

# Kapitel 6

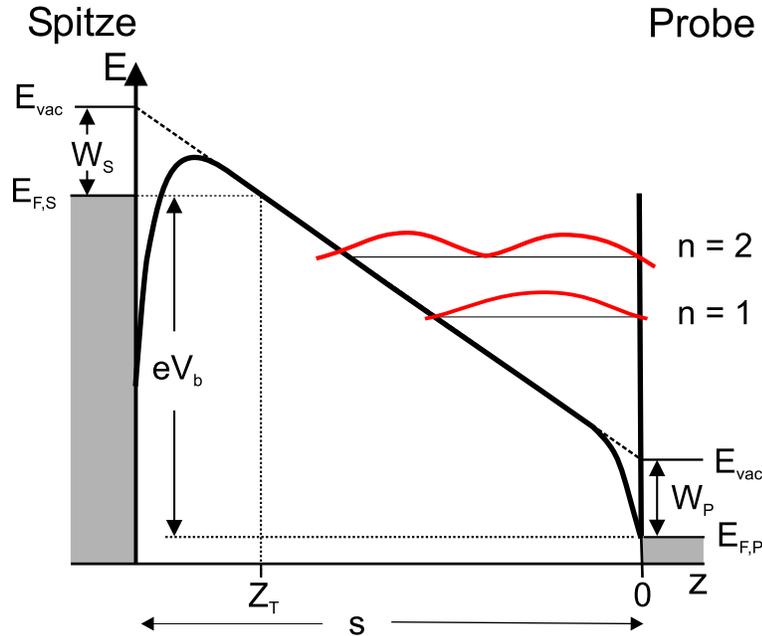
## Feldemissionsresonanzen im Tunnelkontakt

In den letzten beiden Kapiteln wurden zwei verschiedene Ansätze vorgestellt, um laterale „ein“-dimensionale Strukturen an Oberflächen zu untersuchen. In diesem Kapitel wird *vertikales* Confinement ausgenutzt, um die elektronische Struktur einer Metalloberfläche in einem Energiebereich zu untersuchen, der sonst der konventionellen Rastertunnelspektroskopie nicht zugänglich wäre.

Dazu wird das STM im so genannten Feldemissionsregime betrieben, das heißt, dass die Tunnelspannung  $V_b$  größer ist als die Austrittsarbeit  $W_P$  der Probe. Dadurch werden Elektronen an der Oberfläche teilweise reflektiert und können im Potential zwischen Spitze und Probe gebundene Zustände bilden (siehe Abschnitt 6.1). Wie die Messungen zeigen, hängen diese Feldemissionsresonanzen oder Feldzustände von der Band- und lokalen Defektstruktur der Probe ab. Es können somit Informationen über die elektronische Struktur oberhalb des Vakuumniveaus mit dem Rastertunnelmikroskop gewonnen werden. Dies wird am Beispiel von Cu(100) in Abschnitt 6.3 demonstriert.

### 6.1 Feldemissionsregime des STM

Bei positiver Biasspannung  $V_b$  tunneln Elektronen aus besetzten Zuständen der Spitze in unbesetzte Zustände der Probe. Aufgrund des Transmissionsfaktors liefern die Elektronen am Fermi-niveau der Spitze den größten Beitrag zum Tunnelstrom (siehe Abschnitt 3.2). Übersteigt  $V_b$  die Austrittsarbeit der Probe  $W_P$ , so liegt die Energie oberhalb des Vakuumniveaus der Probe, wo es keine *gebundenen* Zustände mehr gibt. Das führt dazu, dass die Elektronen an der Oberfläche partiell in den Tunnelkontakt zurückreflektiert werden und auf der anderen Seite wieder an der trapezförmigen Potentialbarriere (siehe Abbildung 6.1). Es können sich so diskrete gebundene Zustände in dem (näherungsweise) dreieckigen Potentialtopf zwischen Spitze und Probe bilden. Diese bezeichnet man als Feldzustände oder Feldemissionsresonanzen (FER). Die Feldemissionsresonanzen wurden schon bald nach Erfindung des Rastertunnelmikroskops experimentell nachgewie-



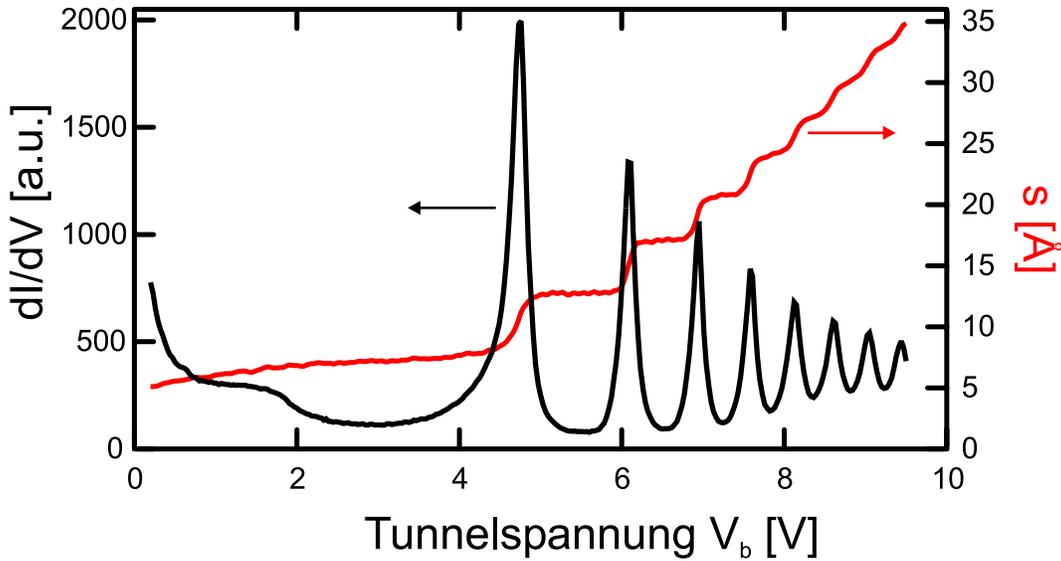
**Abbildung 6.1:** Modell des Tunnelkontakts im Feldemissionsregime. Oberhalb des Vakuumniveaus der Probe gibt es keine gebundenen Zustände mehr, in die die emittierten Elektronen der Spitze tunneln können. Zwischen der annähernd trapezförmigen Potentialbarriere und der Oberfläche können sich aber stehende Elektronenwellen ausbilden, die so genannten Feldemissionsresonanzen. Die Potentialbarriere ist aufgrund von Bildladungen abgerundet.

sen [Bec85b, Bin85].

Physikalisch sind die Feldzustände mit den Bildladungszuständen verwandt, die an Metalloberflächen auftreten können [Ech78]. Solche Wasserstoff-artig gebundenen Zustände entstehen, wenn ein Elektron an einer Oberfläche einerseits am Potential seiner Bildladung, also der elektrostatischen Reaktion des Substrats auf die Anwesenheit des Elektrons, und andererseits an der Probenoberfläche reflektiert wird. Bildladungszustände lassen sich zum Beispiel in IPES-Experimenten nachweisen [Dos84]. Der Unterschied zu den Bildladungszuständen im Tunnelkontakt besteht darin, dass bei den Feldzuständen ein *externes* elektrisches Feld am Tunnelkontakt anliegt. In diesem Sinne wurde die Abfolge der Resonanzen im STM von Binnig et al. als Rydberg-Reihe der Stark-verschobenen Bildladungszustände interpretiert [Bin85].

Es handelt sich dabei allerdings nicht um ein Phänomen, dass nur in der Rastertunnelmikroskopie auftritt. Solche Resonanzen an einer Oberfläche in Anwesenheit eines elektrischen Feldes wurden auch schon lange vorher in Feldionisationsversuchen beobachtet [Jas66]. Basierend auf dem Bardeen-Formalismus [Bar61] (siehe Abschnitt 3.2) berechnete Gundlach [Gun66] das oszillatorische Verhalten der Transmission einer trapezförmigen Tunnelbarriere, die durch eine elektrische Spannung erzeugt wird. Diese so genannten Gundlach-Resonanzen wurden später in (planaren) Metall-Oxid-Halbleiter-(MOS-) Strukturen auch gemessen [Mas81].

Bei geschlossenem Regelkreis lassen sich die Feldzustände sowohl in  $s(V_b)$ - als auch



**Abbildung 6.2:** Feldemissionresonanzen auf einer Cu(100)-Oberfläche. Gezeigt sind  $dI/dV$ -Signal und Tunnelabstand  $s$  in Abhängigkeit der Tunnelspannung (geschlossener Regelkreis). Der starke Anstieg in  $dI/dV$  beim Durchlaufen einer Resonanz wird von einem plötzlichen Zurückziehen der Spitze begleitet.  $I = 1$  nA.

in  $dI/dV$ -Spektren nachweisen (siehe Abbildung 6.2). Unterhalb des Vakuumniveaus (Cu(100):  $W_P = 4,59$  eV [Höl79]) beobachtet man das normale Tunnelverhalten, während im Feldemissionsregime Oszillationen im  $dI/dV$ -Signal mit abklingender Amplitude zu erkennen sind. Jedes Mal, wenn die Tunnelspannung der Energie eines diskreten Feldzustandniveaus entspricht, führt dieser neue Tunnelkanal und die damit verbundene Stromzunahme dazu, dass sich die Spitze zurückzieht. Dadurch (und durch die zunehmende Tunnelspannung) ist der Potentialtopf energieabhängig. Der Regelkreis ist vor allem deshalb aktiv, damit über den großen Energiebereich von etwa 10 V die Dynamik des Vorverstärkers ausgenutzt werden kann.

Die Lage und Form der Oszillationen in den  $dI/dV$ -Spektren wird stark vom Bildladungspotential (vor allem dem der Probe) beeinflusst [Bec85b]. Verschiedene theoretische Ansätze versuchten deshalb in eindimensionalen Modellen zu klären, ob die Feldemissionsresonanzen als Messmethode für das Oberflächenpotential der Probe geeignet sind [Gar86, Bon87, GG91]. Dabei stellte sich aber heraus, dass sich der Einfluss von Geometrie und elektronischer Struktur der Spitze nicht ohne weiteres von Probeneigenschaften trennen lässt. In  $dI/ds(V_b)$ - und  $dI/dV$ -Spektren an einer amorphen Legierung wurde jedoch gezeigt, dass sich die Anzahl der FER mit geringer lateraler Verschiebung verändert. Dies wurde nicht auf Spitzeneffekte, sondern auf lokale Inhomogenitäten der Austrittsarbeit zurückgeführt [Sca91].

Im Feldemissionsregime lassen sich auch wieder  $dI/dV$ -Bilder aufnehmen. Diese Bilder wurden in Verbindung mit Spektren wie in Abbildung 6.2 benutzt, um die Struktur von Halbleiter-Heteroübergängen in tieferen Schichten ( $\sim 1...2$  Å) zu untersuchen [Kub90, Kub91]. Unsere Messungen von  $dI/dV$ -Maps auf einer Cu(100)-Oberfläche werden in

Abschnitt 6.4 vorgestellt. Auch an diesem metallischen System konnte festgestellt werden, dass die Feldzustandselektronen eine relativ große Eindringtiefe haben.

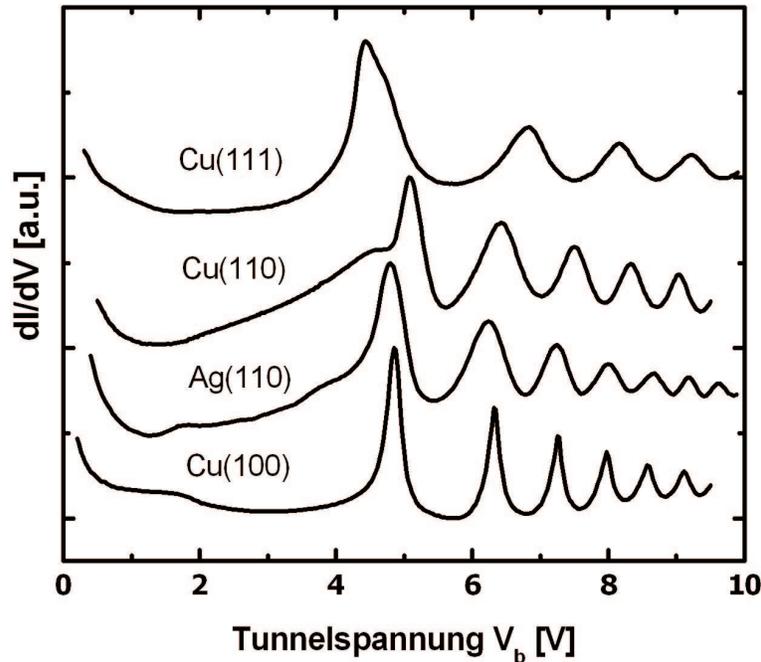
Es zeigt sich also, dass der Betrieb im Feldemissionsmodus den Einsatzbereich des Rastertunnelmikroskops erweitert. In jüngster Zeit ist es zum Beispiel gelungen, die Struktur der isolierenden Diamant-C(100)-(2×1)-Oberfläche abzubilden, indem eine Tunnelspannung nahe bei der ersten Feldemissionsresonanz gewählt wurde [Bob01].

## 6.2 Proben- und Spitzensensitivität der FER

Das vertikale Confinement von Elektronen in den Feldzuständen hängt sowohl von der Form der Tunnelbarriere an der Spitze ab, als auch von der Reflektivität der Oberfläche, die den Potentialtopf auf der anderen Seite begrenzt. Es ist deshalb zu erwarten, dass die Feldemissionsresonanzen von der spezifischen Oberfläche abhängen. Abbildung 6.3 zeigt am Beispiel von drei Kupfer- und einer Silberoberfläche, dass Anzahl, Lage und Form der FER sich auf den verschiedenen Oberflächen erheblich unterscheiden. Es könnte somit möglich sein, Informationen über die elektronischen Eigenschaften der Oberfläche oberhalb des Vakuumniveaus mithilfe der Feldemissionsresonanzen zu gewinnen.

Um einen quantitativen Vergleich zwischen verschiedenen Oberflächen anzustellen, ist es notwendig, den Einfluss der Spitze auf die Feldzustände zu klären. Pitarke et al. bezogen als Erste das elektrostatische Potential einer sphärischen Spitze über einer ebenen Probe in den Tunnelprozess durch die Potentialbarriere mit ein [Pit90]. Dabei zeigt sich, wie die effektive Fläche unter der Spitze, durch welche die Elektronen tunneln, sich mit zunehmendem Spitzenradius vergrößert und zudem energieabhängig ist. Das hat zur Konsequenz, dass die Strom*dichte* im Konstantstrommodus nicht konstant ist, eine Eigenschaft, die in rein eindimensionalen Modellen impliziert ist.

Experimentell konnten Suganuma und Tomitori nachweisen, dass die FER im  $dI/dV$ -Signal unter Konstantstrombedingungen für eine scharfe Spitze enger beieinander liegen und dass die Änderung des Tunnelabstands wesentlich größer ist [Sug99]. Je kleiner der Spitzenradius ist, desto stärker ist das Feld zwischen Spitze und Probe, wie sich mit eindimensionalen Simulationen nachweisen lässt [Sug00a]. Das bedeutet, dass für einen festen Sollstrom der Tunnelabstand (d.h. die Breite des Potentialtopfs) bei einer scharfen Spitze größer ist, und somit mehr Feldzustände bei einer gegebenen Energie existieren. Daher sind die Intervalle der  $dI/dV$ -Oszillationen für eine scharfe Spitze kleiner, und die scharfe Spitze wird sich mit steigender Tunnelspannung stärker zurückziehen, um der Konstantstrombedingung zu genügen. Die Autoren argumentieren, dass im Feldemissionsregime die Potentialbarriere in der Nähe der Spitze für alle Oberflächen ähnlich sein sollte. Oberflächenspezifische Austrittsarbeiten führen nicht zu unterschiedlichen Feldstärken über der Probe, sondern werden im Konstantstrommodus durch Abstandsregulierung angepasst. Die Steigung des Tunnelabstands bei zunehmender Tunnelspannung sollte deshalb allein durch den Spitzenradius bestimmt werden [Sug00b]. Ob in situ präparierte Spitzen den selben Radius aufweisen, lässt sich somit mithilfe der  $s(V_b)$ -Kurven abschätzen. Dadurch



**Abbildung 6.3:** Feldemissionsresonanzen im  $dI/dV$ -Signal auf verschiedenen Oberflächen bei  $I = 10 \text{ nA}$ . Anzahl, Lage und Form der Resonanzen hängen von der Oberfläche ab.

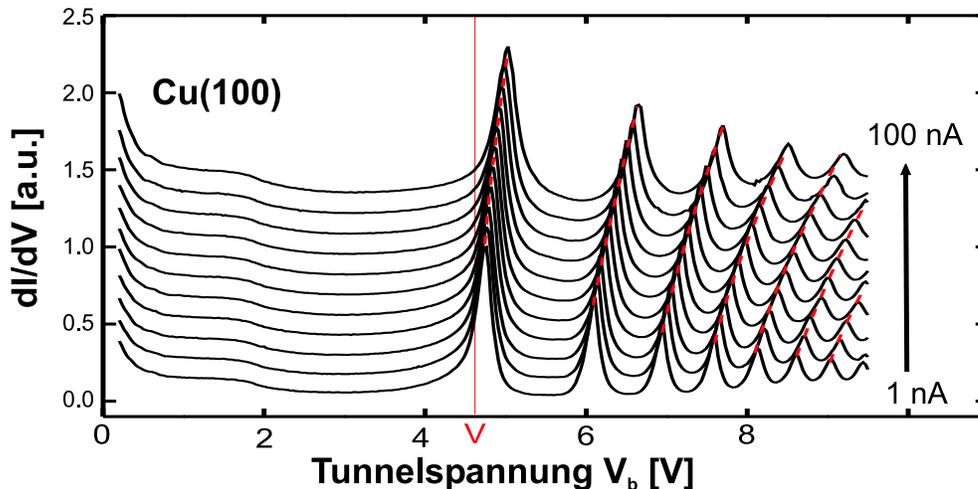
werden quantitative Vergleiche der FER auf verschiedenen Oberflächen möglich.

In unserem Experiment besteht keine Möglichkeit, die Spitze *in situ* zu präparieren. Allgemein ist die Geometrie der Spitze nur schwer kontrollierbar. Ein Vergleich verschiedener Oberflächen ist experimentell aber immer mit Prozessen verbunden (etwa dem Annäherungsmechanismus), die die Spitzenform beeinflussen können. Im Folgenden sollen aber nicht die Unterschiede zwischen Oberflächen untersucht werden, sondern es soll am Beispiel von Cu(100) geklärt werden, welche Aussagen über die elektronische Struktur einer bestimmten Oberfläche oberhalb des Vakuumniveaus getroffen werden können.

### 6.3 Elektronische Struktur oberhalb von $E_{\text{vac}}$

Wie im letzten Abschnitt besprochen, ist es aufgrund der Spitzenproblematik unter Umständen schwierig, quantitative Vergleiche zu ziehen. Bezieht man sich allerdings nur auf ein einzige Messreihe, so kann von vergleichbaren Messbedingungen ausgegangen werden. Der Einfluss eines eventuell unterschiedlichen Spitzenradius, wie er in den Untersuchungen von Suganuma und Tomitori angesprochen wurde, kann so reduziert werden. In dem in diesem Abschnitt verwendeten Modell wird außerdem der Tunnelabstand explizit mit in die Auswertung einbezogen.

Am Anfang dieses Kapitels wurde bereits darauf hingewiesen, dass der Potentialtopf, in dem die Feldzustände gebunden sind, energieabhängig ist. Erhöht man zum Beispiel den Soll-Tunnelstrom, so wird bei gleicher Tunnelspannung die Spitze näher über der



**Abbildung 6.4:** Feldemissionsresonanzen in Abhängigkeit des Tunnelstroms. In den Spektren nimmt von unten nach oben der Sollstrom von 1 nA bis 100 nA in logarithmisch äquidistanten Schritten zu. Eingezeichnet ist auch das Vakuumniveau  $V$  bei 4,59 eV.

Probe positioniert und sich somit der Tunnelabstand  $s$  reduzieren. Der schmalere Potentialtopf führt zu einer Verschiebung der Feldemissionsresonanzen zu höheren Energien (siehe Abbildung 6.4). Da Informationen über die Reflexionseigenschaften der Probe nur bei den Energien der gebundenen Zustände gewonnen werden können, dient die Aufnahme einer ganzen Spektren-Schar dazu, die Datenbasis im relevanten Energiebereich zu erhöhen. In Abbildung 6.4 lässt sich erkennen, wie durch geeignete Variation des Tunnelstroms der Bereich zwischen etwa 6 V bis 9,5 V abgedeckt wird.

Um die Feldemissionsresonanzen quantitativ auszuwerten, wird hier ein eindimensionales Modell von Caamaño et al. [Caa99] verwendet, das auf dem ursprünglichen Gundlach-Ansatz für eine trapezförmige Potentialbarriere aufbaut [Gun66]. Danach setzt sich die Transmissionswahrscheinlichkeit  $T(V_b, s)$ , die proportional zum  $dI/dV$ -Signal ist (siehe Gleichung 3.12), näherungsweise aus zwei Teilen zusammen:

$$T(V_b, s) \approx T_{F-N} T_{\text{osc}} = \left[ \frac{4(E_{F,S} W_S)^{1/2}}{E_{F,S} + W_S} \exp\left(-a \frac{W_S^{3/2}}{F_S}\right) \right] T_{\text{osc}} \quad (6.1)$$

Der erste Term  $T_{F-N}$  ist der Fowler-Nordheim-Faktor, der die Emissionswahrscheinlichkeit eines Elektrons in Abhängigkeit eines angelegten äußeren elektrischen Feldes beschreibt [Gom61]. Kohärenzphänomene der Elektronen, etwa durch Reflexion an einer nahegelegenen metallischen Probenoberfläche, werden nicht berücksichtigt. Dementsprechend gehen in diesen Term nur Eigenschaften der Spitze ein:  $E_{F,S}$  bezeichnet das Ferminiveau und  $W_S$  die Austrittsarbeit der Spitze (vergleiche Abbildung 6.1).  $a = (4/3)\sqrt{2m^*}/\hbar$  ist eine Konstante. Das Feld an der Spitze kann für nicht zu große Tunnelspannungen durch  $F_S \approx (V_b/s) \cdot (s+R)/R$  angenähert werden ( $R$  ist der Spitzenradius) [Mes96].  $T_{F-N}$  ist also eine glatte Funktion von  $V_b$ .

Der zweite Term beschreibt den oszillatorischen Teil, der durch die Feldemissionsreso-

nanzen im Tunnelkontakt mit der Probe hervorgerufen wird:

$$T_{\text{osc}} = \left[ \frac{1 - |r|^2}{1 + |r|^2 - 2|r| \sin(2\xi - \Phi)} \right], \quad (6.2)$$

mit der Variablen  $\xi = a(eV_b - W_P)^{3/2}/F_P$  und der Austrittsarbeit der Probe  $W_P$ .  $F_P \approx V_b/s$  ist das Feld an der Probenoberfläche. Der komplexe Reflexionskoeffizient  $r = |r| \exp(i\Phi)$  mit der Phasenverschiebung  $\Phi$  beeinflusst somit die FER in den  $dI/dV$ -Spektren.

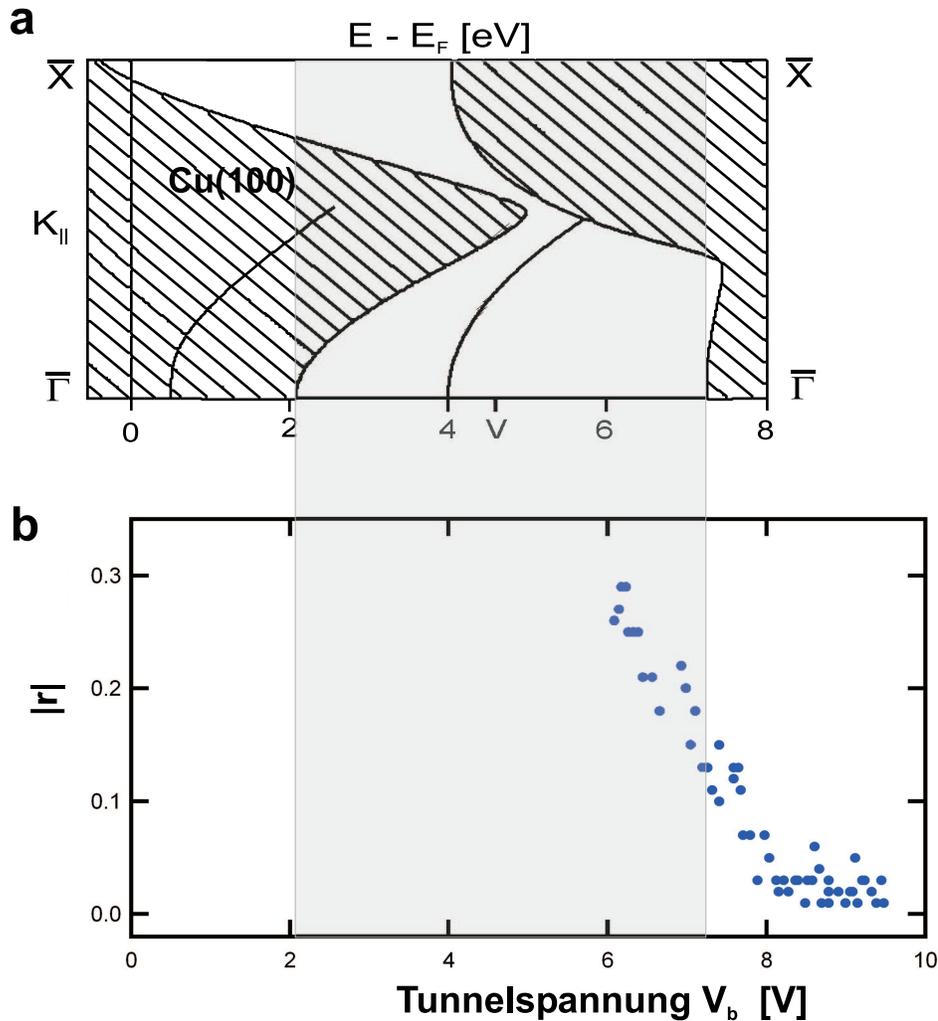
Gleichung 6.2 macht deutlich, dass die Intervalle zwischen den Feldemissionsresonanzen vom Argument in der Sinusfunktion abhängen, also der Tunnelspannung  $V_b$ , dem Tunnelabstand  $s$  und der Phasenverschiebung  $\Phi$ . Die Form der Resonanzen wird aber vor allem vom Reflexionskoeffizienten  $|r|$  bestimmt. Die Resonanzen lassen sich auswerten, indem das  $dI/dV$ -Signal gegen die Größe  $s \cdot (eV_b - W_P)^{3/2}/V_b$  aufgetragen wird, und dann jede Resonanz einzeln mit  $|r|$  als Parameter angefitet wird. Das Ergebnis dieser Analyse wird in Abbildung 6.5 gezeigt. Das erste Maximum wurde dabei nicht berücksichtigt, da hier die Annahme einer trapezförmigen Potentialbarriere aufgrund des Bildpotentials der Probe wahrscheinlich nicht mehr gültig ist.

Von hohen Energien kommend, ist der Reflexionskoeffizient zunächst konstant bei etwa 0,03 und steigt von 8 V bis 6 V kontinuierlich auf 0,3 an (Abbildung 6.5 (b)). Das Ergebnis lässt sich durch die Bandstruktur von Cu(100) erklären. Bei 7,3 V liegt gerade eine Bandkante der projizierten Volumenzustände (siehe Abbildung 6.5 (a)); eine Bandlücke sorgt also für eine hohe Reflektivität der Oberfläche. Dieser Zusammenhang wurde bereits für die Ausbildung von Bildzuständen an Oberflächen gefunden [Ech78, Smi85] und kann in ähnlicher Weise auf die Feldzustände übertragen werden. Wenn die Feldzustände dagegen im Bereich der Volumenzustände liegen, können sie an diese koppeln und eine Oberflächenresonanz ausbilden. Dementsprechend geht die Reflektivität zurück.

Der Verlauf der (energieabhängigen) Reflektivität aus den STM-Messungen lässt sich mit LEED- $I(V)$ -Untersuchungen vergleichen, in denen die Intensität des spekularen Reflexes in Abhängigkeit der kinetischen Elektronenenergie gemessen wird. Abbildung 6.6 zeigt das Ergebnis einer solchen Messung an Cu(100) [And70]. Qualitativ stimmt der Verlauf der Reflektivität gut mit Abbildung 6.5 überein. Quantitativ ist die Reflektivität in den LEED-Experimenten jedoch deutlich höher. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die spekulare Intensität dem Betragsquadrat des Reflexionskoeffizienten entsprechen sollte ( $I_{00} \approx |r|^2$ ).

Unsere Analyse der Feldemissionsresonanzen (FER) mithilfe des eindimensionalen Modells von Caamaño et al. [Caa99] konnte zeigen, dass die FER von der elektronischen Struktur der Probenoberfläche abhängen. Es ist also möglich, Aussagen über die elektronische Struktur — wie etwa das Passieren einer Bandkante — mit dem STM oberhalb des Vakuumniveaus zu treffen. Gegenüber den hier diskutierten LEED- $I(V)$ -Messungen hat das Rastertunnelmikroskop den Vorteil einer gleichzeitigen hohen lateralen Auflösung.

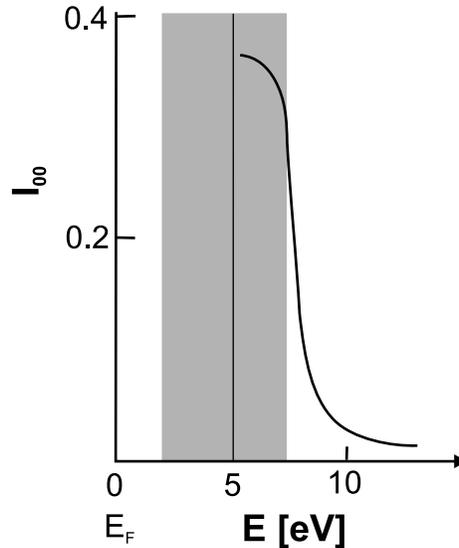
Es bleibt zu klären, warum es zu so starken Abweichungen zwischen den Reflektivitäten in den STM- und LEED-Messungen kommen kann. Vermutlich ist das eindimensionale



**Abbildung 6.5:** Bestimmung des Reflexionskoeffizienten aus den Feldemissionsresonanzen. In (b) sind die Werte für  $|r|$  aufgetragen, die aus den Resonanzen in Abbildung 6.4 bestimmt wurden. In (a) wird zum Vergleich die Bandstruktur von Cu(100) gezeigt (nach [Gol85]). Die gepunktete Linie markiert die Bandkante der projizierten Volumenbänder,  $V$  bezeichnet wieder das Vakuumniveau.

Modell, mit dem erfolgreich in der LEED-Theorie gearbeitet wird, im Fall des Rastertunnelmikroskops zu einfach. Dieses Problem ist schon seit den ersten theoretischen Studien bekannt, in denen der experimentell beobachtete starke Abfall der FER-Amplituden mit zunehmender Energie nicht reproduziert werden konnte [Bon87]. Qualitativ wurde argumentiert, dass eine mikroskopisch raue Spitze (mit mehreren „Minispitzen“) verschiedene Tunnelkanäle hat, zwischen denen es zu destruktiver Interferenz von Elektronen kommen kann. Wenn dieser Effekt wirklich für die Abweichungen von der Theorie verantwortlich ist, dann kann davon ausgegangen werden, dass die destruktive Interferenz auch die effektive Reflektivität reduziert.

Ein weiterer Unterschied zwischen LEED und STM ist, dass der Elektronenemitter, also die Spitze, im STM nur wenige  $10 \text{ \AA}$  von der Probe entfernt ist. Daher fällt das



**Abbildung 6.6:** LEED- $I(V)$ -Messungen auf einer Cu(100)-Oberfläche (nach [And70]). Das Passieren der Bandkante wird von einer Reduzierung der spekularen Intensität  $I_{00}$  begleitet. Grau unterlegt ist der Bereich der Bandlücke um  $\bar{\Gamma}$ .

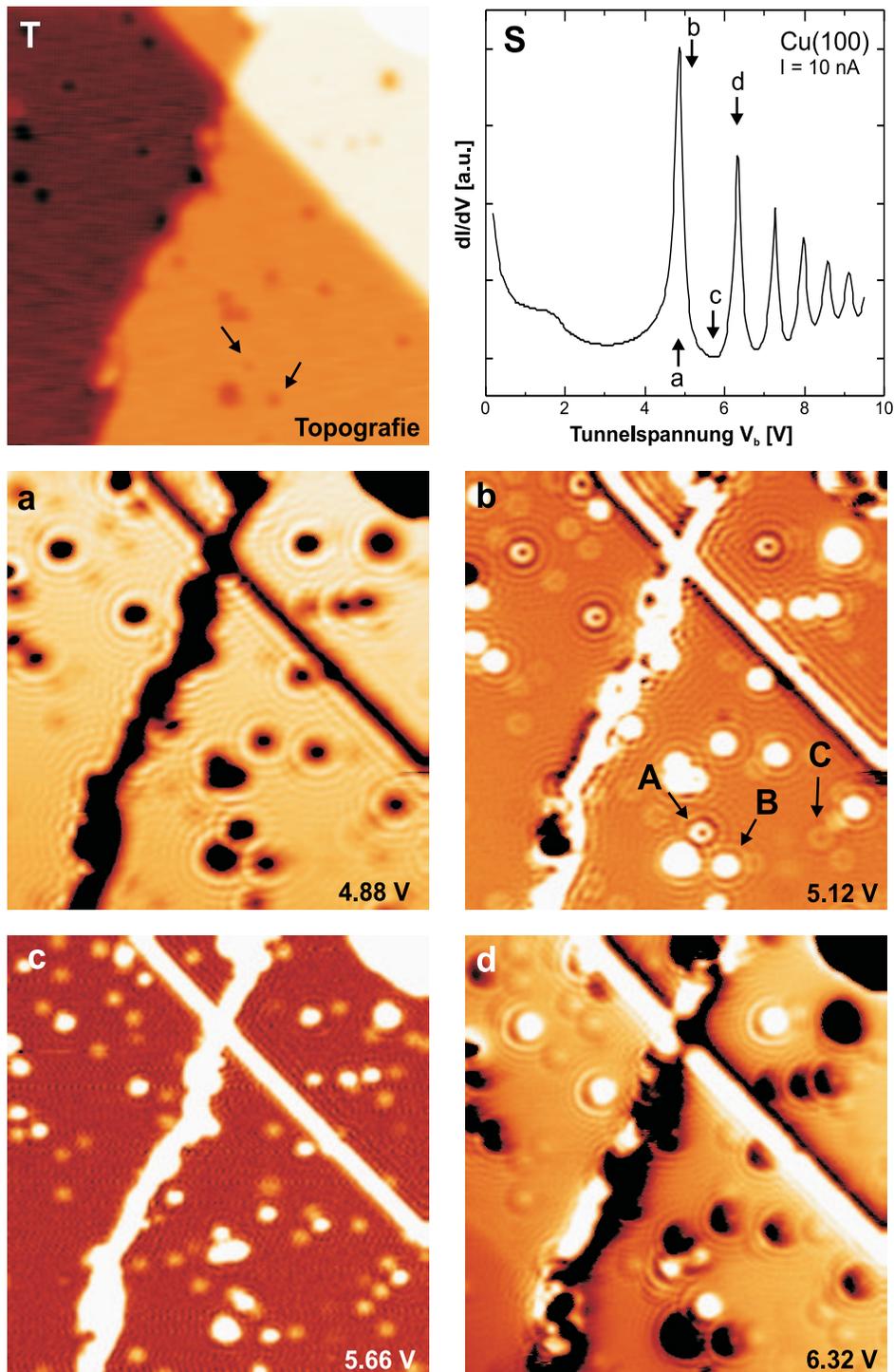
Feld lateral stark ab. Im folgenden Abschnitt wird versucht zu klären, inwieweit sich der dreidimensionale Charakter des Potentialtopfs zwischen Spitze und Probe auf das Confinement der Feldzustände auswirkt.

## 6.4 Laterale Effekte: Interferenz und 3D-Charakter

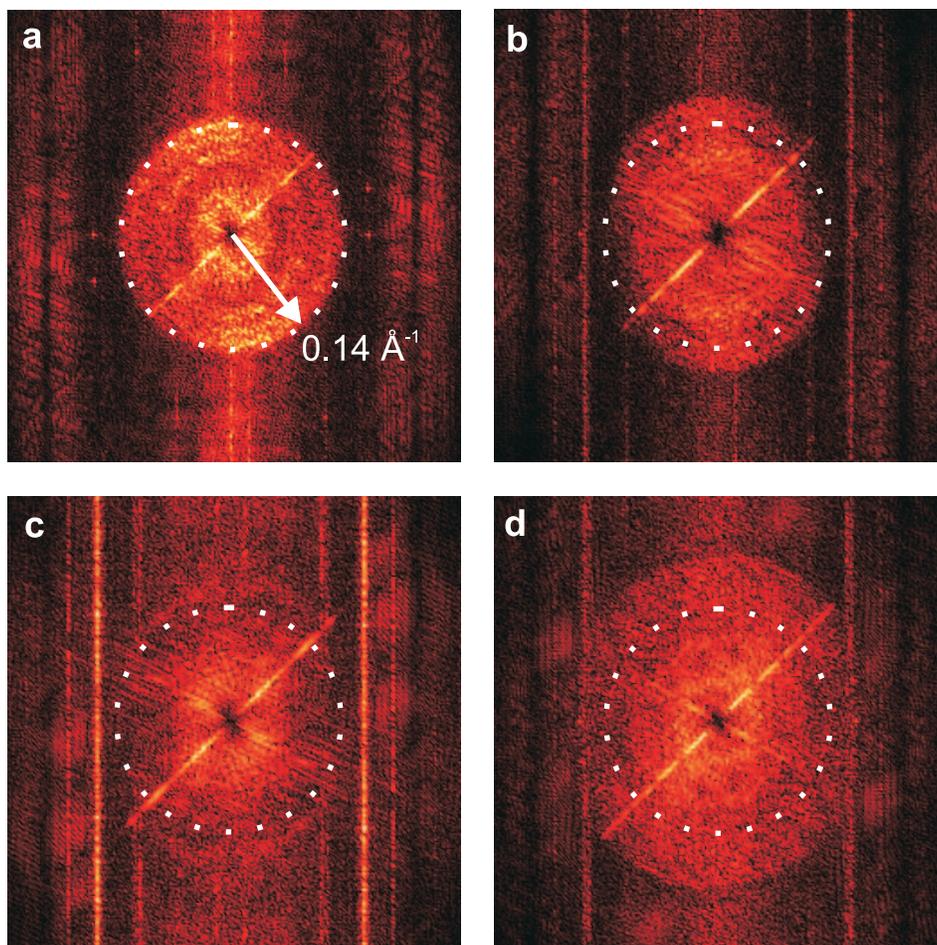
Die Feldemissionsresonanzen hängen stark von der lateralen Position auf der Oberfläche ab, wie von Coombs und Gimzewski nachgewiesen werden konnte [Coo88]. Die Autoren beobachten Veränderungen in den FER, wenn man einen Linienscan auf einer Tantal-Oberfläche durchführt und an jedem Punkt des Scans ein  $dI/dV$ -Spektrum aufnimmt. In diesem Kapitel werden diese Untersuchungen auf zwei Dimensionen ausgedehnt.

### 6.4.1 Defekte und Elektroneninterferenzen

Analog zu den Messungen in Kapitel 5 wurden  $dI/dV$ -Bilder aufgenommen, wobei das STM nicht im Tunnel-, sondern im Feldemissionsregime betrieben wird. Das Ergebnis auf einer defektreichen Cu(100)-Oberfläche ist in Abbildung 6.7 für vier verschiedene Energien dargestellt. Dabei sind — vor allem bei Energien in der Nähe der Resonanzen — Interferenzmuster an Stufenkanten und Defekten zu erkennen. Zwischen zwei Resonanzen sind die Muster nur schwach ausgeprägt. Diese Muster sind kreisförmig um Punktdefekte angeordnet, obwohl die (100)-Oberfläche anisotrop ist und eine vierzählige Symmetrie aufweist. Es sei noch einmal ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Oberfläche bei Energien *oberhalb des Vakuumniveaus* von Cu(100) abgebildet wird. Die Wellenmuster können also nicht von Oberflächen- oder Volumenelektronen der Probe hervorgerufen wer-



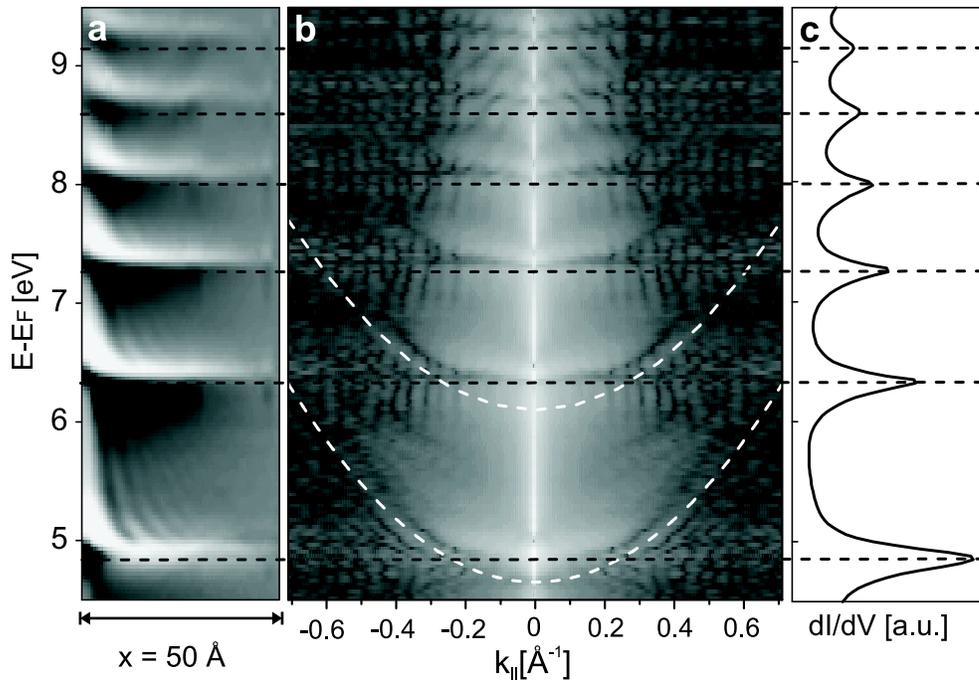
**Abbildung 6.7:**  $dI/dV$ -Maps auf Cu(100). (T) zeigt die Topografie der Oberfläche.  $I = 10$  nA,  $V_b = 5, 12$  V;  $400 \times 400 \text{ \AA}^2$ . (S) ist das zugehörige  $dI/dV$ -Spektrum bei  $I = 10$  nA. (a)–(d) sind vier  $dI/dV$ -Bilder (Konstantstrommodus;  $I = 10$  nA) desselben Gebietes wie (T). Die Tunnelspannung ist jeweils unten rechts angezeigt. A und B markieren zwei Defekte. Die Position innerhalb des FER-Spektrums ist in (S) durch Pfeile gekennzeichnet.



**Abbildung 6.8:** 2D-FT der  $dI/dV$ -Bilder aus Abbildung 6.7. Die Bezeichnungen (a)–(d) sind dementsprechend. Der gepunktete Kreis entspricht dem äußeren Radius ( $0,14 \text{ \AA}^{-1}$ ) von (a), also bei  $V_b = 4,88 \text{ V}$ . Die Bilder wurden vor der Transformation Laplace-gefiltert, um niederfrequentes Rauschen zu unterdrücken.

den, wie sie durch Friedel-artige Oszillationen zur Abschirmung von Defekten beschrieben werden. Vielmehr müssen die Oszillationen den Feldzuständen im Tunnelkontakt zugeschrieben werden. Dies ist ein überraschender Befund, denn das bedeutet, dass es zu einer Wechselwirkung zwischen Oberflächendefekten und Elektronen kommt, deren Aufenthaltswahrscheinlichkeit einige  $10 \text{ \AA}$  über der Probe maximal ist.

Die Interferenzmuster, die in den spektroskopischen Bildern sichtbar werden, sind in verschiedener Hinsicht ungewöhnlich. Es fällt auf, dass Stufen und Defekte eine Kontrastinversion mit zunehmender Energie durchlaufen. Dies ist besonders interessant bei den Punktdefekten. In der Topografie, die auch im Feldemissionsregime aufgenommen wurde, und bei  $V_b = 4,88 \text{ V}$  (Abbildung 6.7 (a)) kann zwischen den einzelnen Defekten nicht unterschieden werden.  $dI/dV$ -Bilder bei  $5,12 \text{ V}$  und  $6,32 \text{ V}$  (Abbildung 6.7 (b) und (d)) zeigen aber, dass es zwei verschiedene Arten von Punktdefekten gibt, die mit A und B gekennzeichnet sind. Es kann vermutet werden, dass es sich um zwei verschiedene che-



**Abbildung 6.9:** „Dispersionsbestimmung“ der Wellenmuster im Feldemissionsregime auf Cu(100). (a)  $dI/dV$ -Signal als Graustufe entlang eines Linienscans von einer Stufe (linke Seite). Dispersion der Wellenfronten ist zu erkennen.  $I = 10$  nA. (b) 1D-FT von (a). Statt einer Dispersionskurve erhält man parabolische Scheiben. Das Minimum liegt unter dem Einsatz der FER. (c) Zum Vergleich ein FER-Spektrum bei 10 nA.

mische Spezies handelt. In allen spektroskopischen Aufnahmen ist außerdem eine dritte Sorte schwach zu erkennen („C“), die in der Topografie gar nicht sichtbar ist und keine Oszillationen im  $dI/dV$ -Signal erzeugen. Vielleicht sind das tiefer gelegene Defekte, was für eine große Eindringtiefe der Elektronen der Feldzustände in die Probe spräche.

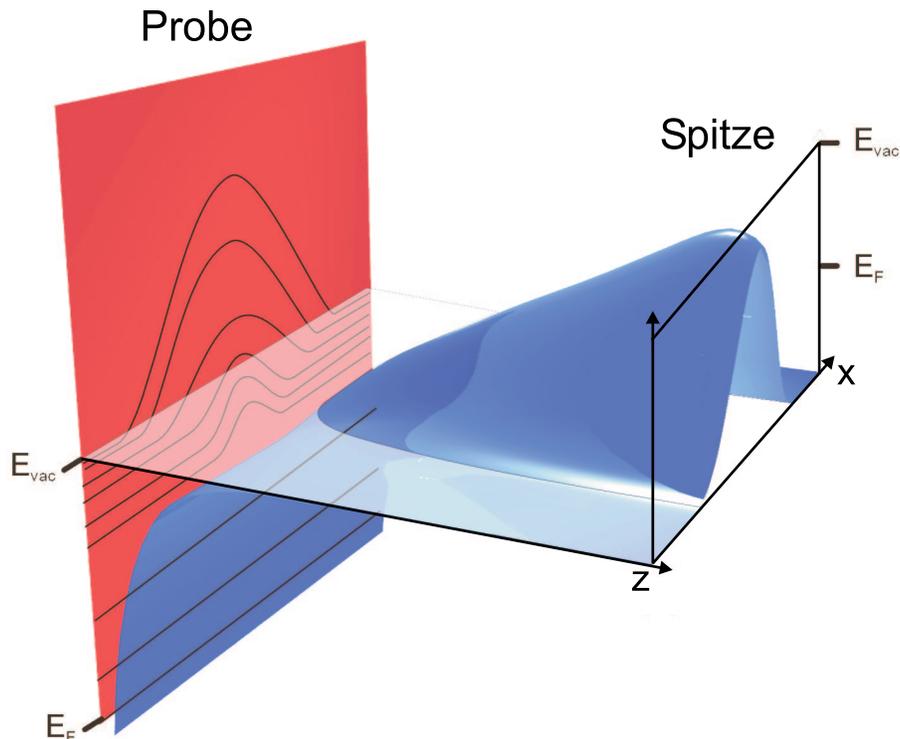
Versucht man die Wellenlänge der stehenden Interferenzmuster auszuwerten, so stellt man fest, dass die Wellenlänge nicht konstant ist: je weiter man sich von dem Defekt entfernt, desto kürzer wird die Wellenlänge. Diese kontinuierliche Veränderung der Wellenlänge bei konstanter Energie lässt sich auch in Fourier-transformierten Bildern beobachten (siehe Abbildung 6.8). Anstatt eines Rings, wie man ihn für eine feste Dispersionsbeziehung erwartet (vergleiche Abbildung 3.6), erhält man in der 2D-FT eine Scheibe. Diese Scheibe weist eine innere Struktur auf, die sich mit der Energie verändert. Außerdem erkennt man, dass zumindest für den Rand der Scheibe (also den größten Wellenvektor/die kleinste Wellenlänge) eine Dispersion zu verzeichnen ist. Um das dispersive Verhalten näher zu untersuchen, wurde analog zu Kapitel 5 das  $dI/dV$ -Signal entlang eines Linienscans von einer Stufe ab vermessen und dabei die Energie variiert. Das Ergebnis dieser Messung ist zusammen mit der *eindimensionalen* Fouriertransformation (1D-FT) in Abbildung 6.9 gezeigt. Hier lässt sich die Dispersion auch der größeren Wellenlängen (also nahe am Defekt/der Stufe) für die ersten beiden Feldemissionsresonanzen klar erkennen.

In der Fouriertransformation (Abbildung 6.9) sieht man, dass aufgrund der räumlich variierenden Wellenlänge keine eindeutige Dispersionsrelation zu bestimmen ist, sondern nur ein Maximal-Wellenvektor, der mit zunehmender Energie größer wird. Wird versucht, diesen äußeren Rand parabolisch anzufitten, so stellt sich heraus, dass das Minimum dieser Parabel deutlich unter dem Einsatz der ersten beziehungsweise zweiten Feldemissionsresonanz liegt. Es ist daher fraglich, ob diese Analyse Aussagen über Eigenschaften der Feldzustände zulässt oder ob die Interferenzen nicht eher durch die Messmethode bedingt sind.

### 6.4.2 Modell für die Feldelektroneninterferenz

Die Elektronen der Feldzustände weisen in den  $dI/dV$ -Bildern eine räumlich variierende Wellenlänge auf; ein Verhalten, das bei Oberflächenelektronen nicht beobachtet wird. Es ist daher zu klären, wie das oszillierende Signal erzeugt wird.

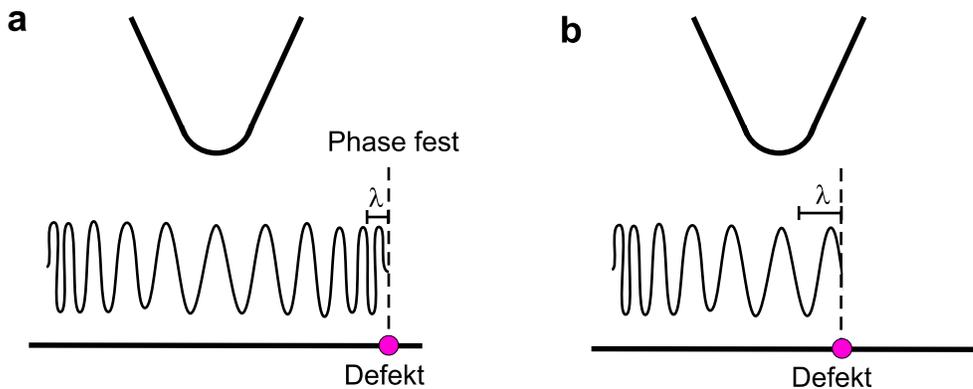
Bisher wurden die elektronischen Zustände im Tunnelkontakt in eindimensionalen Modellen betrachtet, in denen der Tunnelabstand die einzige Ortskoordinate ist. Die Interferenzen, die in den  $dI/dV$ -Bildern zu beobachten sind, sollten aber vor allem auf eine



**Abbildung 6.10:** Dreidimensionales Modell des elektrischen Potentials zwischen Spitze und Probe. Auf der senkrechten Achse ist die Energie aufgetragen. Die linke Begrenzung ist die Probenoberfläche mit dem Konturlinien des lateralen Potentials, rechts die Spitze.  $z$  ist der Abstand zwischen Spitze und Probe,  $x$  die laterale Position vom (symmetrisch angenommenen) Spitzeneende. [Grafik: G. Ceballos]

laterale Wechselwirkung der Elektronen zurückzuführen sein. Im realen STM sind die Elektronen der Feldzustände in einem lateral ausgedehnten Potentialtopf gebunden. Abbildung 6.10 zeigt eine schematische Darstellung des Potentialverlaufs vertikal und lateral zwischen Spitze und Probe. Das elektrische Potential wird schwächer, je weiter man sich von der Spitze parallel zur Oberfläche ( $x$ -Richtung in Abbildung 6.10) entfernt. Je weiter sich also ein Elektron von der Spitze weg bewegt, desto schwächer ist es gebunden. Der Verlust an potentieller Energie sollte zu einem Gewinn an kinetischer Energie parallel zur Oberfläche führen. Anders ausgedrückt sollte die Wellenlänge der Elektronen ( $E_{\text{kin}} \propto 1/\lambda^2$ ) mit zunehmendem lateralen Abstand zur Spitze kleiner werden.

Man kann davon ausgehen, dass die Wechselwirkung von Feldzustandselektronen und den Oberflächendefekten ähnlich wie bei den Friedel-artigen Oszillationen von Oberflächenelektronen (siehe Abschnitt 3.3.2) ist: Elektronen werden an den Defekten gestreut und interferieren konstruktiv, weil ihre Phase am Defekt festgelegt wird. Bei Elektronen aus Oberflächenzuständen spielt es keine Rolle, ob die Spitze nah oder weit entfernt vom Defekt ist, da die Wellenlänge nur von der Energie (also der angelegten Tunnelspannung) abhängt. Bei den Feldzuständen verhält es sich anders, da die Spitze nicht nur als *Sonde* wirkt, die elektronische Zustände einer Probe lokal aufgelöst misst. Vielmehr werden die untersuchten Zustände von der Spitze selber *erzeugt* und bewegen sich mit dieser über die Probe. Die Wellenlänge der Elektronen nimmt unter der Spitze lateral ab, sodass die relative Position von Spitze und Probe eine entscheidende Rolle für die Ausbildung von stehenden Elektronenwellen spielt (siehe Abbildung 6.11). Ist die Spitze weit von dem Defekt entfernt, so ist die Wellenlänge, deren Phasenbeziehung für die konstruktive Interferenz entscheidend ist, klein (Abb. 6.11 (a)). Je näher die Spitze an den Defekt herangeführt wird, desto größer wird die Wellenlänge der Feldzustände am Defekt. Dies führt dazu, dass man in den  $dI/dV$ -Bildern direkt an den Defekten eine große Wellenlänge misst, während die Oszillationen mit zunehmendem Abstand immer kürzere Intervalle



**Abbildung 6.11:** Modell für die stehenden Elektronenwellen mit kontinuierlich variierender Wellenlänge im Tunnelkontakt. Die Phasenbeziehung für konstruktive Interferenz wird am Defekt festgelegt. (a) Ist die Spitze weit entfernt vom Defekt, dann erhält man konstruktive Interferenz für kleine Wellenlängen. (b) Nahe am Defekt misst man große Wellenlängen mit der Spitze.

aufweisen. Zur genauen Evaluation der Ortsabhängigkeit der Wellenlänge fehlt noch ein Modell der dreidimensionalen Feld(quanten-)zustände. Es dürfte allerdings schwer werden, den Einfluss von Spitzenradius und -form (und damit des Potentialtopfs) von den elektronischen Effekten des Confinements, wie sie etwa im Kronig-Penney- bzw. Quantentopfmodell in Kapitel 5 ausgewertet wurden, zu trennen.

## 6.5 Diskussion und Zusammenfassung des Kapitels

Es konnte gezeigt werden, dass sich das Rastertunnelmikroskop nicht nur dafür eignet, niederdimensionale Zustände an Oberflächen zu *vermessen*, sondern dass sich solche Zustände auch im Tunnelkontakt *bilden*, wenn die Tunnelspannung die Austrittsarbeit der Oberfläche übersteigt. Diese Zustände sind durch vertikales Confinement im elektrischen Feld zwischen Spitze und Probe gebunden und lassen sich in  $dI/dV$ -Spektren im Konstantstrommodus als Feldemissionsresonanzen (FER) nachweisen.

Die Feldemissionsresonanzen lassen sich benutzen, um die elektronische Struktur der Probe oberhalb des Vakuumniveaus zu untersuchen. Vergleichende Messungen zeigen, dass Position und Form der FER an verschiedenen Oberflächen unterschiedlich sind. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass auch die Spitzengeometrie einen erheblichen Einfluss hat [Sug99].

Am Beispiel von Cu(100) konnte demonstriert werden, dass sich quantitative Informationen aus den FER-Messungen gewinnen lassen. Ein eindimensionales LEED-Modell von Caamaño et al. [Caa99] wurde benutzt, um das Passieren der Bandkante der projizierten Volumenzustände nachzuweisen. Dazu wird die Reflektivität der Oberfläche aus den Resonanzen bestimmt. Der Übergang von der direktionalen Bandlücke um  $\bar{\Gamma}$  zu den projizierten Volumenbändern führt zu einem starken Rückgang der Reflektivität, der auch in den FER-Messungen gefunden wurde. Die Ergebnisse können mit LEED- $I(V)$ -Untersuchungen verglichen werden. Dabei stellt sich heraus, dass die mit dem STM gemessenen Werte deutlich niedriger ausfallen als im LEED. Möglicherweise macht sich die mikroskopische Rauigkeit der Spitze bemerkbar [Bon87]. Da die Feldemissionsresonanzen sehr empfindlich auf den Abstand zwischen Spitze und Probe sind (im Gegensatz zu LEED, wo die Elektronenkanone effektiv unendlich weit entfernt ist), kann es so zu destruktiver Interferenz und damit zu einer Erniedrigung der effektiven Reflektivität des Potentialtopfs kommen.

Werden die Messungen der Feldemissionsresonanzen von Punktspektren auf  $dI/dV$ -Bilder ausgedehnt, so zeigt sich, wie empfindlich die FER auf die lokale Oberflächenstruktur sind. Die Elektronen in den Feldzuständen werden an Stufen und Punktdefekten gestreut, obwohl das Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit einige Ångström über der Probe liegt. Die stehenden Elektronenwellen in den  $dI/dV$ -Maps lassen sich nicht im herkömmlichen Bild der Friedel-artigen Oszillationen von Oberflächenenergie verstehen. Die Wellenlänge ist nicht konstant bei einer festen Tunnelspannung (d.h. Energie), sondern wird kleiner, je weiter man sich von den Defekten entfernt. In einem qualitativen

Modell liegt die Erklärung darin, dass das Potential, in dem die Feldzustände gebunden sind, sich mit der Spitze mitbewegt. Geht man außerdem davon aus, dass die kinetische Energie der Elektronen zunimmt, je weiter diese sich lateral unter der Spitze entfernen, so lässt sich verstehen, warum man Wellenlängen misst, die von der relativen Position von Spitze und Defekt abhängen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass ein STM, das im Feldemissionsregime betrieben wird, den spektroskopischen Einsatzbereich der Rastertunnelmikroskopie über Oberflächenzustände hinaus vergrößert. Volumenbandkanten oberhalb des Vakuumniveaus lassen sich so detektieren. Die  $dI/dV$ -Bilder und die darin abgebildeten Interferenzmuster zeigen weiterhin, wie sensitiv die Feldemissionsresonanzen auch auf die lokale Defektstruktur reagieren. Auf den spektroskopischen Bildern lassen sich verschiedene Defektarten erkennen, die in der Topografie ununterscheidbar oder gar nicht sichtbar sind. Somit eignet sich ein Feldemissions-STM besonders für die Untersuchung von Oberflächen, bei denen mehrere chemische Spezies/Zusammensetzungen nebeneinander vorliegen, die mit konventioneller Tunnelspektroskopie nicht zugänglich sind. Vorstellbar sind zum Beispiel Messungen von Legierungen, bei denen (eventuell vorhandene) lokal unterschiedliche Reflektivitäten im Feldemissions-STM sichtbar werden sollten.