

# 3 Experimentelle Methoden

## 3.1 Aufbau

Sämtliche in dieser Arbeit untersuchten Systeme werden in einem Ultrahochvakuum (UHV)-Kammersystem präpariert und untersucht, das aus zwei unabhängigen, miteinander verbundenen UHV-Kammern besteht, welche über ein Plattenventil voneinander getrennt werden können. Der Basisdruck in beiden Kammern liegt unter  $5 \cdot 10^{-11}$  mbar. Die Herstellung der Proben findet in der Präparationskammer statt, welche von S. Haki im Rahmen seiner Diplomarbeit aufgebaut wurde [Hak99]. Wesentliche Komponenten sind eine Elektronenstoßheizung zur Reinigung des Wolfram-Substratkristalls und zum Tempern der Metallfilme, eine größere Anzahl von Elektronenstrahl-Verdampfern, LEED zur Kontrolle der Kristallqualität, ein Quadrupol-Massenspektrometer für die Restgasanalyse sowie eine Reihe von Manipulatoren zum Transfer der Probe an die verschiedenen Positionen und in die STM-Kammer. An einem Omniax-(x,y,z, $\theta$ )-Manipulator sind ein Proben-Karussell und ein Schichtdickenmesser (Schwingquarz) montiert. Dies ermöglicht zum einen eine möglichst gute Positionierung der Probe vor die Verdampfer, zum anderen kann die Dampfrate an exakt derselben Position gemessen werden, an der sich die Probe befindet. Dies senkt die Ungenauigkeit der Ratenmessung deutlich unter 10%.

Im Verlauf dieser Arbeit sind verschiedene selbstgebaute Elektronenstrahl-Verdampfer zum Einsatz gekommen. Überwiegend wurden Tantal-Tiegel benutzt, zum Teil aber auch solche aus Wolfram. Der Tiegel wird mittels Elektronenstoß aus einem umgebenden Ta-Filament geheizt. Tiegel und Filament sind von einer Ta-Abschirmung umgeben, die ebenfalls mittels Elektronenstoß ausgeheizt werden kann.

Die STM-Kammer ist im Rahmen der Promotion von A. Mühligh aufgebaut worden und in seiner Dissertation ausführlich beschrieben [Müh00]. Herzstück ist ein kommerzieller Tieftemperatur-STM-Kopf der Firma Omicron (s. Abb. 3.1(a)), dessen Spitzenhalter-Mechanismus modifiziert wurde: Die Spitzenhalter bestehen aus Eisen und werden magnetisch am Rasterpiezo gehalten [Müh00]. Die STM-Spitzen werden aus Wolframdraht (Durchmesser 0,25 mm) mittels elektrochemischen Ätzens in Natronlauge hergestellt.

Das STM sitzt während der Messung in einem über Faltenbälge mit dem Helium-Badkryostaten (LHe) verbundenen Kupferkäfig (s. Abb. 3.2(a)). Die Faltenbälge bewirken zum einen die Schwingungsentkopplung (analog zu einer Feder), außerdem übernehmen sie die thermische Ankopplung an den LHe-Kryostaten: Das Innenvolumen der Faltenbälge ist sowohl vom UHV als auch vom Außenraum getrennt und kann mit Helium-Austauschgas ( $\sim 10$  mbar) gefüllt werden. Diese sehr effektive thermische Kopplung kühlt den Kupferkäfig innerhalb einer Stunde auf ca. 5 K. Der Käfig ist von einem Kupferschild umgeben, der direkt mit dem LHe-Kryostat verbunden ist. Den LHe-Kryostat wiederum umgibt ein Stickstoff-Kryostat (LN<sub>2</sub>), an dem ebenfalls ein Kupferschild befe-

### 3 Experimentelle Methoden

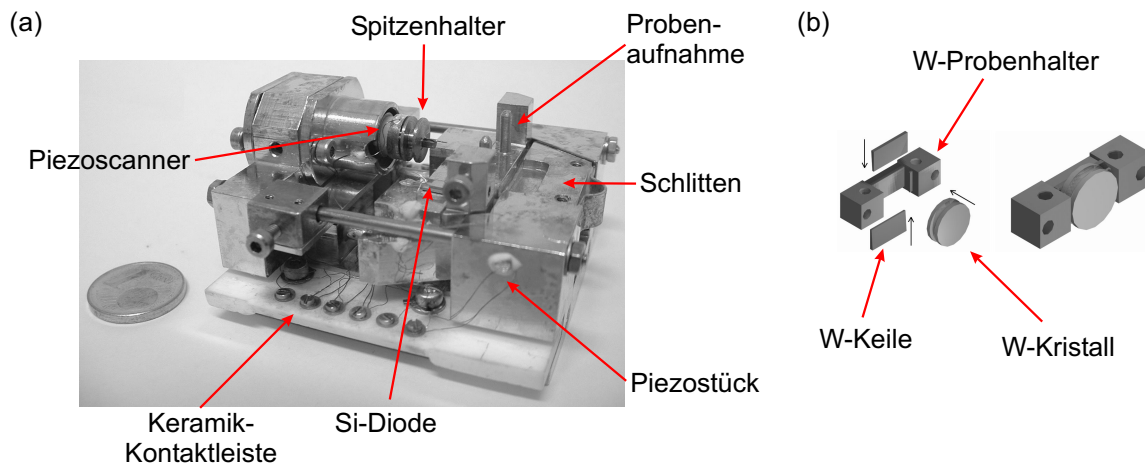


Abbildung 3.1: (a) S/W-Foto des STM-Kopfs (Basisfläche:  $4\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ ). (b) Aufbau des Wolfram-Probenhalters.

stigt ist. Für den Transfer und optischen Zugang befinden sich jeweils drei Öffnungen in den beiden Schilden, die im Originaldesign alle mit Kupferblech-Toren bedeckt waren und über eine Lineardurchführung angehoben werden konnten [Müh00]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde diese Konstruktion verbessert: Die Tore an den hinteren Öffnungen wurden durch Duran-Glasscheiben ersetzt, die mit den Schilden fest verbunden sind (s. Abb. 3.2(b)). Dadurch hat man einen optischen Zugang zum STM, ohne ein Tor öffnen zu müssen, und das kryogene Vakuum im Inneren des LHe-Kryostaten bleibt unberührt. Zudem wurde die Führung des vorderen Haupttores verbessert, um das Öffnen und Schließen langsam und kontrolliert durchführen zu können. Schließlich wurde bei den Modifikationen darauf geachtet, die Schilde noch besser zu versiegeln, indem alle kleinen Öffnungen (z.B. ungenutzte Gewindebohrungen) abgedeckt oder verschlossen wurden. Dadurch konnte die Standzeit des LHe-Kryostaten von ursprünglich 14 Stunden auf knapp 19 Stunden verbessert werden.

Das STM muß zum Proben- und Spitzenwechsel durch die Hauptöffnung aus dem Käfig genommen werden. Dies hat zwei Nachteile: Erstens findet die thermische Ankopplung des STM zum Käfig allein über dessen Eigengewicht statt. Dadurch beträgt die tiefste Temperatur an der Probe ca. 10 K, und der Abkühlprozeß dauert mindestens acht Stunden. Zweitens wird die elektrische Kontaktierung mittels Federblechen innerhalb einer Keramikfassung hergestellt. Das STM hat innerhalb dieser Fassung aber soviel Spiel, daß der Tunnelstromkreis nicht immer kontaktiert ist. Um dies kontrollieren zu können, wurde im Verlauf dieser Arbeit ein kleines Piezostück (Kapazität ca. 300 pF) an das STM montiert, das parallel zum Tunnelstromkreis kontaktiert ist (s. Abb. 3.1(a)). So kann beim Einsetzen des STM der korrekte Sitz durch Messung der Kapazität zwischen Spitzen- und Probenkontakt kontrolliert werden.

Die meisten in dieser Arbeit gezeigten Messungen wurden bei der tiefstmöglichen Temperatur (also 10 K) durchgeführt. Die Temperaturmessung findet mit einer Siliziumdiode statt (Lake Shore, Meßgenauigkeit  $\pm 0,5\text{ K}$  im Temperaturbereich bis 100 K), die in unmittelbarer Nähe der Probe auf dem „Schlitten“ des STM montiert ist. In begrenztem Rahmen sind auch Messungen bei höheren Temperaturen möglich. Dazu kann der Abkühlprozeß unterbrochen werden, indem das He-Austauschgas aus den Faltenbälgen

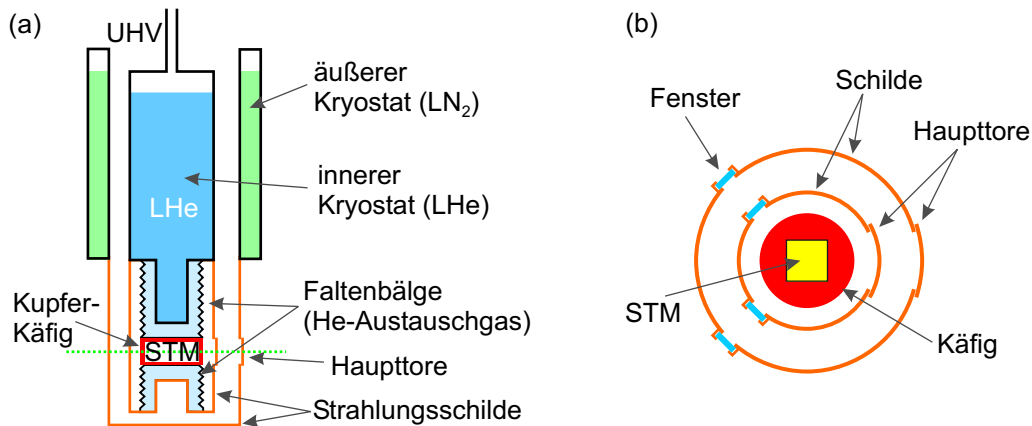


Abbildung 3.2: (a) Schema des Kryostat-Aufbaus der STM-Kammer. Die grüne Linie markiert den in (b) dargestellten schematischen Querschnitt mit den beiden optischen Zugängen und den Schildtoren, die zum Transfer des STM zwecks Spitzen- oder Probenwechsel geöffnet werden.

gepumpt wird. Die Temperatur verringert sich dann aber immer noch mit  $0,1 \dots 0,5$  K/h, weil der sehr kleine thermische Kontakt über die dünnen Faltenbälge selbst nicht zu verhindern ist. In der Praxis zeigte sich, daß man so bis maximal 100 K stabil Messungen durchführen kann. Alternativ kann man den inneren Kryostaten mit LN<sub>2</sub> füllen. Dabei muß aber auf die Vorteile des kryogenen Vakuums verzichtet werden: Auf der Probe setzen sich deutlich schneller (innerhalb von Stunden) Restgas-Adsorbate ab. Dagegen ist das durch LHe-Kühlung erzeugte kryogene Vakuum extrem gut, weil selbst Wasserstoff an den ultrakalten Schilden adsorbiert. Trotz der bekannten hohen Reaktivität von Lanthanidmetallfilmen können Untersuchungen über mehrere Tage ohne sichtbare Kontamination der Oberfläche durchgeführt werden. Die Gruppe um J. C. Davis zeigte eindrucksvoll, daß eine Probe im Tieftemperatur-STM sogar über viele Wochen ohne Oberflächenkontaminationen untersucht werden kann<sup>1</sup> [Hof02].

## 3.2 Probenpräparation

### 3.2.1 Wolfram-Substrat

Sämtliche im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Lanthanidmetallfilme sind auf einem W(110)-Substratkristall gewachsen. Wolfram hat sich als ideales Substrat erwiesen, weil es sehr leicht zu reinigen ist und die Lanthanide sehr gut darauf wachsen können. Die kompakte (110)-Oberfläche des kubisch raumzentrierten (bcc) Kristalls ist nur schwach reaktiv, und die hier untersuchten Metalle zeigen keinerlei Diffusion ins Substrat. Die relativ hohe Oberflächenenergie der W(110)-Oberfläche begünstigt außerdem ein Lage-für-Lage-Wachstum.

Die Reinigung der Wolframoberfläche beruht auf der Tatsache, daß dieses Element die höchste Schmelztemperatur besitzt. Durch kurzes Heizen (einige Sekunden) des Kristalls

<sup>1</sup>In der angegebenen Referenz ist dieser Zeitraum zwar nicht explizit genannt, da aber die Messung eines Tunnelspektrums ca. 10 Sekunden dauert [Dav03], benötigt die Aufnahme eines  $512 \times 512$  Punkte großen Bildes mit jeweils einem Spektrum an jedem Punkt etwa einen Monat.

### 3 Experimentelle Methoden

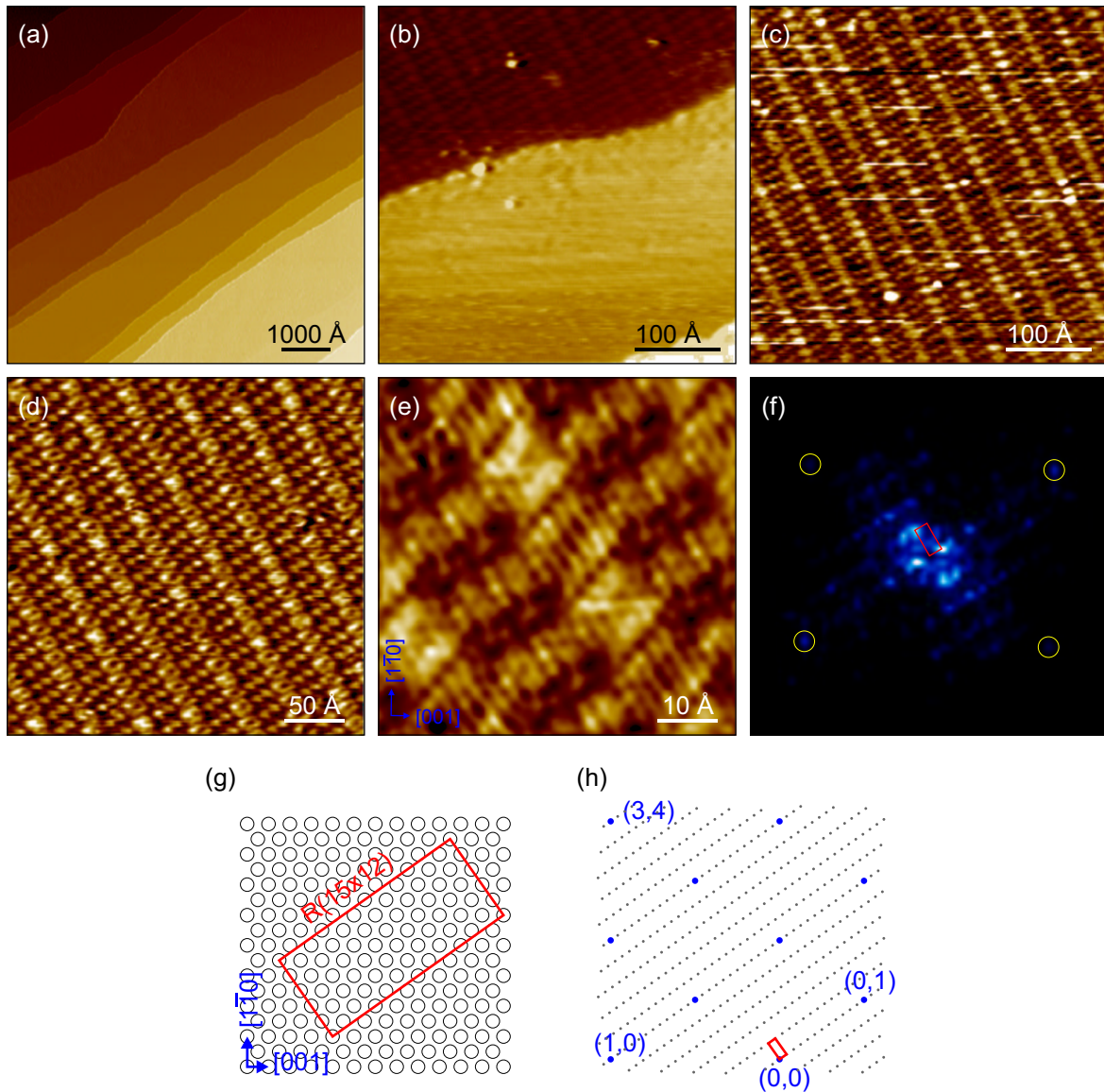


Abbildung 3.3: Typische Abbildungen der W(110)-Oberfläche: Die reine W(110)-Oberfläche zeigt Terrassen von mehreren 100 Å Breite, die von monoatomaren Stufen von je 2,23 Å Höhe getrennt sind (a). Die Carbidisierung der Oberfläche beginnt zunächst mit der Rekonstruktion von einzelnen Terrassen, während benachbarte Terrassen noch weitgehend frei von Kohlenstoff sind (b), was auf eine hohe Mobilität und eine vorzugsweise Konzentrierung der C-Atome hinweist. Bei starker Carbidisierung zeigt sich die bekannte R(15×12)-Rekonstruktion (c,d), die in einigen Gebieten lokal gestört sein kann mit aneinander grenzenden R(15×9)- und R(15×15)-Periodizitäten (c). Eine Aufnahme mit atomarer Auflösung (e) zeigt die große Einheitszelle von  $13,7 \times 39,6 \text{ \AA}^2$  ( $U = 10 \text{ mV}$ ,  $I = 2 \text{ nA}$ ). In der Fouriertransformation (f) sind die Spots des W(110)-Gitters (gelb umkreist) und die reziproke Einheitszelle der R(15×12) (rotes Rechteck) deutlich zu erkennen. In der schematischen Darstellung der Einheitszelle auf der W(110)-Oberfläche (g) erkennt man, daß sie 60 W-Atome beinhaltet. Die Nomenklatur ergibt sich aus der 12-fachen Periodizität zum (0,1)-Spot und der 15-fachen Periodizität zum (3,4) Spot (von (0,0) betrachtet) im Reziproken Raum (h).

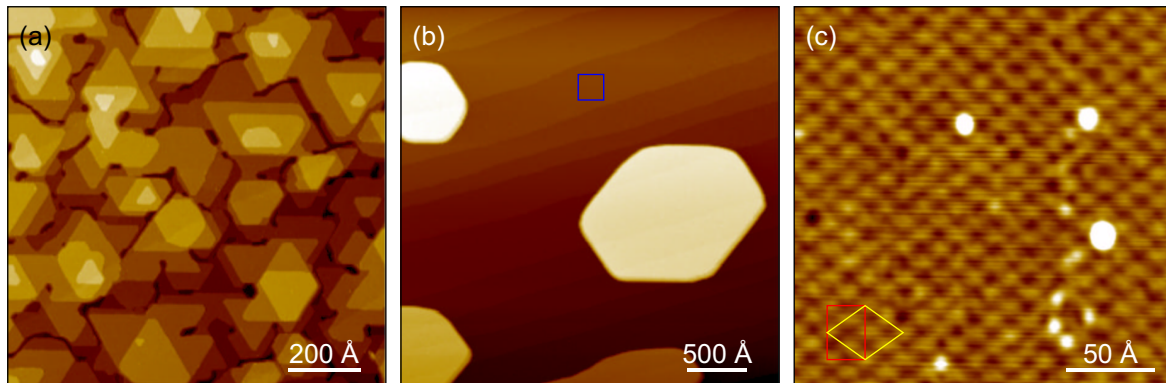


Abbildung 3.4: Typische Morphologie der Lanthanidmetallfilme am Beispiel von 5 ML Gd/W(110): (a) Tempnen bei ca. 600 K führt zu einem relativ geschlossenen Film mit kleinen dreieckigen Inseln. (b) Der bei ca. 900 K getemperte Gd-Film zeigt große Inseln von 15...20 ML Höhe, die sich über mehrere Wolframterrassen ausdehnen. (c) Eine vergrößerte Ansicht der zwischen den Inseln sichtbaren ersten Gd-Lage (blaues Kästchen in (b)) zeigt die bekannte Überstruktur. In rot ist die von Tober *et al.* vorgeschlagene ( $7 \times 14$ )- und in gelb die von Nepijko *et al.* favorisierte rhombische Einheitszelle eingezeichnet [Tob96, Nep00].

mittels Elektronenstoß auf über 2300 K desorbieren sämtliche Oberflächenkontaminationen. So erhält man in kurzer Zeit eine sehr saubere und glatte W(110)-Oberfläche wie in Abb. 3.3(a) dargestellt. Als einzige mögliche Kontamination bleibt Kohlenstoff übrig, der beim Heizen aus dem Volumen an die Oberfläche segregiert und zu der sog. W/C-R( $15 \times 3$ ) bzw. W/C-R( $15 \times 12$ )-Rekonstruktion führt (im Rahmen dieser Arbeit wurde nur letztere beobachtet, s. Abb. 3.3(b-h)) [Ste64, Bau68, Bod95]. Diese Wolframcarbide sind sehr stabil. Um die Oberfläche auch davon zu befreien, muß der Kristall in regelmäßigen Abständen eine Stunde lang bei ca. 1500 K in einer Sauerstoff-Atmosphäre ( $p_{O_2} \approx 10^{-7}$  mbar) geglüht werden. Dabei reagiert der Kohlenstoff an der Oberfläche mit dem Sauerstoff zu CO und desorbiert. Übrig bleiben Wolframoxide, die beim anschließenden Heizen oberhalb von 2000 K desorbieren.

Um den Kristall auf derart hohe Temperaturen heizen zu können, bestehen alle Komponenten des Probenhalters ebenfalls nur aus Wolfram (s. Abb. 3.1(b)). Dabei wird der mit einer Nut versehene Kristall mit Hilfe von zwei keilförmigen Plättchen fest mit dem Probenhalter verklemt. Die Elektronenstoßheizung besteht ebenfalls nur aus Wolframkomponenten, so daß eine Verunreinigung während des Heizens durch das Ausgasen von Teilen mit kleinerer Schmelztemperatur ausgeschlossen werden kann.

### 3.2.2 Präparation dünner Lanthanidmetallfilme

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Lanthanidmetallfilme werden in der Präparationskammer mit Elektronenstrahl-Verdampfern auf die W(110)-Oberfläche aufgedampft. Um einen sauberen Film aufdampfen zu können, müssen Tiegel und Abschirmung des Verdampfers vor dem Befüllen gut ausgeheizt sein. Als Dampfgut dient 99,99% reines Metall, welches – wenn möglich – sofort nach Befüllen im Tiegel aufgeschmolzen wird. Vor der Präparation der ersten Probe muß der Verdampfer solange ausgegast werden, bis der Druck nicht mehr stark ansteigt.

### 3 Experimentelle Methoden

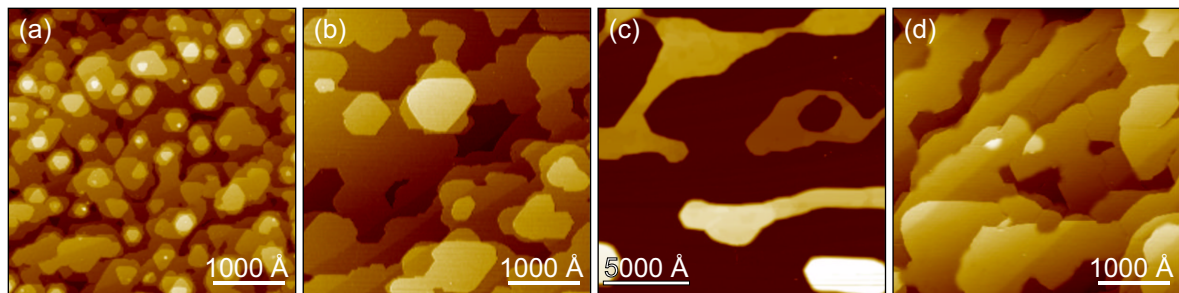


Abbildung 3.5: Morphologie von 10 ML Lu/W(110) bei verschiedenen Temper-Bedingungen: (a) 850 K reichen noch nicht aus, um den Film großflächig zu glätten. Es zeigen sich viele kleine dreieckige und hexagonale Inseln (vgl. Abb. 3.4). (b) Bei ca. 900 K glättet der Film, es bilden sich große Terrassen. (c) Bei 960 K reißt der Film auf und bildet eine netzwerkartige Struktur. (d) Zum Vergleich: Ein Lu-Film mit 20 ML Schichtdicke zeigt nach Tempern bei 960 K ein glattes Filmwachstum, ähnlich dem 10 ML-Film bei 900 K. Das Wachstum verhält sich zu dem von Gd qualitativ identisch verhält.

Während der Präparation der Filme bleibt der Druck in der Präparationskammer bei allen untersuchten Proben unter  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar. Typische Dampfdraten liegen im Bereich 1...10 Å/Minute. Die Dampfdrate wird vor und nach der Präparation kontrolliert. Anschließend werden die Filme einige Minuten lang moderat getempert, um eine großräumige kristalline Anordnung zu erreichen. Die Temperatur hängt dabei stark vom aufgedampften Material, der Schichtdicke und der gewünschten Filmmorphologie ab. Bei eher niedrigen Temperaturen erhält man einen geschlossenen Film mit homogener Schichtdicke (s. Abb. 3.4(a)). Mit zunehmender Erhöhung der Temperatur reißt der Film immer stärker auf und führt zum thermodynamisch günstigsten Stranski-Krastanov-Wachstum der Lanthanidmetalle auf W(110), bei dem die erste Lage geschlossen auf dem Wolframsubstrat aufwächst, während alle weiteren Lagen als Inseln aufwachsen (s. Abb. 3.4(b)). Die Übergangstemperatur zwischen den beiden Wachstumsmodi hängt von der Schichtdicke ab [Asp94], ist wegen der unterschiedlichen Kohäsionsenergien aber auch elementspezifisch [Müh00]. So muß Lutetium bei deutlich höheren Temperaturen getempert werden, um einen glatten Film zu erzielen (s. Abb. 3.5), während bei einem Ho-Film gleicher Schichtdicke weniger als 500 K ausreichen [Sch99a, Pia00, Müh00, Wes00]. Eine Ausnahme bildet Yb, welches schon bei Zimmertemperatur ein gutes Lagenwachstum zeigt, so daß auf das Tempern ganz verzichtet werden kann (s. Kap. 4). Davon abgesehen zeigen aber alle untersuchten Lanthanidmetallfilme qualitativ dasselbe Wachstumsverhalten.

Alle hier untersuchten Filme weisen eine hexagonal dichte Packung an der Oberfläche auf, bei den hcp-Kristallen handelt es sich um die (0001)-Oberfläche, im Falle von fcc-Stapelung um die (111)-Oberfläche [Wes00]. Wegen der Gitterfehlpassung zu W(110) wachsen die ersten Lagen noch stark verspannt auf und führen zu einer Rekonstruktion (s. Abb. 3.4(c)). Im Fall von Gd(0001), dem am intensivsten untersuchten Lanthanidsystem, wurde diese als  $(7 \times 14)$ -Überstruktur identifiziert [Tob96]. Eine neuere STM-Studie mit atomarer Auflösung bewies jedoch, daß die Einheitszelle deutlich komplizierter ist [Nep00]. Außerdem wurde gezeigt, daß der Film bereits ab der dritten Lage relaxiert ist und mit den Volumen-Gitterkonstanten weiterwächst. Photoemissionsspektroskopie konnte zeigen, daß auch die Volumenbandstruktur schon nach wenigen

Lagen (5...10) voll ausgebildet ist [Sch99a]. Der Oberflächenzustand kann sogar schon ab der 2. Monolage (ML) beobachtet werden [Bod95, Müh00].

Nach dem Tempern kann die Filmqualität nochmals mit LEED kontrolliert werden. Meistens wurde darauf aber verzichtet, weil die direkte STM-Abbildung sich als ausreichende Kontrolle erwiesen hat. Vor dem Transfer in das STM wird die Probe in einem Kühlfinger auf ca. 80 K vorgekühlt. Nach Einsetzen des STM in den Kupferkäfig und Schließen der Schildtore beträgt die Proben temperatur 50...100 K (abhängig von der Zeit, die das STM sich außerhalb des Kryostaten befindet, und von der Temperatur des STM vor dem Transfer).

### 3.3 Rastertunnelspektroskopie

Die STM-Steuerung ist komplett digital realisiert worden [Müh00]. Der Regelkreis zur Kontrolle des Spitze-Probe-Abstands wird von einer digitalen Signal-Prozessor-Karte (DSP) in einem Personalcomputer übernommen, die mit Hilfe eines in der Programmiersprache Delphi geschriebenen Programms gesteuert wird. Auch sämtliche Ein- (Tunnelstrom,  $dI/dU$ , Temperatur) und Ausgangssignale (Tunnelspannung, Piezo-Spannungen) laufen bei der DSP-Karte zusammen. Die Piezo-Spannungen werden in einem Hochspannungsverstärker auf die notwendigen bis zu 200 V verstärkt. Der Tunnelstrom wird *ex situ* mit einem Vorverstärker, der direkt an der elektrischen Durchführung der UHV-Kammer montiert ist, verstärkt, bevor das Signal zur DSP-Karte weitergeleitet wird. Alle in dieser Arbeit gezeigten STM-Bilder sind im Konstant-Strom-Modus aufgenommen.

Die wichtigste in dieser Arbeit verwendete Meßmethode ist die Rastertunnelspektroskopie, bei der die differentielle Leitfähigkeit  $dI/dU$ , welche in guter Näherung der lokalen Zustandsdichte der Probe entspricht (s. Kap. 2.4), bei festem Spitze-Probe-Abstand als Funktion der Spannung aufgenommen wird. Dazu wird die Tunnel(gleich)spannung zusätzlich mit einer Wechselspannung (Frequenz  $\nu \approx 360$  Hz) moduliert und  $dI/dU$  direkt mit einem Lock-in-Verstärker gemessen. Die Energieauflösung der STS ist bei dieser Modulationstechnik nicht nur durch die Temperatur gegeben (s. Kap. 2.4), sondern auch abhängig von der Amplitude der Wechselspannung [Han82, Li98c]. Daher wird in allen Messungen eine Amplitude  $< 1$  mV (rms)<sup>2</sup> benutzt, so daß die zusätzliche Verbreiterung vernachlässigbar ist. Bei einer Temperatur von 10 K ergibt sich somit eine Energieauflösung  $\Delta E \approx 3,5 k_B T \approx 3$  meV. Wenn solch eine hochauflösende Messung zeigt, daß die intrinsische Breite des Tunnelspektrums deutlich darüber liegt, kann die Amplitude zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses erhöht werden, wobei stets zu verifizieren ist, daß die Spektrform unverändert bleibt (s. Abb. 3.7(a)). Die genannte Energieauflösung gilt natürlich nur im Idealfall, daß zusätzliche Rauschquellen vernachlässigbar sind. Es ist jedoch möglich, daß die wahre Auflösung etwas schlechter ist, insbesondere Hochfrequenzrauschen auf der Proben spannung kann zu einer Erhöhung von  $\Delta E$  um einige meV führen<sup>3</sup>.

<sup>2</sup>root mean square

<sup>3</sup>Die schärfsten im Rahmen dieser Arbeit beobachteten spektralen Strukturen weisen bei 10 K eine Breite von 6 meV (FWHM) auf, dies kann als obere Schranke der wahren Energieauflösung angesehen werden.

### 3 Experimentelle Methoden

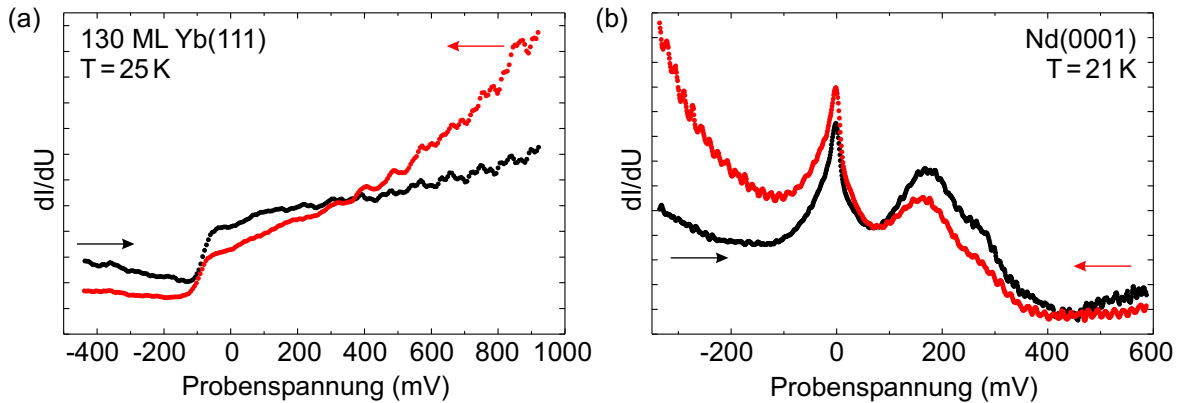


Abbildung 3.6: Einfluß von Drift auf das Tunnelspektrum: (a) Eine Vergrößerung des Spitze-Probe-Abstands während der STS-Aufnahme führt zu einer zeitlichen Dämpfung des Signals. Die Pfeile zeigen die Richtungen, in welcher die Spannungsrampe durchgeföhren wird (d.h.  $-400 \rightarrow 1000$  mV beim schwarzen,  $1000 \rightarrow -400$  mV beim roten Spektrum). Bei umgekehrten Spannungsrampen kann so die Drift leicht identifiziert werden. (b) Bei einer Annäherung zwischen Spitze und Probe während der Messung wird das Signal zeitlich zunehmend verstärkt, die Anhebung des Untergrunds ist also im Vergleich zu (a) genau umgekehrt. Liegt keinerlei Drift vor, so sind die Spektren identisch, unabhängig von der Richtung der Spannungsrampe.

Damit während der Aufnahme des Tunnelspektrums der Abstand zwischen Spitze und Probe bei sich verändernder Spannung konstant bleibt, muß in dieser Zeit der Regelkreis unterbrochen werden. Es muß also gewährleistet sein, daß innerhalb dieser Zeit keinerlei Drift den Spitze-Probe-Abstand ändert. Im Rahmen dieser Arbeit beträgt die typische Dauer für die Aufnahme eines Tunnelspektrums hoher Auflösung 1...4 Minuten bei Zeitkonstanten des Lock-in-Verstärkers von 10...300 ms. Es sind aber auch Spektren bis zu sieben Minuten Dauer ohne jeglichen Drifteinfluß gelungen, was die hohe Stabilität des STM bei tiefen Temperaturen verdeutlicht. Während die meisten in dieser Arbeit gezeigten Spektren keinerlei Drifteinfluß aufweisen, sind einige der temperaturabhängigen Meßreihen (Tm und Nd, s. Kap. 5.2.1 und 5.2.2) während des Abkühlens der Probe durchgeföhrt worden und entsprechend stärker durch Drift beeinflusst. Dies wird in den jeweiligen Kapiteln diskutiert.

Der Einfluß von Drift kann sehr leicht vom intrinsischen Tunnelspektrum unterschieden werden, indem man zwei Tunnelspektren aufnimmt, bei denen die Spannungsrampe umgekehrt wird (z.B. zuerst ein „Hin“-Spektrum von  $0 \rightarrow 1$  V, danach ein weiteres „Rück“-Spektrum von  $1 \rightarrow 0$  V). Da Drift meistens thermischen Ursprungs ist oder aufgrund von „Piezo-Kriechen“ (*piezo creep*) entsteht, ist die zeitliche Änderung des Spitze-Probe-Abstands und damit auch die Änderung des  $dI/dU$ -Signals monoton. Dies führt bei den beiden mit unterschiedlicher Spannungsrampe aufgenommenen Tunnelspektren zu einem Unterschied im Untergrundsignal (s. Abb. 3.6).

Eine zweite mögliche Änderung des Tunnelspektrums durch den Meßprozeß ist durch die Zeitkonstante des Lock-in-Verstärkers gegeben. Eine zu große Zeitkonstante führt zu einer zeitlichen Verzögerung von Änderungen des  $dI/dU$ -Signals, woraus eine Verschiebung des Spektrums folgt. Auch dieser Einfluß kann mittels der Aufnahme zweier Spektren mit umgekehrter Spannungsrampe kontrolliert werden (s. Abb. 3.7(b)). Die Parallelverschiebung zwischen Hin- und Rück-Spektrum entspricht der doppelten Ver-



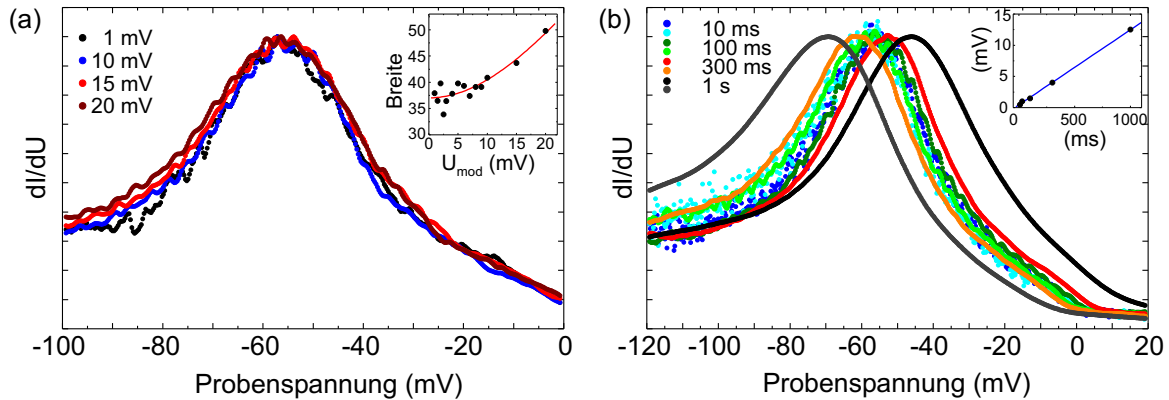


Abbildung 3.7: Einfluß der Parameter bei Lock-in-Detektion von  $dI/dU$  am Beispiel des Erbium-Majoritätszustands bei  $T = 10$  K. (a) Verschiedene Modulationsamplituden: Unterhalb  $U_{\text{mod}} \approx 10$  mV bleibt die Breite unverändert, steigt aber bei höheren Amplituden an. Alle Spektren wurden mit  $\tau = 100$  ms und einer Spannungsrampe von 6 mV/s aufgenommen. (b) Durch die Zeitkonstante  $\tau$  des Lock-in-Verstärkers wird das Tunnelspektrum um den Betrag  $\Delta$  verschoben. Durch Umkehr der Spannungsrampe (Richtung durch Pfeil angezeigt) bzw. Vergleich verschiedener  $\tau$  kann die Verschiebung quantifiziert werden ( $\Delta \propto \tau$ ). Das Maximum liegt nach Korrektur bei  $-58$  meV. Erst bei  $\tau = 1$  s verbreitert sich das Spektrum zusätzlich. Alle Spektren wurden mit  $U_{\text{mod}} = 5$  mV mit derselben Geschwindigkeit wie in (a) aufgenommen.

schiebung aufgrund der Zeitkonstante. Der Effekt kann durch Verwendung einer kleineren Zeitkonstante oder einer längeren Aufnahmezeit des Spektrums reduziert werden. Im folgenden sind die Verschiebungen bei allen gezeigten Spektren korrigiert. Bei den hochaufgelösten Spektren, insbesondere bei allen Messungen auf der Lutetium-Oberfläche, wurde zusätzlich darauf geachtet, daß die Verschiebung deutlich unter 1 mV liegt.

Da STS das Produkt der Zustandsdichten von Spitze und Probe wiedergibt, ist die Kenntnis bzw. Kontrolle der Spitzen-Zustandsdichte von entscheidender Bedeutung. Im allgemeinen kennt man sie allerdings nicht. Um Änderungen im Spektrum der Proben-Zustandsdichte zuordnen zu können, reicht aber schon die Bedingung aus, daß die Spitzen-Zustandsdichte im Meßbereich keine starken Resonanzen zeigt, sondern sich nur schwach ändert oder konstant bleibt. Diese Bedingung scheint mit „stumpfen“ STM-Spitzen leichter erfüllt zu sein, von denen man annimmt, daß die am Tunnelprozeß beteiligten Wellenfunktionen stärkeren s-artigen Charakter aufweisen [Che93, Vaz98]. Nachteil ist allerdings meist der Verlust der lateralen atomaren Auflösung. Zudem erhöht sich die Energieauflösung bei stumpfen Spitzen [Bes96], aber auch mit zunehmendem Spitze-Probe-Abstand [Avo91], so daß sich hier eine weitere Bedingung für hochaufgelöste STS ergibt.

Die Spitzenpräparation erfolgt *in situ* mittels Feldemission bei Spannungen zwischen 100 und 300 V und Feldemissionsströmen von 10...30  $\mu\text{A}$  [Fee87]. Falls notwendig, kann eine weitere Spitzenmodifikation durch kontrollierten Kontakt (sog. *crash*) mit der Probenoberfläche geschehen. Der Erfolg kann durch STS kontrolliert werden. Dies ist besonders leicht, wenn das Tunnelspektrum bereits bekannt ist, da jede zusätzliche Struktur als spitzeninduziert identifiziert werden kann. Um bei unbekanntem Systemen spitzeninduzierte Artefakte vom eigentlichen Tunnelspektrum unterscheiden zu können, muß

### 3 Experimentelle Methoden

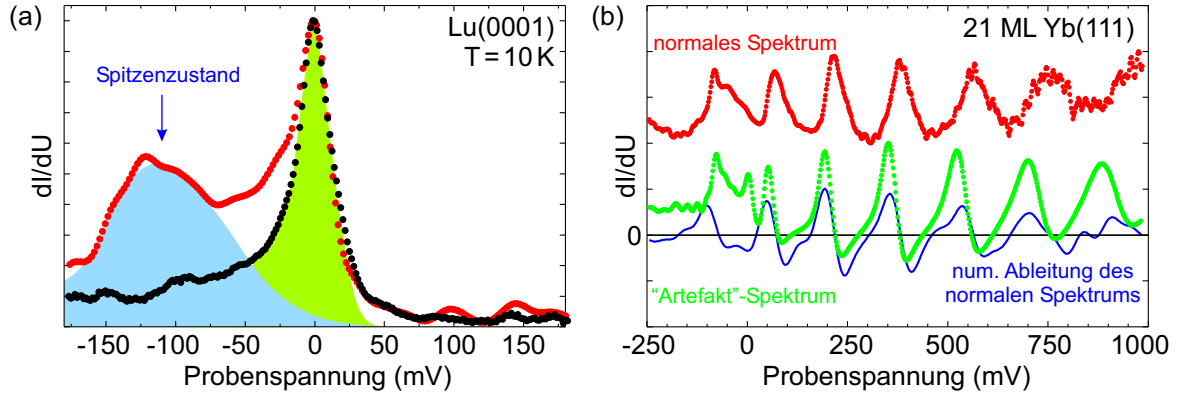


Abbildung 3.8: Beispiele für Spitzenartefakte im Tunnelspektrum: (a) Ein starker Zustand (blau) in der unbesetzten Zustandsdichte der Spitze dominiert das Lu-Tunnelspektrum (rotes Spektrum) bei negativer Probenspannung. Nach Änderung der Spitze durch Feldemission ist der Peak verschwunden (schwarz). Übrig bleibt der Lu-Oberflächenzustand (grün). (b) Ein Tunnelspektrum (rot) kann durch das Auftreten eines scharfen Zustands in der besetzten Zustandsdichte der Spitze wie seine Ableitung erscheinen.

die Messung unter Verwendung mehrerer Spitzen<sup>4</sup> reproduziert werden. Spitzenartefakte treten vor allem bei negativen Probenspannungen auf (s. Abb. 3.8(a)), weil dann unbesetzte Spitzenzustände den Tunnelstrom dominieren<sup>5</sup> [Gri90, Ukr96].

Aber auch bei positiven Probenspannungen können spitzeninduzierte Modifikationen auftreten. Ein scharfer Spitzenzustand in der besetzten Spitzen-Zustandsdichte kann das Tunnelspektrum bei positiven Probenspannungen wie seine Ableitung aussehen lassen (grünes Spektrum in Abb. 3.8(b)). Dies wird deutlich in der Extremal betrachtung einer  $\delta$ -förmigen Spitzen-Zustandsdichte in der Nähe von  $E_F$ :

$$I(eU) \propto \int n_s(E - eU) n_p(E) dE = \int \delta(E - eU) n_p(E) dE = n_p(eU). \quad (3.1)$$

In diesem Fall ist also bereits der Tunnelstrom selbst proportional zur Zustandsdichte der Probe und somit ergibt  $dI/dU$  die Ableitung der Zustandsdichte. Meistens sieht man eine Linearkombination des „normalen“ Tunnelspektrums (rot) mit seiner Ableitung (blau), wobei das Verhältnis der beiden Beiträge unterschiedlich sein kann. In Extremfällen sind negative differentielle Leitfähigkeiten meßbar (vgl.  $dI/dU$ -Nulldurchgang des grünen Spektrums in Abb. 3.8(b)). In dieser Arbeit wurden solche Effekte nur an zwei Systemen beobachtet, La(0001) und Yb(111). Weitaus häufiger treten dagegen Spitzenzustände bei negativen Probenspannungen wie in Abb. 3.8(a) auf, die praktisch bei allen in dieser Arbeit untersuchten Systemen beobachtet werden konnten.

<sup>4</sup>Dazu muß nicht die ganze Spitze ausgetauscht werden. Vielmehr wird durch jede Feldemissions-Behandlung und mit jedem Crash der Spitze ihre elektronische Struktur verändert, so daß man von einer anderen Spitze sprechen kann.

<sup>5</sup>Beim Tunnelprozeß ist die effektive Barrierenhöhe für Zustände nahe der Fermi-Energie der negativ geladenen Elektrode kleiner, so daß diese den größten Beitrag zum Tunnelstrom liefern [Ham93].