordnungen unterscheiden, um nur die Kapazität der kleineren Elektrode zu messen. Es wurde ein Wechselspannungssignal von 100 kHz mit einer Amplitude von $V_{p-p} = 50$ mV angelegt und der Umladungsstrom gemessen; die Vorspannung wird sehr langsam variiert (10mV/sec). Ein elektronischer Integrator ermittelt aus diesem Signal die spannungsabhängige differentielle Kapazität C_{MOS} .

Abbildung 4.19 zeigt die Bias-Spektren der makroskopisch gemessenen Kapazität (**a**), des Summenfrequenzsignales (**b**) und der dritten Harmonischen (**c**). Das Spektrum der makroskopischen Kapazitätsbestimmung wurde für die numerische Differentiation durch eine glatte Kurve approximiert (durchgehende schwarze Linie). Der absolute Betrag der numerischen Ableitungen wurde jeweils zum Vergleich in die Bias-Spektren der HF-Signale mit eingezeichnet (durchgehende schwarze Linien), um den Vergleich mit der Theorie zu erleichtern²⁸. Qualitativ läßt sich tatsächlich

²⁸Es wird der *Betrag* der Ableitungen gezeigt, weil der Spektrumanalysator phaseninsensitiv arbeitet. Aus der Phaseninformation ließe sich die Art der Dotierung (p - oder n -leitendes Material)

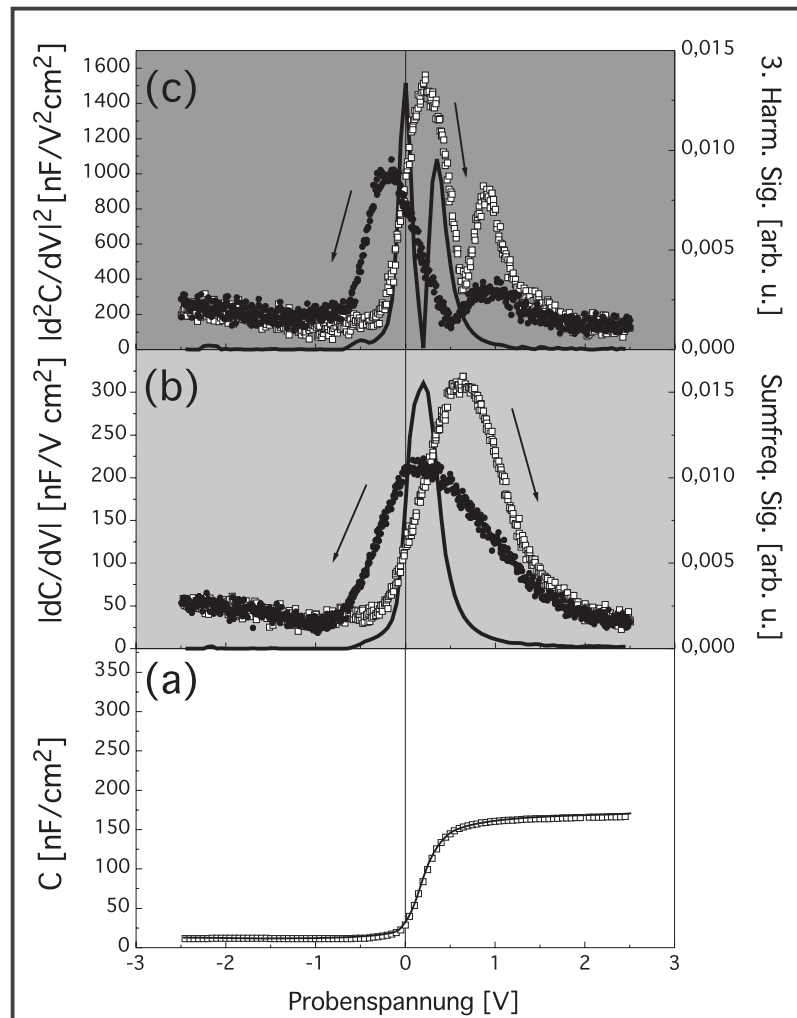


Abbildung 4.19: **Spannungsabhängigkeit der HF-Signale** Graph (a) zeigt die makroskopisch gemessene Hochfrequenzkapazität des p -leitenden Si-Substrates als Funktion der Probenvorspannung (Bias-Spektrum; $c_B \approx 1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$; siehe Abbildung 3.13 (S. 52)). Graph (b) zeigt das Bias-Spektrum des Summenfrequenzsignales ($\omega_1 = 281 \text{ MHz}$, $\omega_2 = 282 \text{ MHz}$) für aufsteigende (weiß) und absteigende (schwarz) Spannungsrampen; die durchgezogene Kurve bezeichnet den absoluten Betrag der numerischen Ableitung der makroskopischen Kurve aus (a). Graph (c) zeigt das Bias-Spektrum für die dritte Harmonische ($3\omega_0 = 843 \text{ MHz}$); wieder ist das Signal für aufsteigende (weiß) und absteigende (schwarz) Rampen zusammen mit der numerischen zweiten Ableitung der Kurve aus (a) aufgetragen.

eine Übereinstimmung mit der Theorie feststellen: Das Summenfrequenzsignal zeigt einen Peak, das Signal der dritten Harmonischen jedoch zwei. Quantitativ stimmen jedoch weder die genaue Lage der Peaks, noch ihre Form mit der theoretischen Kurve überein; sie sind wesentlich breiter und ihre Lage zeigt zudem einen Hystereseeffekt, d.h. sie ist abhängig von der Richtung der Spannungsrampe. Die Hysterese hängt zudem leicht von der Geschwindigkeit ab, mit der die Spannungsrampe durchfahren wird (schnelleres Durchfahren der Rampe ergibt eine größere Hysterese), läßt sich jedoch im Gegensatz zu den makroskopischen Messungen, bei denen sie nicht auftrat, nicht durch sehr langsame Rampen vollkommen unterdrücken. Die schlechte Reproduzierbarkeit von makroskopischen Messungen mit einer mikroskopischen Sonde wurde bereits von anderen Autoren beobachtet [79] und kann mehrere Ursachen haben. Zunächst könnte die Breite der Peaks ein Artefakt durch die Verletzung der Kleinsignalnäherung sein. Leistungsabhängige Messungen zeigten indes keine starke Abhängigkeit der Signalform von der eingestrahlten Leistung im Bereich von 0 dBm bis 12 dBm, so daß diese Erklärung wahrscheinlich nicht zutrifft. Die etablierteste Erklärung der Abweichungen in Bias-Spektren, die mit dem SCM aufgenommen wurden (insbesondere auch der Hysterese), besteht in der Annahme von beweglichen Ladungen (Adsorbate, Ionen) auf der Probenoberfläche, die sich im angelegten elektrischen Feld bewegen können. Tatsächlich scheint es plausibel, daß für sehr kleine Elektroden (die Kontaktfläche der Spitze ist kleiner als die extrinsische Debyelänge) mit stark inhomogener Feldverteilung Randeffekte eine wesentlich stärkere Rolle spielen, als bei makroskopischen Messungen. Auch die Annahme eines Adsorbatfilmes konnte bei unseren Messungen bestätigt werden: Während des Annäherns wird ein Punkt erreicht, an dem sich das Mischsignal sprunghaft erhöht, ohne daß der optische Sensor des AFM bereits mechanischen Kontakt signalisiert. Es ist anzunehmen, daß die AFM-Spitze in diesem Moment in den adsorbierten Wasserfilm eintaucht, der bereits an dieser Stelle einen Gatekontakt vermittelt, ohne daß die Spitze tatsächlich mechanischen Kontakt zur Probenoberfläche hat. Untersuchungen zum Einfluss der Spitze werden weiter unten diskutiert. Qualitativ kann jedoch festgehalten werden, daß die in Abschnitt 2.5 aufgestellte Theorie zum Zustandekommen des Signales und seiner Abhängigkeit von der Probenvorspannung bestätigt werden konnte.

4.5.2 Abbildungseigenschaften des HF-SCM

Nach der Untersuchung der Bias-Spektren der HF-Signale wurden die Abbildungseigenschaften des HF-SCM untersucht. Zu diesem Zwecke wurde als Teststruktur eine Anordnung lateraler pn -Übergänge durch ^{75}As -Ionenimplantation in das p -leitende Si-Material hergestellt. Die Breite der implantierten Streifen beträgt $2\mu\text{m}$, die Donorkonzentration liegt bei $c_{\text{As}} \approx 1 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ (siehe Abbildung 3.13 (S. 52)).

Abbildung 4.20 zeigt die topographischen Aufnahmen der implantierten Teststruktur und darunter die jeweiligen Bilder, die mit den HF-Signalen erzeugt wurden.

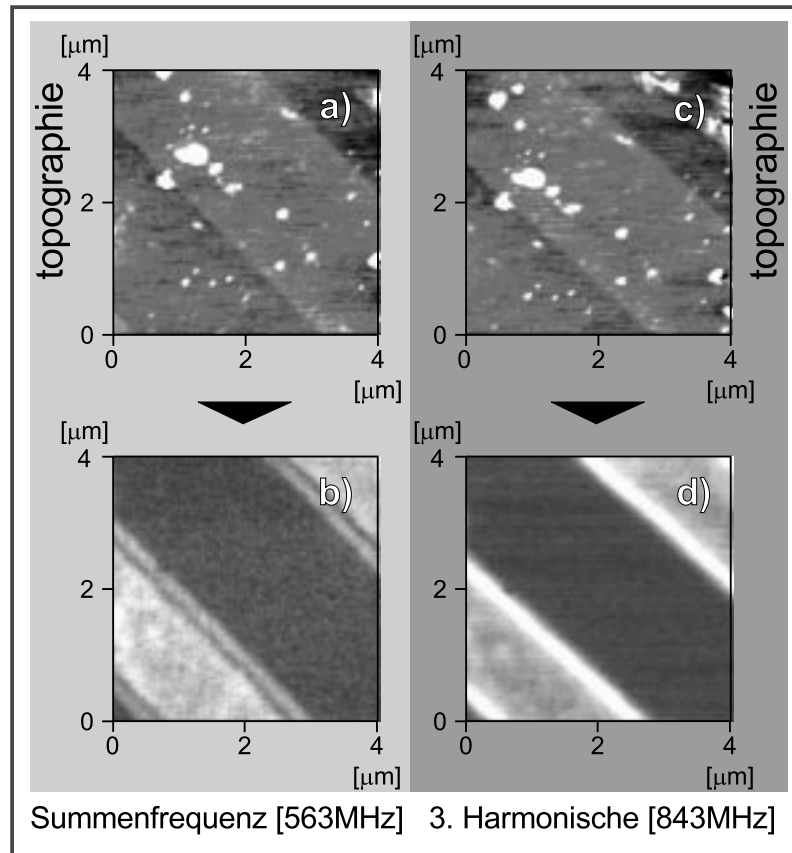


Abbildung 4.20: **pn-Streifen** Die Bilder (a) und (c) zeigen die Topographie der Si-Probe. Die helleren Streifen sind die implantierten Gebiete; sie sind durch den Materialeintrag leicht erhöht (Höhendifferenz < 0.5 nm). Bild (b) zeigt das zu (a) korrespondierende Bild des Summenfrequenzsignales ($\omega_1 = 281$ MHz, $\omega_2 = 282$ MHz); Bild (d) zeigt das zu (c) korrespondierende Bild, welches mit der dritten Harmonischen ($3\omega_0 = 843$ MHz) erzeugt wird. $V_0 = 0$ V; $P_{1\&2} = 5$ dBm; $v_{scan} = 0.4$ Hz

den ((b): Summenfrequenz; (d): dritte Harmonische). Die implantierten Streifen können in der Topographie als erhabene Bereiche identifiziert werden; der Materialeintrag durch die Implantation verursacht ein geringfügiges Quellen der Probe. Die Höhendifferenz dieser Bereiche zum unbehandelten Substrat indes liegt mit weniger als 0.5 nm an der Auflösungsgrenze des AFM. Die hellen Punkte sind wahrscheinlich Reste der lithographischen Lackmaske, die zur Abdeckung der Probenbereiche diente, die nicht ionenimplantiert werden sollten. Im Gegensatz zum topographischen Kontrast zeigen die HF-Signale einen ausgeprägten Kontrast zwischen n -implantierten (dunkel) und p -leitenden (hell) Gebieten. Die Ränder der hellen, bzw. dunklen Streifen stimmt nicht ganz mit den Konturen der topographischen Streifen überein, stattdessen sind die p -leitenden Streifen etwas dünner und die n -implantierten Bereiche dementsprechend ausgedehnter. Die Erklärung hierfür liegt im großen Unterschied der Ladungsträgerkonzentration beider Bereiche ($1 \times 10^{15}(p)$

vs. $1 \times 10^{19}(n)$). Bei derart großen Konzentrationsgefällen dringen die frei beweglichen Ladungsträger aus dem Bereich der hohen Donatorkonzentration in das p -leitende Gebiet ein²⁹, wodurch der pn -Übergang lateral verschoben wird. Dieser Effekt ist sowohl im Summenfrequenzbild, als auch im Bild der dritten Harmonischen sehr schön erkennbar. Die eigentliche Lage des pn -Übergangs ist jedoch nur im Bild der Summenfrequenz zu sehen: An dem Punkt, wo Elektronen und Löcher die gleiche Konzentration aufweisen, durchläuft die Kapazität der Probe ein Minimum; die Ableitung $\partial C_{MOS}/\partial V$ wird null. Entsprechend ergeben sich im Bild des Summenfrequenzsignales, welches proportional zu dieser Ableitung ist, dunkle Streifen an der Stelle der pn -Übergänge. Das Signal der dritten Harmonischen müsste theoretisch mit der halben lateralen Periode oszillieren wie das Summenfrequenzsignal, und es müssten drei dunkle Streifen sichtbar werden. Tatsächlich ergibt sich jedoch nur *ein* heller Streifen an dieser Stelle. Wahrscheinlich wird die starke Kontrastoszillation durch die verwendete Spitze nicht genügend fein aufgelöst, und es ergibt sich stattdessen ein starkes Gesamtsignal.

Die Messungen von Bias-Spektren, die auf dem unbehandelten Si-Substrat durchgeführt wurden, lassen sich nun auch lateral aufgelöst wiederholen, um die unterschiedlich dotierten Bereiche zu charakterisieren. Zu diesem Zwecke wurden an ausgewählten Punkten nach dem Verfahren, welches sich im Abschnitt 4.5.1 beschrieben findet, spannungsabhängige Messungen der Signalamplitude durchgeführt. Die Punkte wurden vorzugsweise so gewählt, daß sie in der Mitte der p - bzw. n -leitenden Bereiche lagen.

Abbildung 4.21 zeigt lokal aufgelöste Messungen der Abhängigkeit der HF-Signalintensität von der Probenvorspannung. Die im Zentrum der p -leitenden Bereiche aufgenommenen Meßpunkte zeigen qualitativ das selbe Verhalten wie das unbehandelte Substrat (Abbildung 4.19). Das Signal der n -dotierten Bereiche wurde im Interesse einer klareren Darstellung nach oben verschoben; eigentlich ist es um die Nulllinie verteilt, wo es aber die Meßpunkte von den p -dotierten Bereichen überlagern würde. Tatsächlich zeigen bereits die Abbildungen 4.20 (a) und (b), daß das Signal an diesen Stellen sowohl bei der Summenfrequenz, als auch bei der dritten Harmonischen sehr klein ist, weswegen die p -leitenden Bereiche dunkel abgebildet werden. Zudem zeigen die Bias-Spektren in Abbildung 4.21 praktisch keine Struktur im beobachteten Bereich. Der Grund hierfür liegt abermals in der hohen Ladungsträgerkonzentration in diesen Gebieten: Eine hohe Ladungsträgerkonzentration verhindert die Ausbildung einer ausgeprägten Verarmungszone, weswegen die Änderungen der Probenvorspannung im gezeigten Bereich keinen großen Einfluss auf die MOS-Kapazität haben. Kleine Änderungen der MOS-Kapazität mit der Spannung sind gleichbedeutend mit kleinen Mischsignalen; aus diesem Grunde erscheinen die p -leitenden Bereiche dunkel.

Normalerweise wird bei SCM-Untersuchungen von pn -Übergängen die Position des pn -Übergangs anhand der Knotenlinie $\partial C_{MOS}/\partial V = 0$ festgestellt. Dies korrespondiert mit einem Verschwinden des Summenfrequenzsignales, siehe Abbildung

²⁹engl: “spill over effect”

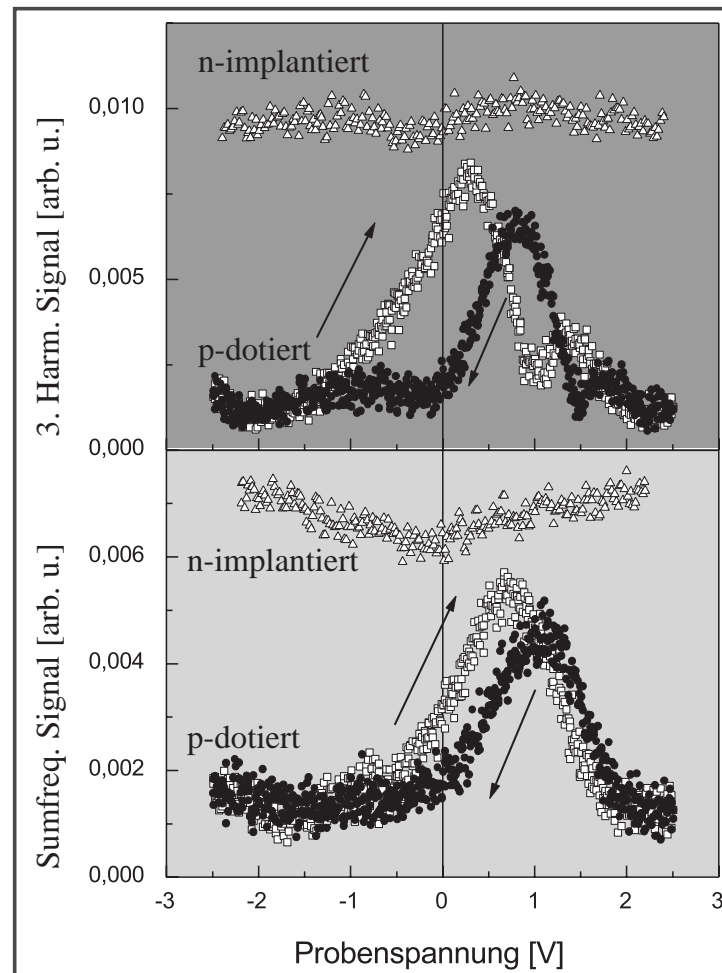


Abbildung 4.21: **Lokal aufgelöste Bias-Spektren** Die Spannungsabhängigkeit des Summenfrequenzsignals (unten) und des Signales bei der dritten Harmonischen (oben) wurden lokal aufgelöst auf der *pn*-Teststruktur gemessen ($\omega_0 = \omega_1 = 281$ MHz, $\omega_2 = 282$ MHz; $P_{1\&2} = 5$ dBm). Die weißen Meßpunkte bezeichnen steigende Spannungsrampen, die schwarzen Meßpunkte bezeichnen fallende Spannungsrampen. Die Meßpunkte, die auf den *p*-leitenden Streifen aufgenommen wurden, sind zur Verdeutlichung nach oben verschoben; tatsächlich liegen sie jedoch um die Nulllinie verteilt und würden dort die Meßpunkte der *p*-leitenden Gebiete überdecken. Die Bias-Spektren der *p*-leitenden Gebiete zeigen wegen der hohen Dotierung keine ausgeprägte Struktur.

4.20). Diese Interpretation ist auch tatsächlich gültig, solange man in der Nähe der Flachbandbedingung arbeitet. Kürzlich haben jedoch O'Malley et al. [80] den SCM-Abbildungsprozeß mit einem kommerziell erhältlichen Simulationsprogramm zur Berechnung realer Halbleiterstrukturen modelliert, wobei sie herausfanden, daß die scheinbare Position des pn -Übergangs von der Probenvorspannung abhängig ist. Die pn -Linie kann demnach spannungsabhängig durch die gesamte laterale Verarmungszone wandern; nur in der Nähe der Flachbandspannung korrespondiert die pn -Linie annähernd mit der metallurgischen Position des pn -Übergangs. Um diese Abhängigkeit der scheinbaren lateralen Position des pn -Übergangs von der Vorspannung zu untersuchen, wurde während des Rasterns die Probenvorspannung variiert. Dabei wurde synchron zur Aufnahme eines Bildes eine dreieckige Spannungsrampe von -2 V über $+2$ V zurück nach -2 V über das Bias-Netzwerk angelegt.

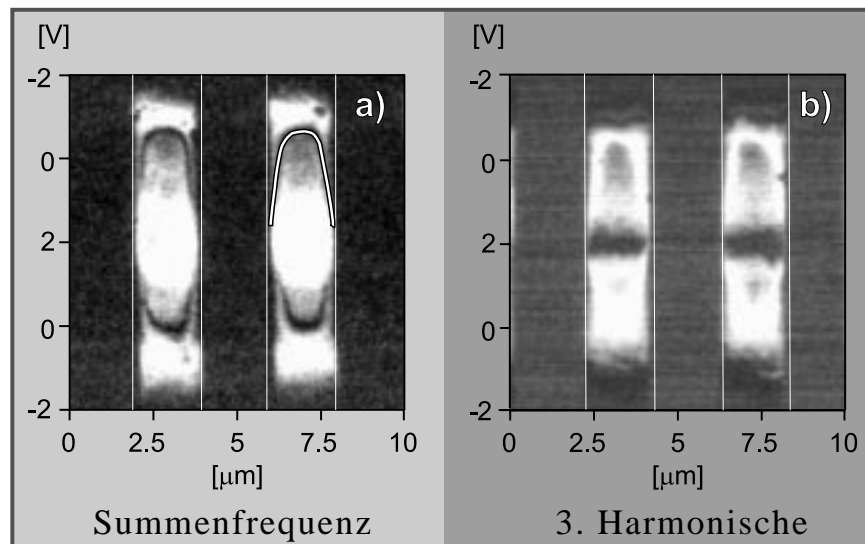


Abbildung 4.22: **Spannungsabhängiger Kontrast** Während des Rasterns wurde die Probenvorspannung linear von -2 V nach 2 V und zurück nach -2 V variiert. Bild (a) zeigt das Summenfrequenzsignal, Bild (b) zeigt das Signal der dritten Harmonischen ($\omega_0 = \omega_1 = 281$ MHz, $\omega_2 = 282$ MHz; $P_{1\&2} = 1$ dBm). Die weißen Linien zeigen die aus den korrespondierenden topographischen Daten ermittelte Lage des metallurgischen pn -Übergangs; die umrandete Linie im Bild (a) zeigt die vorspannungsabhängige scheinbare Lage des pn -Übergangs.

Die Abhängigkeit der scheinbaren Position des pn -Übergangs von der Vorspannung zeigt Abbildung 4.22. Die senkrechten weißen Linien bezeichnen die Lage des metallurgischen pn -Übergangs, die aus den topographischen Daten gewonnen wurde. Innerhalb der p -leitenden Streifen induziert die Änderung der Probenvorspannung eine starke Verschiebung des Kontrastes; die umrandete Linie im Bild (a) zeigt die damit einhergehende Wanderung der Linie, die den pn -Übergang bezeichnet. Auch die helle Linie im Bild der dritten Harmonischen (b) vollzieht diese Wanderung; die n -leitenden Bereiche zeigen sowohl im Signal der Summenfrequenz als auch der dritten Harmonischen in Übereinstimmung mit den Spektren in Abbildung 4.21 keine

Spannungsabhängigkeit des Kontrastes. Durch den großen Unterschied in der Ladungsträgerkonzentration von p und n -leitenden Gebieten ist die Verarmungszone auf der n -leitenden Seite etwa $0.01 \mu\text{m}$ breit, während ihre Breite etwa $1 \mu\text{m}$ auf der p -leitenden Seite beträgt. Entsprechend den Arbeiten O'Malleys kann die pn -Linie für den vorliegenden Fall eines $2 \mu\text{m}$ breiten p -leitenden Streifens durch die gesamte Breite des Streifens wandern. Tatsächlich wird dieser Punkt bei etwa -1 V Probenvorspannung erreicht. Eine anschauliche Erklärung für die Spannungsabhängigkeit der Lage des pn -Übergangs wird durch die Inhomogenität des Feldes, welches von der Spitze ausgeht, gegeben. Sie "zieht" die ihr entgegengesetzt geladenen Ladungsträger in die Verarmungszone hinein (bzw. stößt gleichnamige Ladungsträger ab) und verschiebt auf diese Weise die scheinbare Lage des pn -Übergangs.

Neben der Probenvorspannung und der Dotierung der Probe ist auch die Dicke der Oxidschicht ein Parameter, der sich in den Bildern des HF-SCM niederschlagen sollte. Eine dickere Oxidschicht bewirkt einen größeren Feldabfall innerhalb des Oxides, so daß gleiche Bandverbiegungen erst bei höheren Spannungen geschehen; die C-V-Kurve einer MOS-Struktur mit dickerer Oxidschicht zeigt langsamere und schwächere Änderungen der differentiellen Kapazität C_{MOS} . Gleichzeitig verschiebt sich die Lage des Kapazitätsminimums in der Tieffrequenzkurve (niedrigere Probenvorspannungen bei p -leitenden Substraten), bzw. der Sprung in der Hochfrequenzkurve (siehe Abbildung 4.19, untere Kurve) beginnt etwas früher, ist insgesamt flacher und langgezogener. Wie sich das resultierende HF-Mischsignal bei der Summenfrequenz verhält ist demnach stark von der Probenvorspannung abhängig. Bei 0 V sollte sich durch den früheren Einsatz des Sprunges in der HF-C-V-Kurve (so er nicht insgesamt zu niedrig ausfällt) bei dickerem Oxid ein etwas höheres Signal ergeben. Im Falle der dritten Harmonischen läßt sich keine klare Vorhersage treffen, da man wegen der Verschiebung der Kurve nicht weiß, wo *genau* auf der Doppelpeakstruktur (Abbildung 4.19; obenstehender Graph) man sich befindet.

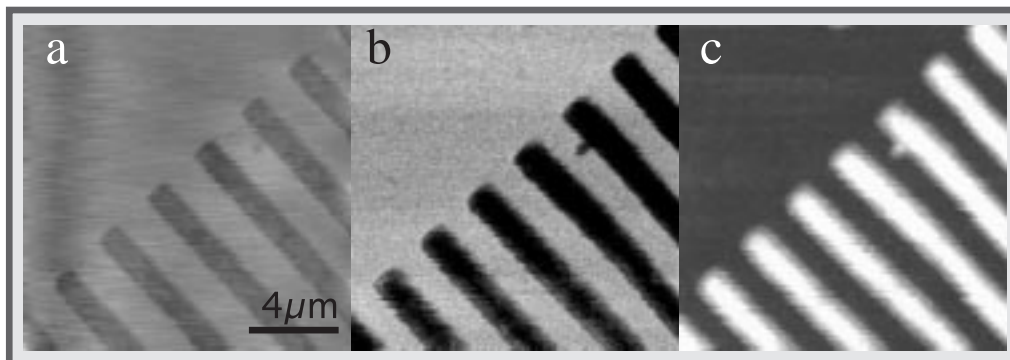


Abbildung 4.23: **Abhängigkeit von der Oxidschichtdicke** In das p -leitende Si-Substrat wurden 1 nm tiefe und $2 \mu\text{m}$ breite Gräben geätzt. Bild (a) zeigt die Topographie der Probe; Bild (b) die korrespondierenden Daten des Summenfrequenzsignales und Bild (c) das Signal bei der dritten Harmonischen. $\omega_0 = \omega_1 = 281 \text{ MHz}$, $\omega_2 = 282 \text{ MHz}$; $P_{1\&2} = 6 \text{ dBm}$; $V_0 = 0 \text{ V}$

Um die Abhängigkeit der HF-Mischsignale von der Oxidschichtdicke zu unter-

suchen, wurden etwa 1 nm tiefe Gräben in das Oxid des *p*-leitenden Si-Substrates geätzt (photolithographische Maske; kurzes Ätzen mit HF). Abbildung 4.23 zeigt die Ergebnisse dieser Messungen: Bild (a) zeigt die Topographie der Gräben, Bild (b) und (c) zeigen die korrespondierenden Bilder des Summenfrequenzsignales, bzw. des Signales bei der dritten Harmonischen. Die Gräben (dunkel in der Topographie 4.23(a)) werden vom Summenfrequenzsignal in Übereinstimmung mit den theoretischen Erwartungen dunkel dargestellt. Im Gegensatz dazu bildet das Signal der dritten Harmonischen die Gräben hell und mit starkem Kontrast ab. Der Kontrast in den Bildern der HF-Signale sollte indes nicht darüber hinweg täuschen, daß es sich *absolut* um sehr kleine Änderungen der Signale handelt ($\Delta_{Signal} \approx 2\text{dB}$ vs. $> 30\text{ dB}$ für den oben diskutierten Fall unterschiedlicher Dotierungen). Versuche, den Kontrast der Abbildungen 4.23 (b) und (c) in lokal aufgelösten Bias-Spektren wiederzufinden, schlugen wegen der relativ großen Streuung der Meßwerte (verglichen mit der Signaländerung) fehl; die Änderung der Bias-Spektren durch verschiedene Dotierungen ist im Gegensatz dazu verlässlich meßbar. Schwankungen der Oxidschichtdicke können also mit dem HF-SCM detektiert werden. Wenn sie jedoch von Signaländerungen durch laterale Inhomogenitäten der Dotierung überlagert werden, so induzieren diese im allgemeinen eine wesentlich größere Änderung des Signales. Generell scheint das SCM nicht sehr gut geeignet zu sein, laterale Schichtdickenschwankungen von Gateoxiden zu untersuchen, weil die Methode viel empfindlicher auf lokale Ladungen (Oberflächenladungen, im Oxid eingefangene Ladungen, Grenzschichtladungen) und Dotierprofile reagiert, als auf Schwankungen in der Schichtdicke selbst sehr dünner Oxide (das oben verwendete Oxid ist etwa 5 nm dick; die relative Schichtdickenschwankung betrug mithin etwa 20%!).

Im Zuge des Experimentierens mit dem HF-SCM wurde festgestellt, daß viele Resultate schwer reproduzierbar sind. So ist es nicht mit jeder eingesetzten Spitze möglich, ein ausreichendes Mischsignal zu erzeugen. Während Spitzen, die mit leitfähigem Diamant beschichtet sind, wie auch Spitzen mit hochdotierter Si-Schicht nur sehr kleine Mischsignale liefern, deren Signal/Rausch-Verhältnis unakzeptabel ist, können metallbeschichtete Spitzen je nach der mikroskopischen Beschaffenheit des Gatekontaktes sowohl kleine als auch hohe Signale liefern. Mit manchen Cobeschichteten Spitzen konnte gar kein Signal detektiert werden. Auf die Abhängigkeit der Signale von der Spitzenbeschaffenheit wird weiter unten genauer eingegangen. Weiter ist die Vorbehandlung der Probe eine wichtige Voraussetzung für reproduzierbare Ergebnisse. So hat es sich als unabdingbar für verlässliche Resultate herausgestellt, die Probe vor der Messung erst mit H_2O_2 (leicht basisch mit NH_3) und anschließend mit Isopropanol zu waschen, um sie hernach bei etwa 120°C und leichtem Unterdruck 1 h zu tempern. Offenbar spielt auch die Luftfeuchtigkeit bei der Bildung des Gatekontaktes durch die Spitze eine Rolle, so daß auch dieser Parameter im Interesse reproduzierbarer Meßergebnisse kontrolliert werden müsste, was im Falle des verwendeten Mikroskopes jedoch nicht möglich war. Jegliche Kontamination der Probe, ob mit Wasser, organischen Solventien, CO_2 aus der Luft, welches in der Reaktion mit Wasser Protonen (bewegliche Oberflächenladungen!) erzeugt, oder Spuren löslicher Salze, kann zu drastischen Veränderungen der Meßergebnisse

führen. Dies gilt jedoch nicht nur für das hier beschriebene HF-SCM, sondern auch für das herkömmliche SCM mit Kapazitätssensor.

Um den Einfluss der Spitzenbeschaffenheit zu untersuchen, wurde eine neue Co-beschichtete Spitze in das HF-SCM eingesetzt und auf der pn -Teststruktur überprüft, ob sie ein Mischsignal erzeugen kann. Nach erfolgreichem Test wurde die Spitze wieder ausgebaut und mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) inspiziert. Dann wurde die Spitze wieder in das Mikroskop eingebaut und so lange gerastert, bis sich die Abbildungseigenschaften des Mikroskopes signifikant geändert hatten. Danach wurde die Spitze abermals mit dem REM inspiziert.

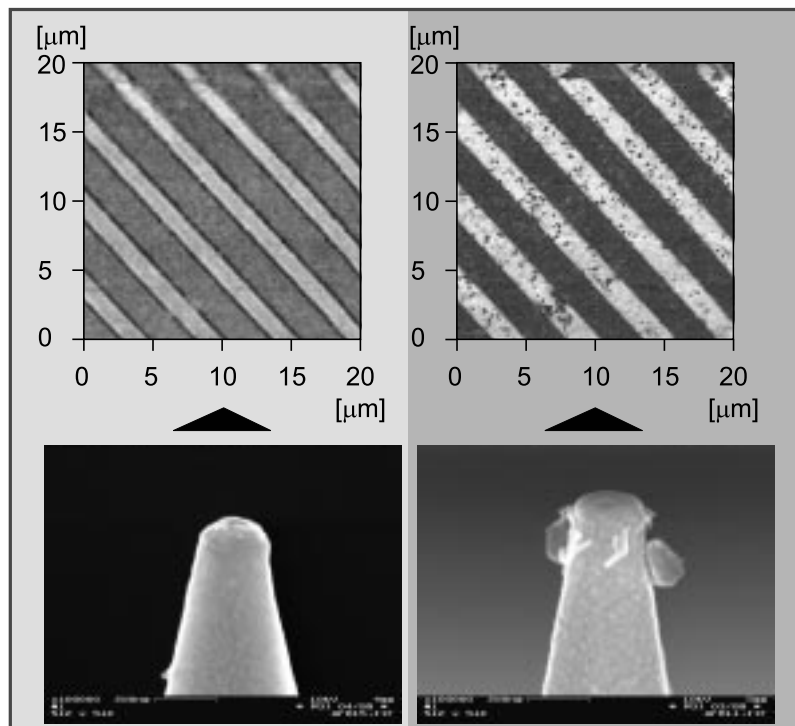


Abbildung 4.24: **Einfluss der Spitze** Links unten ist die REM-Aufnahme einer fast unbenutzten Spitze zu sehen, darüber die damit abgebildeten pn -Übergänge. Das Bild rechts unten zeigt die selbe Spitze, nachdem etwa 50 Rasterbilder mit ihr erzeugt wurden; darüber ist das letzte dieser Rasterbilder gezeigt. Die Spitze nutzt sich im Verlaufe des Rasterns zunehmend ab; das laterale Auflösungsvermögen sinkt, während das Gesamtsignal steigt.

Das Ergebnis dieser Untersuchung zeigt Abbildung 4.24. Das REM-Bild links unten zeigt die Spitze unmittelbar nach den ersten SCM-Bildern, darüber ist eine dieser ersten Abbildungen der pn -Teststruktur mit der jungfräulichen Spitze zu sehen. Die pn -Übergänge werden von der Spitze in diesem Zustand zufriedenstellend aufgelöst; die Knotenlinie des Kapazitätsminimums ist deutlich zu erkennen. Die Spitze selbst hat einen makroskopischen Radius von ≈ 120 nm, wobei die tatsächliche Kontaktfläche wahrscheinlich sehr klein ist. Das Mischsignal auf den p -leitenden Streifen liegt in diesem Falle bei etwa -95 dB, ist also verhältnismäßig klein. Während des

Rastern steigt das Mischsignal von Zeit zu Zeit sprunghaft um 5-10 dB an; der Grund dafür liegt wahrscheinlich in einer plötzlichen Änderung von Form und Ausdehnung des mikroskopischen Gatekontaktes. Nach etwa 50 Rasteraufnahmen ist das Signal um 35-40 dB auf -60 dB gestiegen. Während das Signal/Rausch-Verhältnis dadurch positiv beeinflusst wird, sinkt das laterale Auflösungsvermögen des Mikroskopes dramatisch: Die wichtige Knotenlinie, welche die Lage des pn -Übergangs bezeichnen soll, verschwindet völlig. Eine REM-Aufnahme der Spitze offenbart, daß sich der makroskopische Spitzenradius mit ≈ 260 nm auf mehr als das Doppelte des ursprünglichen Radius' aufgeweitet hat. Gleichzeitig hat es den Anschein, als ob die metallische Beschichtung durch das Rastern abgerieben wurde und die Reste der Beschichtung die Spitze nun an der Spitze hängen, wo sie durch die Vergrößerung der effektiven Kontaktfläche wahrscheinlich zusätzliches Signal erzeugen. Obgleich diese Spitze ganz offenbar keine zuverlässigen lateralen Abbildungen mehr liefert, sind die damit aufgenommenen Bias-Spektren besonders rauscharm und reproduzierbar.

Die beobachteten Abhängigkeiten der SCM-Abbildungen von so schwierig kontrollierbaren Parametern, wie "Reinheit" der Probenoberfläche, Luftfeuchte bzw. allgemeiner die Zusammensetzung der umgebenden Gase, kontrollierbare Ausbildung des mikroskopischen Gatekontaktes (und dessen zeitliche Konstanz), machen aus dem SCM zunächst eine eher qualitative denn eine quantitative Methode. Es ist jedoch möglich einige wenige (in der Hauptsache die Spitze und den Spitzenkontakt betreffende) Parameter einzuführen, mit deren Hilfe man einen handelsüblichen Halbleitersimulator zur theoretischen Modellierung des SCM-Abbildungsprozesses benutzen kann. Praktisch bedeutet dies, daß eine quantitative Auswertung der SCM-Daten prinzipiell möglich ist, obgleich dafür ein hoher Aufwand - sowohl zusätzlich apparativ (Kontrolle der Spitzen, Probenpräparation) als auch rechnerisch - getrieben werden muß. Das HF-SCM kann den Prozess der Modellierung erleichtern, da die Arbeitsfrequenz des Mikroskops beliebig gewählt werden kann, womit sich eine weitere Kontroll- bzw. Eichmöglichkeit ergibt.

4.5.3 Vergleich mit anderen Kapazitätsmikroskopen

Das herkömmliche Kapazitätsmikroskop wurde von Williams et al. [81] im Jahre 1989 entwickelt und ist heute bei mehreren kommerziellen Anbietern erhältlich ³⁰. Abbildung 4.25 (a) zeigt den Aufbau eines solchen Mikroskopes: An ein normales AFM mit leitender Spitze wird ein kommerziell erhältlicher Kapazitätssensor³¹ angeschlossen. Wieder bildet die metallisch leitende Spitze mit der Probe einen MOS-Kondensator, dessen Kapazitätsänderung gemessen wird.

Der Kapazitätssensor mißt die Amplitudenmodulation eines hochfrequenten Signales. Das Signal ($f_g=915$ MHz) wird von einem stabilisierten Oszillator erzeugt

³⁰Beispielsweise bieten die Fa. Digital Instruments [82] und die Fa. ThermoMicroscopes komplette Geräte zur Waferinspektion an.

³¹Der Kapazitätssensor wurde von der Fa. RCA zum kapazitiven Auslesen einer Videodisc entwickelt; er läßt die absolute Bestimmung von Kapazitäten bis hinab zu $10^{-19}F$ messen. [83]

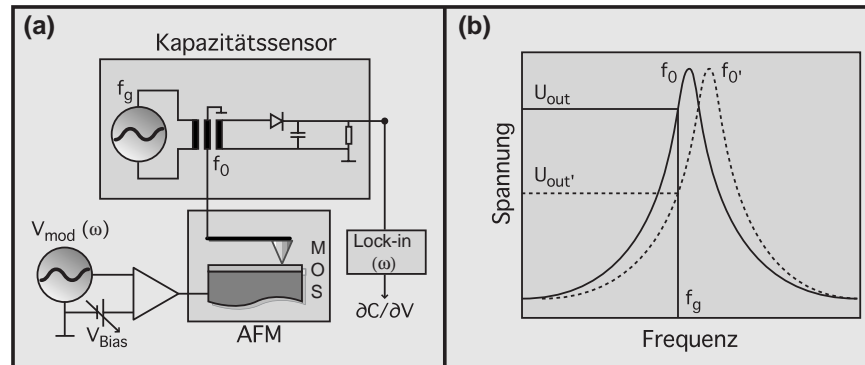


Abbildung 4.25: **Herkömmliches SCM** Das herkömmliche SCM benutzt einen kommerziell erhältlichen Kapazitätssensor **(a)**: Ein Oszillator generiert ein hochfrequentes Signal der Frequenz f_g (≈ 1 GHz), welches durch einen Bandpass der Resonanzfrequenz f_0 gefiltert wird. Der von AFM und Probe gebildete MOS-Kondensator ist Teil des Bandpasses, so daß sich dessen Resonanzfrequenz bei einer Änderung der Raumladungskapazität zu $f_{0'}$ verstimmt. Das Signal wird ausgekoppelt und gleichgerichtet; **Abbildung (b)** zeigt die Auswirkung der Kapazitätsänderung des MOS-Kondensators auf das detektierte Signal U_{out} . Um den Einfluss von Streukapazitäten auszuschalten, moduliert man die Vorspannung V_{bias} mit der Frequenz ω ; mit einem Lock-in Verstärker wird nun ein Signal, welches proportional der Ableitung $\partial C/\partial V$ ist, detektiert. (Skizze nach [84])

und über einen Streifenleiter in das Mikroskop eingekoppelt. Der MOS-Kondensator ist Teil eines Bandpasses der Resonanzfrequenz f_0 , die durch Änderungen der MOS-Kapazität zu $f_{0'}$ verschoben werden kann. Nachfolgend wird das Signal ausgekoppelt und gleichgerichtet, um die Momentanamplitude des Signales zu bestimmen. Die Verschiebung der Resonanzfrequenz des Bandpasses bewirkt eine Modulation der Amplitude (siehe **Abbildung 4.25 (b)**). Um schließlich noch den Einfluss von Streukapazitäten zu minimieren, wird die Vorspannung mit der Frequenz ω (10-100 kHz) moduliert, so daß letztlich die erste Ableitung $\partial C/\partial V$ der Hochfrequenzkapazität des MOS-Kondensators gemessen wird.

Mithin folgt, daß man mit dem oben geschilderten Versuchsaufbau die selbe Information erhält, wie durch die Detektion des Summenfrequenzsignales. Die örtliche Auflösung ist ebenfalls vergleichbar mit dem in dieser Arbeit vorgestellten HF-SCM, weil sie durch die Form der Spitze und die Ausdehnung der Verarmungszone bestimmt wird, nicht aber durch die Art der angeschlossenen Elektronik. Darüber hinaus bietet jedoch unser HF-SCM die freie Wahl der Arbeitsfrequenz, die im Falle des Kapazitätssensors fest vorgegeben ist. Außerdem ist die Modifikation eines existierenden AFM entsprechend dem hier vorgestellten Versuchsaufbau denkbar einfach; es werden lediglich Standardkomponenten der Hochfrequenztechnik benötigt, wie sie in fast jedem physikalischen Institut existieren.

Lanyi et al. [73, 85] haben ein weiteres Kapazitätsmikroskop entwickelt, das mit einer koaxial ausgeführten Sonde die Impedanz zur Rückelektrode lokal aufgelöst mißt. Die örtliche Auflösung entspricht der des normalen SCM, die Empfindlichkeit gegenüber Änderungen der Kapazität ist jedoch etwa eine Größenordnung kleiner.

Da das kapazitive Signal außerdem genutzt wird, um den Abstand der Sonde zu regeln, können topographische und kapazitive Eigenschaften der Probe nicht getrennt gemessen werden. Den gleichen Nachteil weist das von Bourgoïn et al. entwickelte "Scanning Surface Harmonic Microscope" auf [18, 86], bei dem ein Tunnelmikroskop in einem Mikrowellenresonator plazierte wurde. Die an der nichtlinearen Raumladungszone erzeugten höheren Harmonischen eines hochfrequenten Signales wurden detektiert und als Regelsignal benutzt. Prinzipiell handelt es sich bei diesen Arbeiten um das gleiche Detektionsschema, wie beim HF-SCM, doch bietet letzteres die Möglichkeit zur unabhängigen Aufnahme topographischer und kapazitiver Daten. Der Betrieb des HF-SCM ist demzufolge zuverlässiger (keine Gefahr der Probenzerstörung, da die Andruckkraft der Sonde geregelt wird) und die erhaltenen Ergebnisse sind leichter interpretierbar.



4.6 Zusammenfassung und Ausblick

4.6.1 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der methodischen Weiterentwicklung von Rastersondenmikroskopen durch den Anschluß eines Signalpfades für hochfrequente Wechselfelder. Es wurde ein Hochfrequenztunnelmikroskop (HF-STM) konstruiert und dessen wesentliche Abbildungseigenschaften untersucht. Weiterhin konnte durch die Verbindung eines AFM mit Hochfrequenzsignalen ein Hochfrequenzkapazitätsmikroskop konstruiert werden (HF-SCM). Gemeinsames Funktionsprinzip der beiden Mikroskope ist die Verwendung der Nahfeldwechselwirkungszone als Mischer für die hochfrequenten Signale. Dabei entstehen aus den Eingangssignalen neue Signale anderer Frequenz, die verstärkt und detektiert werden.

Im Falle des HF-STM wurde nachgewiesen, daß die Mischsignale im Tunnelübergang durch die Nichtlinearität der statischen Strom-Spannungskennlinie hervorgerufen werden. An dieser Nichtlinearität kann durch zwei leicht gegeneinander verstimmte Hochfrequenzsignale im GHz-Bereich ein niederfrequentes Signal bei der Differenzfrequenz erzeugt werden (kHz-Bereich), welches sich verstärken und phasensensitiv detektieren läßt. Gleichzeitig mit dem Signal bei der Differenzfrequenz wird ein gleichgerichteter Strom erzeugt, der für DC-Vorspannungen > 50 mV in die selbe Richtung fließt wie der DC-Tunnelstrom. Die Untersuchungen zur Leistungs- und Vorspannungsabhängigkeit haben gezeigt, daß die tunnelnden Elektronen keine Photonen aus dem Wechselfeld absorbieren, weil jene zu langwellig sind ($h\nu \approx 5\mu\text{eV}$). Dadurch gilt die adiabatische Näherung, nach der das Mischsignal und der induzierte Gleichstrom proportional zur zweiten Ableitung $\partial^2 I / \partial V^2$ der statischen I-V-Kennlinie sind.

Bei der Untersuchung der Abstandsabhängigkeit des Mischsignals konnte erstmalig der Zusammenbruch der Tunnelbarriere bei sehr kleinen Tunnelabständen reproduzierbar beobachtet werden. Da das Mischsignal proportional zur Krümmung der statischen I-V-Kennlinie ist, verschwindet es bei ballistischem Transport der Elektronen. Aus diesem Grunde durchläuft die Abstandsabhängigkeitskurve des Mischsignals etwa 0.2 nm vor dem Punktkontakt ein Maximum und verschwindet bei sehr kleinen Abständen.

Das Mischsignal läßt sich sowohl im normalen "constant current"-Modus zusammen mit den topographischen Daten aufnehmen, als auch in einem neuen Modus als Regelsignal für den Tunnelabstand verwenden. In diesem neuen Modus konnte eine Graphitoberfläche mit atomarer Auflösung abgebildet werden, wodurch gezeigt wurde, daß das Mischsignal auf atomarer Größenskala variiert. Untersuchungen auf elektrochemisch oxidierten Graphitoberflächen und dünnen FeO_x -Schichten haben zudem gezeigt, daß sich das Mischsignal in Zusammenhang mit den topographischen Daten zur Unterscheidung chemisch modifizierter Bereiche eignet. Dieser chemische Kontrast zeigt eine Auflösung von etwa 1 nm.

Ein Großteil der Experimente widmete sich der Frage, ob sich mit hochfrequenten

Wechselfeldern ein kontinuierliches Tunnelsignal zur Untersuchung der Oberflächen massiver Nichtleiter erzeugen läßt. Mehrere Autoren, einschließlich Kochanskis, dem Erfinder des HF-STM, hatten dieses in ihren Arbeiten behauptet. Die Ergebnisse dieser Arbeit haben indes ergeben, daß mit dem HF-STM auf massiven Nichtleitern kein Mischsignal erzeugt werden kann. Die Ursache für dieses Negativresultat liegt in dem kleinen Potentialabfall im Tunnelübergang. Bei sehr kleinen Spannungen verhält sich der Tunnelübergang linear und selbst etwaig stattfindende Tunnelereignisse erzeugen kein Mischsignal. Für dünne nichtleitende Schichten (50-100 nm) konnte keine eindeutige Aussage getroffen werden, da die Untersuchungen an Luft stattfanden, wo ein dünner Adsorbatfilm die elektrischen Leitungseigenschaften der Probenoberfläche entscheidend verändern kann. Lediglich an einer dünnen leitenden FeO_x -Schicht, die jedoch isoliert gegen die Masse des Tunnelsignalweges aufgebracht war, ließ sich trotzdem ein kontinuierliches Mischsignal erzeugen. Offenbar ist der Potentialabfall im Tunnelspalt groß genug und die getunnelten Ladungsträger können sich sehr schnell über die gesamte Schicht verteilen, wodurch eine lokale Aufladung der Probe verhindert wird.

Der Anschluß eines HF-Signalweges an ein AFM mit leitender Spitze führte zur Konstruktion des HF-SCM. Bei der Verwendung einer dotierten Si-Probe mit ihrer natürlichen Oxidschicht konnten Signale bei der dritten Harmonischen eines eingestrahnten HF-Signales oder bei der Summenfrequenz zweier HF-Signale detektiert werden. Wie gezeigt werden konnte, entstehen diese Mischsignale durch die Nichtlinearität der Raumladungskapazität der von Spitze und Substrat gebildeten MOS-Struktur; die fließenden Ströme sind ausschließlich Umladungsströme. Es wurde die Fähigkeit des Mikroskopes demonstriert, Schwankungen der Oxidschichtdicke zu detektieren. Weiter wurde gezeigt, daß man mit dem HF-SCM laterale Dotierprofile abbilden kann. Dabei ist die scheinbare Position eines pn -Überganges von der DC-Vorspannung abhängig; lediglich in der Nähe der Flachbandspannung entspricht sie der Position des metallurgischen pn -Überganges. Schließlich wurde demonstriert, daß der mikroskopische Kontakt von Spitze und Probe eine entscheidende Rolle bei der quantitativen Reproduzierbarkeit der Messungen mit dem HF-SCM spielt. So lange dieser Kontakt nicht unabhängig vom Betrieb des Mikroskopes kontrolliert werden kann, ist die Methode eher qualitativ als quantitativ.

4.6.2 Ausblick

Obleich die vorliegende Arbeit gezeigt hat, daß es mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht möglich ist, mit dem HF-STM die Oberflächen massiver Nichtleiter abzubilden, lassen sich mit dieser Methode weitere wichtige Fragestellungen untersuchen. Für dünne nichtleitende Schichten (10-100 nm) beispielsweise lassen sich aus den erhaltenen Resultaten noch keine endgültigen Aussagen ableiten. Insbesondere kann es sich lohnen, diese Untersuchungen im Vakuum fortzusetzen, wo durch die Reinheit der Probenoberfläche Nebeneffekte ausgeschlossen werden können. Bei systematischen Untersuchungen läßt sich somit vielleicht dennoch ein Zugang zu den lokalen elektronischen Eigenschaften dünner nichtleitender Schichten finden.

In dieser Arbeit wurde demonstriert, daß anhand der HF-Mischsignale eine Unterscheidung topographischer und elektronischer Gegebenheiten möglich ist. Auch die Arbeiten der Arbeitsgruppe um H. Walther zum Mischen zweier Lasersignale im Tunnelübergang [25–29, 60, 87–90], sowie die Arbeiten von Weiss et al., in der die HF-Impedanz einzelner chemisorbierter Moleküle untersucht wurde [21, 78, 91–93] zeigen, daß mit den HF-induzierten Signalen ein chemischer Kontrast im nm-Bereich erzielt werden kann. Die weitere Untersuchung einzelner adsorbierter Moleküle auf die *Frequenzabhängigkeit* ihrer Transmissionseigenschaften könnte eine Möglichkeit zur Identifizierung dieser Moleküle ergeben. Vorzugsweise ließen sich auf diese Weise für sehr große Moleküle, deren Schwingungsmoden tieffrequent genug sind, “Fingerprints” zu ihrer Erkennung erstellen. Auf diese Weise wäre es in einem weiteren Schritt möglich, beispielsweise die verschiedenen Proteine einer Zellmembran voneinander zu unterscheiden. Somit ergäbe sich eine nützliche Methode zur lokalen Erkundung von Vorgängen an der Zellmembran und damit zur Aufklärung ihres Mechanismus.

Die Experimente mit dem HF-SCM haben gezeigt, daß diese Methode zur Zeit noch keine verlässlichen quantitativen Ergebnisse liefert. Die Verbindung mit entsprechenden Programmen zur Simulation der Abbildungseigenschaften des Mikroskopes wird jedoch die Möglichkeit zur Ermittlung der absoluten Materialparameter (z.B. absolute Ladungsträgerkonzentration) ergeben. Die hier vorgestellte Methode erlaubt zusätzlich die freie Wahl der Arbeitsfrequenz. Somit ergibt sich gleichzeitig ein Zugang zur Untersuchung zeitabhängiger Phänomene (Beweglichkeit der Ladungsträger, Umladung von Traps im Oxid etc.). Schließlich kann auch das HF-SCM ohne größere Probleme an UHV-Bedingungen angepasst werden, wodurch der störende Einfluss der an Luft vorhandenen Adsorbatschicht und beweglicher Oberflächenladungen vermieden werden kann.

Liste der verwendeten Abkürzungen

SPM	Scanning Probe Microscopy == Rastersondenmikroskopie
STM	Scanning Tunneling Microscopy == Rastertunnelmikroskopie
AFM	Atomic Force Microscopy == Rasterkraftmikroskopie
SCM	Scanning Capacitance Microscopy == Rasterkapazitätsmikroskopie
RF/HF	Radio Frequency/High Frequency == Hochfrequenz/Mikrowellen (elektromagnetische Strahlung im Bereich $f=100\text{MHz}-30\text{GHz}$)
NF	Niederfrequenz == Wechselspannung/-strom bis $f \approx 1 \text{ MHz}$
REM	Rasterelektronenmikroskopie
AC	Alternating Current == Wechselstrom
DC	Direct Current == Gleichstrom
PMMA	Polymethylmethacrylat
HOPG	highly oriented pyrolytic graphite == fast einkristallines Graphit
MOS	Metal-Oxide-Semiconductor == Metall/Oxid/Halbleiter
I-V	Strom-Spannung (Kennlinie)
C-V	Kapazität-Spannung (Kennlinie)
UHV	ultrahigh vacuum == Vakuum $< 10^{-8} \text{ mbar}$

Danksagung

Mein Dank gilt:

- Prof. Dr. K.H. Ploog für die Schirmherrschaft über meine Arbeit
- Dr. J. Schmidt für die Betreuung der experimentellen Arbeit und viele fruchtbare Diskussionen
- Dr. R. Koch, für die Betreuung der Arbeit in ihrer “heißen Phase”
- Dr. H.-J. Fröhlich, für die Betreuung der Arbeit in ihrer “lauen Phase”

... und fürderhin:

- G. Behme, der mir als AFM-Guru und Verräterdreieck-Mitesser zur Seite stand,
- W. Seidel, der die Lithographie der Proben und so manchen Witz verstand,
- F. Schippan, dessen virtuose Mathematica-Kenntnisse mir sehr zustatten kamen,
- Dr. H. Kostial, der mir grüßend, wissenschaftlich und proviantisch beistand,
- Dr. E. Nebauer und E. Schöne für die Ionenimplantate, dem leuchtenden Beispiel einer institutsübergreifenden intraspezifischen Zusammenarbeit,
- S. Kraus, die Proben und Spitzen gleichermaßen gut bonden konnte,
- K. Hauck für die kunstreiche Bedienung der Sputter- und Verdampferanlagen,
- I. Poppe, für die REM-Bilder der zerlederten AFM-Spitzen,
- J. Schönberg, der meinen Mac gehaßt hat und ihm trotzdem alle Privilegien eines Wintel-Rechners einräumte,
- Prof. T.A. Rapoport, meinem Vater, der auf die Veröffentlichungen ein kritisch Auge warf,
- Dr. I. Rapoport, meiner Mutter, von der ich so manch aufmunternde mail erhielt,

- Aluschka, meiner inniglich Geliebten. . .
- und weiterhin Dr. F. Jungnickel für private Lehrstunden im Fache Festkörperakustik, F. Kalabic (*“Gibt’s Kraft!”*), C. Flannery (The Flan) und den nachsichtigen Mitgliedern der DoSe (Doktorandenseminar).

Lebenslauf

Daniel Hans Rapoport

geboren am 17. September 1971 in Berlin
Nationalität: deutsch

Ausbildung

- NOV96–JUL2000:**... Doktorand am “Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik”; Dissertation im Fach Physikalische Chemie zum Thema “Rastersondenmikroskopie mit Hochfrequenzsignalen”
- JUN1996:**..... Diplom der “Technischen Universität Berlin” im Fach Chemie.
- NOV95–MAI1996:**... Diplom-Arbeit über ligandenstabilisierte Goldcluster am “Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft” in Berlin.
- 1990–1995:**..... Chemiestudium an der “Technischen Universität Berlin”.
- 1990:**..... Abitur.
- 1988–1990:**..... Erweiterte Oberschule “Spezialklassen der Technischen Hochschule Leuna-Merseburg” in Merseburg.
- 1978–1988:**..... “Wilhelm Pieck”-Oberschule in Berlin, Pankow.

Veröffentlichungen

D.H. Rapoport, W. Vogel, H. Cölfen, R. Schlögl (1997). “Ligand-Stabilized Metal Clusters - Reinvestigation of the Structure of $\text{Au}_{55}\text{P}[\text{Phen}_3]_{12}\text{Cl}_6$.”
Journal of Physical Chemistry B 101(21): 4175-4183.

J. Schmidt, D.H. Rapoport, H.-J. Fröhlich (1999). “Microwave-frequency alternating current scanning tunneling microscopy by difference frequency detection:

Atomic resolution imaging on graphite.”

Review of Scientific Instruments 70(8): 3377-3380.

J. Schmidt, D.H. Rapoport, G. Behme, H.-J. Fröhlich (1999). “Microwave-mixing scanning capacitance microscopy of pn junctions.”

Journal of Applied Physics 86(12): 7094-7099.

Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbständig ohne fremde Hilfe verfaßt zu haben und nur die angegebene Literatur und Hilfsmittel verwendet zu haben.

Daniel HansRapoport
15. Juli 2000

Literaturverzeichnis

- [1] I. Giaever J.C. Fisher. *J. Appl. Phys.*, 32:172, 1961.
- [2] E.C. Teague. Room temperature gold-vacuum-gold tunneling experiments. *J. Research of the National Bureau of Standards*, 91:171 – 233, 1986.
- [3] R. Young, J. Ward, and F. Scire. The topografiner: An instrument for measuring surface microtopography. *Rev. Sci. Instrum.*, 43:999–1011, 1972.
- [4] G. Binnig and H. Rohrer. Scanning tunneling microscopy. *Helv. Phys. Acta*, 55:726 – 735, 1982.
- [5] R. Koch, M. Sturmat, and J.J Schulz. High-temperature STM investigation of Au(110), Pt(110) and Ag(110). *Surf. Sci.*, 454 - 456:543 – 551, 2000.
- [6] J. Wintterlin, J. Trost, S. Renisch, R. Schuster, T. Zambelli, and G. Ertl. Real-time STM observations of atomic equilibrium fluctuations in an adsorbate system CO/Ru(0001). *Surface Science*, 394:159 – 169, 1997.
- [7] P. Avouris. Manipulation of matter at the atomic and molecular levels. *Acc. Chem. Res.*, 28(3):95 – 102, 1995.
- [8] D.M. Eigler and E.K. Schweizer. *Nature*, 344:524 – 526, 1990.
- [9] L. Bartels, G. Meyer, and K.-H. Rieder. Basic steps of lateral manipulation of single atoms and diatomic clusters with a scanning tunneling microscope tip. *Phys. Rev. Lett.*, 79:697 – 700, 1997.
- [10] D.M. Eigler, C.P. Lutz, and W.E. Rudge. An atomic switch realized with the scanning tunneling microscope. *Nature*, 352:600 – 603, 1991.
- [11] H.J. Lee and W. Ho. Single bond formation and characterization with a scanning tunneling microscope. *Science*, 286:1719 – 1722, 1999.
- [12] G. Binnig, C.F. Quate, and Ch. Gerber. Atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 56:930 – 933, 1986.
- [13] C. Rivetti, M. Guthold, and C. Bustamante. Wrapping of DNA around the E.coli RNA polymerase open promoter complex. *EMBO Journal*, 18:4464 – 4475, 1999.

-
- [14] G.P. Kochanski. Nonlinear alternating-current tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 62:2285 – 2288, 1989.
- [15] W. Seifert, E. Gerner, M. Stachel, and K. Dransfeld. Scanning tunneling microscopy at microwave frequencies. *Ultramicroscopy*, 42 - 44:379 – 387, 1992.
- [16] B. Michel, W. Mizutani, R. Schierle, A. Jarosch, W. Knop, H. Benedikter, W. Bächtold, and H. Rohrer. Scanning surface harmonic microscopy: Scanning probe microscopy based on microwave field-induced harmonic generation. *Rev. Sci. Instrum.*, 63:4080 – 4085, 1992.
- [17] S. J. Stranick and P. S. Weiss. A versatile microwave-frequency-compatible scanning tunneling microscope. *Rev. Sci. Instrum.*, 64:1232 – 1234, 1993.
- [18] J.-P. Bourgoin, M. B. Johnson, and B. Michel. Semiconductor characterization with the scanning surface harmonic microscope. *Appl. Phys. Lett.*, 65:2045 – 2047, 1994.
- [19] F. Bordoni, L. Yinghua, B. Spataro, F. Feliciangeli, F. Vasarelli, G. Cardarilli, B. Antonini, and R. Scrimaglio. A microwave scanning surface harmonic microscope using a re-entrant cavity. *Meas. Sci. Technol.*, 6:1208 – 1214, 1995.
- [20] M. B. Johnson, J.-P. Bourgoin, and B. Michel. Doping profiling with scanning surface harmonic microscopy. *Microelectron. Eng.*, 27:539 – 542, 1995.
- [21] L. A. Bumm and P. S. Weiss. Small cavity nonresonant tunable microwave-frequency alternating current scanning tunneling microscope. *Rev. Sci. Instrum.*, 66(8):4140 – 4145, 1995.
- [22] W. Rohrbeck, E. Chilla, H.-J. Fröhlich, and J. Riedel. Detection of surface acoustic waves by scanning tunneling microscopy. *Appl. Phys. A*, 52:344 – 347, 1991.
- [23] E. Chilla, W. Rohrbeck, H.-J. Fröhlich, R. Koch, and K. H. Rieder. Probing of surface acoustic wave fields by a novel scanning tunneling microscopy technique: Effects of topography. *Appl. Phys. Lett.*, 61:3107 – 3109, 1992.
- [24] E. Chilla, W. Rohrbeck, H.-J. Fröhlich, R. Koch, and K. H. Rieder. Scanning tunneling microscopy of RF oscillating surfaces. *Ann. Phys.*, 3:21 – 27, 1994.
- [25] L. Arnold, W. Krieger, and H. Walther. Laser-frequency mixing in the junction of a scanning tunneling microscope. *Appl. Phys. Lett.*, 51:786 – 788, 1987.
- [26] L. Arnold, W. Krieger, and H. Walther. Laser-frequency mixing using the scanning tunneling microscope. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 6:466 – 469, 1988.
- [27] M. Völcker, W. Krieger, and H. Walther. Laser-driven scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 66:1717 – 1720, 1991.
-

- [28] M. Völcker, W. Krieger, and H. Walther. Detection of local conductivity by laser-frequency mixing in a scanning force microscope. *J. Appl. Phys.*, 74:5426 – 5431, 1993.
- [29] M. Völcker, W. Krieger, and H. Walther. Laser-frequency mixing in a scanning force microscope and its application to detect local conductivity. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 12:2129 – 2132, 1994.
- [30] J. Schmidt, D.H. Rapoport, and H.-J. Fröhlich. Microwave-frequency alternating current scanning tunneling microscopy by difference frequency detection: Atomic resolution imaging on graphite. *Rev. Sci. Instr.*, 70:3377 – 3380, 1999.
- [31] A. Levi Yeyati and F. Flores. Photocurrent effects in the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B*, 44:9020 – 9024, 1991.
- [32] A. Levi Yeyati and F. Flores. Theory of photovoltaic effect in STM: application to graphite. *Ultramicroscopy*, 42 - 44:242 – 249, 1992.
- [33] A. Levi Yeyati and F. Flores. On the theory of difference frequency generation and light rectification in the scanning tunneling microscope. *J. Phys.: Condens. Matter*, 4:7341 – 7454, 1992.
- [34] J. Schmidt, D.H. Rapoport, G. Behme, and H.-J. Fröhlich. Microwave-mixing scanning capacitance microscopy of pn junctions. *J. Appl. Phys.*, 86:7094 – 7099, 1999.
- [35] J. Tersoff and D.R. Hamann. Theory and application for the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 50:1998 – 2001, 1983.
- [36] J. Tersoff and D.R. Hamann. Theory of scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B*, 31:805 – 814, 1985.
- [37] J. Bardeen. Tunneling from a many body point of view. *Phys. Rev. Lett.*, 6:57 – 59, 1960.
- [38] O. Madelung. *Festkörpertheorie I, Elementare Anregungen*. Springer, 1972.
- [39] M.C. Desjonqueres and D. Spanjaard. *Concepts in Surface Physics*, Chapter 5. Springer, 1996.
- [40] R.M. Tromp, R.J. Hamers, and J.E. Demuth. Atomic and electronic contributions to Si(111)7×7 scanning tunneling microscopy images. *Phys. Rev. B*, 34:1388 – 1391, 1986.
- [41] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi, and M. Takahashi. Structure analysis of Si(111)7×7 reconstructed surface by transmission electron diffraction. *Surf. Sci.*, 164:367 – 392, 1985.

- [42] A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti, and C.D. Chen. Voltage-dependent scanning-tunneling microscopy on a crystal surface: Graphite. *Phys. Rev. B*, 31:2602 – 2605, 1985.
- [43] L.D. Landau and E.M. Lifschitz. *Lehrbuch der theoretischen Physik, Bd. III: Quantenmechanik*, Chapter 7. Akademie-Verlag, Berlin, 1965.
- [44] J.G. Simmons. Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film. *J. Appl. Phys.*, 34:1793 – 1803, 1963.
- [45] T. Hesjedal, E. Chilla, and H.-J. Fröhlich. Direct visualization of the oscillation of Au(111) surface atoms. *Appl. Phys. Lett.*, 69:354 – 356, 1996.
- [46] R.W. Rendell and S.J. Scalapino. *Phys. Rev. B*, 24:3276, 1981.
- [47] P. Johannson, R. Monreal, and P. Apell. Theory for light emission from a scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B*, 42:9210 – 9213, 1990.
- [48] L.V. Keldysh. *Sov. Phys. JETP*, 20:1018, 1965.
- [49] G. Meyer and N.M. Amer. *Appl. Phys. Lett.*, 53:1045, 1988.
- [50] S. M. Sze. *Physics of semiconductor devices*. Wiley Interscience, 1969.
- [51] E.H. Nicollian and J.R. Brews. *MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology*. Wiley, New York, 1982.
- [52] K.H. Besocke. An easily operable scanning tunneling microscope. *Surf. Sci.*, 181:145 – 155, 1987.
- [53] *ThermoMicroscopes, 1171 Borregas Avenue, Sunnyvale, CA 94089*.
- [54] D. Winau, R. Koch, A. Fhrmann, and K.H. Rieder. Film growth studies with intrinsic stress measurement: Polycrystalline and epitaxial Ag, Cu and Au films on mica(001). *J. Appl. Phys.*, 70:3081 – 3087, 1991.
- [55] M. Posternack, A. Baldereschi, A.J. Freman, E. Wimmer, and M. Weinert. *Phys. Rev. Lett.*, 52:761, 1983.
- [56] Th. Fauster, F.J. Himpsel, J.E. Fischer, and E.W. Plummer. *Phys. Rev. Lett.*, 51:430, 1983.
- [57] M. Posternack, A. Baldereschi, A.J. Freman, and E. Wimmer. *Phys. Rev. Lett.*, 50:863, 1982.
- [58] C.J. Chen and R.J. Hamers. Role of atomic force in tunneling-barrier measurements. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 9:503 – 505, 1991.

- [59] S. Ciraci. Atomic-scale tip-sample interactions and contact phenomena. *Ultra-microscopy*, 42 - 44:16 – 21, 1992.
- [60] M. Völcker, W. Krieger, and H. Walther. Laser-driven scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 66:1717 – 1720, 1991.
- [61] C.J. Chen. Corrugation reversal in scanning tunneling microscopy. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 12:2193 – 2199, 1994.
- [62] G. Binnig, H. Fuchs, Ch. Gerber, H. Rohrer, E. Stoll, and E. Tosatti. Energy-dependent state-density corrugation of a graphite surface as seen by scanning tunneling microscopy. *Europhysics Lett.*, 1:31 – 36, 1986.
- [63] S. Park and C.F. Quate. *Appl. Phys. Lett.*, 48:112, 1986.
- [64] R. Sonnenfeld and P.K. Hansma. Atomic-resolution microscopy in water. *Science*, 232:211 – 213, 1986.
- [65] J.C. Slonczewski and P.R. Weiss. *Phys. Rev.*, 109:272, 1958.
- [66] D. Tomanek, S.G. Louie, H.J. Mamin, D.W. Abraham, R.E. Thomson, E. Ganz, and J. Clarke. Theory and observation of highly asymmetric atomic structure in scanning-tunneling-microscopy images of graphite. *Phys. Rev. B*, 35:7790 – 7793, 1987.
- [67] D. Tomanek and S.G. Louie. First-principles calculation of highly asymmetric structure in scanning-tunneling-microscopy images of graphite. *Phys. Rev. B*, 37:8327 – 8336, 1988.
- [68] I.P. Batra, N. Garcia, H. Rohrer, H. Salemink, E. Stoll, and S. Ciraci. A study of graphite surface with STM and electronic structure calculations. *Surf. Sci.*, 181:126 – 138, 1987.
- [69] J. Tersoff. Anomalous corrugations in scanning tunneling microscopy: Imaging of individual states. *Phys. Rev. Lett.*, 57:440 – 443, 1986.
- [70] J.M. Soler, A.M. Baro, N. Garcia, and H. Rohrer. Interatomic forces in scanning tunneling microscopy: Giant corrugations of the graphite surface. *Phys. Rev. Lett.*, 57:444 – 447, 1986.
- [71] T. Nakajima and Y. Matsuo. Formation process and structure of graphite oxide. *Carbon*, 32:469 – 475, 1994.
- [72] K.W. Hathcock, J.C. Brumfield, C.A. Goss, E.A. Irene, and R.W. Murray. Incipient electrochemical oxidation of highly oriented pyrolytic graphite - correlation between surface blistering and electrolyte anion intercalation. *Analyt. Chem.*, 67:2201 – 2206, 1995.

- [73] S. Lanyi, J. Torok, and P. Reherek. Imaging conducting surfaces and dielectric films by a scanning capacitance microscope. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 14:892 – 896, 1996.
- [74] Gmelin. *Handbuch der Anorganischen Chemie*, Syst.-Nr. 60, Cu, Teil B : 35 – 97, 1958
- [75] Ullmann. *Encyklopedie der technischen Chemie*, volume 4. Auflage, Bd. 15. :pp 559, 1978
- [76] S. J. Stranick and P. S. Weiss. Alternating current scanning tunneling microscopy and nonlinear spectroscopy. *J. Phys. Chem.*, 98:1762 – 1764, 1994.
- [77] A. Krämer. Die Absorptionskantentechnik angewandt zur Untersuchung der Struktur und Stodynamik schwerer, hochgeladener Ionen. Master's thesis, J.-W.-Goethe-Universitt, Frankfurt, 1996.
- [78] W. Mizutani, B. Michel, R. Schierle, H. Wolf, and H. Rohrer. Scanning surface harmonic microscopy of self-assembled monolayers on gold. *Appl. Phys. Lett.*, 63:147 – 149, 1993.
- [79] R. Stephenson, A. Verhulst, P. De Wolf, M. Caymax, and W. Vandervorst. Contrast reversal in scanning capacitance microscopy imaging. *Appl. Phys. Lett.*, 73:2597 – 2599, 1998.
- [80] M. L. O'Malley, G. L. Timp, S. V. Moccio, J. P. Garno, and R. N. Kleiman. Quantification of scanning capacitance microscopy imaging of the pn junction through electrical simulation. *Appl. Phys. Lett.*, 74:272 – 274, 1999.
- [81] C. C. Williams, W. P. Hough, and S. A. Rishton. Scanning capacitance microscopy on a 25nm scale. *Appl. Phys. Lett.*, 55:203 – 205, 1989.
- [82] Digital Instruments. Scanning capacitance microscopy debuts to semiconductor industry. *R&D Magazine*, Feb. 1996.
- [83] J.R. Matey and J. Blanc. *J. Appl. Phys.*, 47:1437, 1985.
- [84] A. Born and R. Wiesendanger. Scanning capacitance microscope as a tool for the characterization of integrated circuits. *Appl. Phys. A*, 66:412 – 426, 1998.
- [85] S. Lanyi, J. Torok, and P. Reherek. A novel capacitance microscope. *Rev. Sci. Instrum.*, 65:2258 – 2261, 1994.
- [86] J.-P. Bourgoin, M. B. Johnson, and B. Michel. Scanning surface harmonic microscopy: Application to silicon and langmuir-blodgett films on silicon. *Microsc. Microanal. Microstruct.*, 5:535 – 543, 1994.

- [87] T. Gutjahr-Löser, A. Hornsteiner, W. Krieger, and H. Walther. Laser-frequency mixing in a scanning tunneling microscope at $1.3 \mu\text{m}$. *J. Appl. Phys.*, 85:6331 – 6336, 1999.
- [88] C. Sammet, W. Krieger, M. Völcker, and H. Walther. *A New Mechanism for Laser-Frequency Mixing in a Scanning Tunneling Microscope*, pages 257 – 268. Kluwer Academic Publishers, Amsterdam, 1995.
- [89] C. Sammet, M. Völcker, and H. Walther. Optical mixing of CO₂-laser radiation in a scanning tunneling microscope. *J. Appl. Phys.*, 78:6477 – 6480, 1995.
- [90] W. Krieger, T. Suzuki, M. Völcker, and H. Walther. Generation of microwave radiation in the tunneling junction of a scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B*, 41:10229 – 10232, 1990.
- [91] S. J. Stranick, P. S. Weiss, A. N. Parikh, and D. L. Allara. Alternating current scanning tunneling spectroscopy of self-assembled monolayers on gold. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 11:739 – 741, 1993.
- [92] S. J. Stranick, L. A. Bumm, M. M. Kamna, and P. S. Weiss. *Linear and Nonlinear Spectroscopy with the Tunable AC Scanning Tunneling Microscope*, pages 221 – 233. Kluwer Academic Publishers, 1995.
- [93] L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T. P. Burgin, L. Jones, D. L. Allara, J. M. Tour, and P. S. Weiss. Are single molecular wires conducting? *Science*, 271:1705 – 1707, 1996.