

2 Grundlagen

Dass Grenz- und Oberflächenphänomene noch immer für Überraschungen gut sind, zeigen jüngste Arbeiten von M. Schmidt et al. [49, 50], die in einem engen Temperaturbereich bei kleinen Clustern trotz Wärmezufuhr eine Abnahme der Temperatur feststellten.

Die uns in der vorliegenden Arbeit interessierenden Grenzflächen sind solche zum Vakuum, also Oberflächen. Gedanklich erhält man sie aus dem idealen Einkristall durch Aufspaltung entlang einer Netzebene. Diese ideale Oberfläche besitzt dieselbe Atomanordnung wie das ursprüngliche Material. In vielen Fällen ist dies eine gute Näherung für die Konfiguration der echten Oberfläche (z. B. (110)-Oberflächen der 3d, 4d Übergangsmetalle). Wegen der gebrochenen Symmetrie und fehlender Bindungspartner ist jedoch das Gleichgewicht gestört und es kommt i. Allg. zu einer Änderung der Abstände zwischen den oberen Lagen (Relaxation), die in vielen Fällen einwärts gerichtet ist und typischerweise einige Prozent beträgt [51].

Parallel zur Oberfläche können die veränderten Gleichgewichtsbindungsängen nicht so einfach eingenommen werden, da das Volumenmaterial die Atompositionen vorgibt. Die gegenüber der idealen Kristallebene veränderte Ladungsverteilung begünstigt in metallischen Oberflächen kürzere Bindungsängen und führt, wenn die Atome ihre ungefähre Position bezüglich des Volumenmaterials beibehalten, zu einer Zugspannung [52, 53]. Wird die Ver-
spannung zu groß, kann es daher zu einer Umordnung der Atome kommen, man spricht von *Rekonstruktion*. Bekannte Beispiele sind die (7×7) -Überstruktur von Si(111) oder auch die (1×2) -Missing-Row (MR) Struktur der (110)-Oberflächen von Au und Pt, bei denen jede zweite dichtgepackte Reihe fehlt. Die Atomumordnung hängt allerdings nicht nur vom Kristallmaterial selbst ab, sondern kann auch mit der Temperatur variieren. Mit zunehmender Temperatur steigt die Schwingungsamplitude der Atome, so dass anharmonische Beiträge im Wechselwirkungspotential an Bedeutung gewinnen [54]. Wegen der veränderten Bindungsverhältnisse ist die mittlere quadratische Auslenkung der Oberflächenatome größer als im Volu-

men (z. B. Cu(110) [55], Be(0001) [56]). Die resultierenden Verspannungen an der Oberfläche können daher temperaturabhängig sein und verschiedene Phasen induzieren. So ist bei Kupfer die Anharmonizität unterhalb $0,7 T_{M,Cu}$ bis $0,8 T_{M,Cu}$ (T_M : Schmelzpunkt) vernachlässigbar, an der Oberfläche jedoch schon bei $0,4 T_{M,Cu}$ bedeutsam [54].

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten fcc(110)-Oberflächen¹ von Ag, Au und Ir, sowie die Si(001) zeigen auch ohne Adsorbate schon eine Fülle interessanter Rekonstruktionen. Allen Systemen gemein ist eine Aufrauung der Oberfläche schon bei Temperaturen deutlich unterhalb des Volumen-Schmelzpunktes. Daher wurden diese Oberflächen z. T. schon in früheren Studien unserer Arbeitsgruppe untersucht [19, 32, 45, 57].

2.1 Struktur und Stabilität von Ag(110), Au(110), Ir(110) und Si(001)

Bei hohen Temperaturen, aber noch deutlich unter dem jeweiligen Schmelzpunkt, treten auf den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Oberflächen Phasenübergänge, insbesondere eine Aufrauung, auf. Bei der Aufrauübergangstemperatur verschwindet die freie Stufenenergie, so dass das System nicht mehr daran gehindert wird, Stufen auszubilden [54]. Der Aufrauübergang wurde auch bei einer Reihe anderer Systeme gefunden, z. B. in He-Streuexperimenten bei vicinalen Oberflächen von Nickel Ni(11*n*) mit $n = 3,5,7$ [58]. Nur für (111)-Flächen wird vermutet, dass sie bis zum Schmelzpunkt nicht aufrauen [54].

Andere Beispiele für Oberflächenphasenübergänge sind der Ordnungs-/Unordnungsübergang [62], sowie das Oberflächenschmelzen [63], bei dem die Oberfläche schon deutlich unterhalb der Volumen-Schmelztemperatur von einer ungeordneten, quasi-flüssigen Schicht benetzt ist.

Ag(110): Wie alle fcc(110)-Oberflächen der 3d (Cu, Ni) und 4d (Rh, Pd, Ag) Übergangsmetalle ist auch Ag(110) bei Raumtemperatur unrekonstruiert [64]. Ein Kugelmodell dieser Oberfläche ist in Abb. 2.1a dargestellt. Bei höheren Temperaturen, aber noch immer deutlich unterhalb des Schmelzpunktes $T_{M,Ag}$, findet ein Phasenübergang statt, bei dem die Probe aufraut. Die in der Literatur diskutierten Übergangstemperaturen für die Aufrauung von Ag(110)

¹engl. face centred cubic; flächenzentriert kubisch

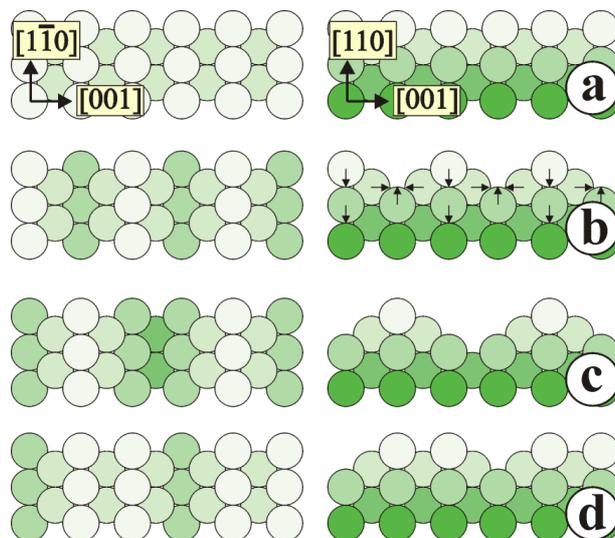


Abb. 2.1: Kugelmodelle der (a) fcc(110), (b) fcc(110)-(1 × 2)-MR-Rekonstruktion, sowie (c) und (d) von zwei möglichen fcc(110)-(1 × 3)-MR-Konfigurationen in Drauf- (links) und Seitenansicht (rechts); in (b) sind die Richtungen der mit LEED bestimmten Abweichungen gegenüber den vom Volumenmaterial abgeleiteten Idealpositionen mit Pfeilen angedeutet [38, 59–61].

variieren erheblich. So vertreten ältere Arbeiten Werte um 725 K (Röntgenbeugung [65]), während in jüngeren Arbeiten mit 790 K (Röntgenbeugung [66]) bzw. 920 K (He-Streuung [67]) eher höhere Werte angegeben werden. Erklärt wird dies durch die starke Abhängigkeit vom Fehlschnitt der Probe [54], wobei große Fehlwinkel zu einer Herabsetzung der Aufrattemperatur führen. Durch Extrapolation erhält man für die ideale (110)-Oberfläche eine deutlich höhere Temperatur von 990 K [66]. Ein ähnliches Ergebnis folgt mit 980 K auch aus He-Beugungsexperimenten [68]. Molekular-Dynamik-Rechnungen liefern mit 930 K vergleichbar hohe Werte [69]. Mit dem STM konnte die Aufrattung allerdings *nicht* untersucht werden. Zwar liegt die Aufrattemperatur für das verwendete Hochtemperatur-STM im zugänglichen Bereich, jedoch ist die Oberfläche unter dem Einfluss der STM-Spitze bei Temperaturen oberhalb etwa 550 K dermaßen instabil, dass sich elektrisch leitende Materialbrücken (engl. neck) zwischen Probe und Spitze ausbilden [32]. Dies geschieht deutlich schneller als die STM-Elektronik darauf reagieren kann. Der daher auftretende Kurzschluss veranlasst die Elektronik dazu, die Spitze zurückzuziehen, bis die Materialbrücke abreißt². Anschließend wird die Spit-

²Es sind auch schon Materialbrücken beobachtet worden, die auch beim maximalen Hub der Spitze von etwa 1 μm nicht abgerissen sind [32].

ze wieder angenähert. Ist sie wieder hinreichend dicht, bildet sich erneut eine Materialbrücke usw. Somit ist die Aufnahme der Oberflächentopologie nicht möglich. Derartiges Verhalten ist experimentell sonst nur für Pb(110) bei etwa 330 K gefunden [63, 70, 71], sowie in einer Molekular-Dynamik-Studie untermauert [72] worden.

„Ob eine Struktur abgebildet oder manipuliert wird, hängt von ihrer Stabilität gegenüber den extremen Bedingungen, die zwischen Probe und Spitze herrschen, ab.“ [29]. Bei kleinen Tunnelwiderständen (entsprechend einem geringen Abstand der STM-Spitze von der Probe) werden bei dem niedrigschmelzenden Blei auf der (110)-Oberfläche sogar die dichtgepackten Reihen fransig und verzerrt abgebildet [73]. Bei solchen Systemen bleibt immerhin noch der Einsatz der Beugungsmethoden oder aber die Beschränkung auf tiefe Temperaturen. Setzt man die Untersuchungen nämlich zu T unterhalb Raumtemperatur fort, so wird die Mobilität der Silber-Atome auf Ag(110) hinreichend eingeschränkt und der relative Einfluss der STM-Spitze herabgesetzt. Daher ist Ag(110) mit geeigneten Tieftemperatur-STMs auch unterhalb Raumtemperatur untersucht worden [28, 29, 74]. Bei Temperaturen um 50 K ist unter normalen Tunnelbedingungen kein Spitzeneinfluss zu beobachten [28]. Erst extremere Bedingungen, wie sie für Manipulationsexperimente typisch sind, führen hier zu einer Atombewegung [29]. Interessanterweise ist der Aufrauübergang für Ag(115) direkt mit dem STM beobachtbar [48].

Auch wenn die 3d und 4d Übergangsmetalle deutlich stabiler gegenüber Rekonstruktion sind als die 5d Metalle, können auch bei diesen durch Adsorbate Rekonstruktionen induziert werden. So bewirkt Sauerstoff auf Ni(110) und Cu(110) eine (2×1) -MR [64, und Referenzen darin]. Bei dieser Rekonstruktion fehlt jede zweite Metall-Atomreihe *senkrecht* zu den dichtgepackten Reihen. Kleine Mengen von Alkali-Atomen (Li, Na, K, Cs) verursachen eine (1×2) -MR-Rekonstruktion (Ag(110) [75], Cu(110) [76] und Ni(110); [64, und Referenzen darin]), wobei die Adsorbat-Atome in den erzeugten Trögen sitzen. Lange Zeit dachte man auf Grund von Beugungsexperimenten, dass kleine Adsorbatmengen zu einer langreichweitigen Rekonstruktion führen. STM-Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass nur die direkte Umgebung der Adsorbate betroffen ist [76] und zwischen benachbarten Reihen keine feste Beziehung besteht.

Au(110): Im Gegensatz zu Ag(110) sind die fcc(110)-Oberflächen der 5d Metalle Gold, Platin und Iridium bei Raumtemperatur rekonstruiert. Gold und Platin weisen eine (1×2) -

MR-Rekonstruktion auf. Gegenüber der idealen Kristallebene [Abb. 2.1a] fehlt hier jede zweite Reihe der obersten Lage [Abb. 2.1b], [64]. Erklärt wird dies durch die Ausbildung von $\{111\}$ -Nanofacetten. First-Principle-Rechnungen von Ho und Bohnen zeigen, dass die Missing-Row-Rekonstruktion auf Grund von Ladungstransfer gegenüber der unrekonstruierten Oberfläche stabilisiert ist [77]. Dies wird durch experimentelle Untersuchungen von Au(110) in Elektrolytlösung bestätigt [78, 79]. Theoretische Berechnungen mittels Effective-Medium-Theorie [80] lassen erwarten, dass die fcc $\{111\}$ -Flächen geringere Oberflächenenergien besitzen (im Gegensatz zu [81] siehe weiter unten). Deren Ausbildung führt demnach zu einer Absenkung der Gesamtenergie des Systems. Da sich nach einer theoretischen Studie von Garofalo et al. die verschiedenen $(1 \times n)$ -Strukturen energetisch nur wenig unterscheiden (Au(110) [81]), sollten sich $(1 \times n)$ -Rekonstruktionen mit $n > 2$ und großen $\{111\}$ -Facetten ausbilden können [80]. Experimentell beobachtet wird aber fast immer die (1×2) -MR. Allerdings ist für Au(110) [82] und Pt(110) [83] auch schon von einer (1×3) -Rekonstruktion berichtet worden (mögliche Modelle siehe Abb. 2.1c, d). Zum Teil wird auch von $(1 \times n)$ mit $n \in \{1, \dots, 5\}$ berichtet, diese werden jedoch auf den Einfluss von Verunreinigungen zurückgeführt [54, 84, 85]. Ansonsten werden mit dem STM typischerweise große, geordnete (1×2) -MR-rekonstruierte Bereiche (einige hundert Nanometer im Durchmesser) beobachtet [86]. Der experimentelle Befund, dass keine größeren $\{111\}$ -Facetten gebildet werden, wird in anderen theoretischen Untersuchungen durch eine effektive Abstoßung benachbarter dichtgepackter Reihen als treibende Kraft für die Rekonstruktion erklärt [87]. Nach [81] (im Widerspruch zu [80], siehe oben) sollten die $(1 \times n)$ -Rekonstruktionen mit wachsendem n – im Extremfall also eine $\{111\}$ -Fläche – *ungünstiger* als (1×2) -MR sein, es sei denn sie rekonstruiert selbst.

Wie Ag(110) rauhen auch Au(110) und Pt(110) deutlich unterhalb ihres jeweiligen Volumen-Schmelzpunktes auf. Bei zunehmender Temperatur verschwinden in LEED-Untersuchungen zunächst die Überstruktur-Reflexe von Au(110) bei einer kritischen Temperatur $T_{c,Au} \approx 0,49 T_{M,Au} \approx 650$ K, was auf einen Übergang von der geordneten (1×2) - in eine ungeordnete (1×1) -Phase deutet [62, 88]. Die ermittelten kritischen Exponenten sind konsistent mit den Vorhersagen des 2D-Ising-Modells. Einige Autoren erwarten, dass sich die Stabilität der verschiedenen Rekonstruktionen mit zunehmender Temperatur ändert, so dass die (1×2) gegenüber der Ausbildung großer $\{111\}$ -Mikrofacetten instabil wird und so zu einer Aufräumung der

Oberfläche führt. Theoretische Untersuchungen lassen zwei aufeinanderfolgende Übergänge erwarten (ein Ising-artiger Ordnungs-/Unordnungsübergang bei $\approx 0,50 T_{M,Au}$ gefolgt von einer Aufrauung bei $\approx 0,57 T_{M,Au}$) [89], in einer anderen theoretischen Studie wurden jedoch keine Beweise für einen Ising-artigen Übergang gefunden, stattdessen wird eine direkte Aufrauung vorhergesagt [90].

Für Pt(110) [91] wurde aus Röntgenbeugungsexperimenten gefolgert, dass Unordnung zunächst nur in einer Richtung, durch zufällig verteilte Liniendefekte von Monostufenhöhe, senkrecht zur [001]-Richtung auftritt. Dies konnte direkt mit dem STM beobachtet werden [20]. Eine allgemeine Aufrauung setzt bei $T_{c,Pt} = 0,53 T_{M,Pt} = 1080$ K ein. Da diese Temperatur oberhalb 1000 K liegt und mit dem verwendeten STM daher nicht zugänglich ist [92], konnte die Aufrauung nicht abgebildet werden.

Für Au(110) mit seinem niedrigeren Schmelzpunkt und entsprechend niedrigerer Aufrauungstemperatur konnte der Phasenübergang mit dem Hochtemperatur-STM jedoch auch im Realraum beobachtet werden [19, 92]. Mit zunehmender Temperatur findet man bei Au(110) zunächst ab etwa 500 K eine Aufrauung der (experimentell stets unvermeidlichen) Stufenkanten (nicht mit dem Aufrauen der Terrassen zu verwechseln!), die (1×2) -MR bleibt jedoch erhalten. Die Stufenkanten erhalten ein fransiges, teils fjordartiges Aussehen [19, 25]. Einige Autoren vertreten die Auffassung, dass die Fjorde keine realen Gebilde sind, sondern lediglich durch zu langsames Abrastern der Probe entstehen [35]. Dieses Problem wird in Kapitel 5 ausführlich diskutiert. Ab 700 K setzt eine starke Vermehrung der Stufen ein und die Oberfläche wird *gleichzeitig* mit der Dekonstruktion dreidimensional rau [19]. Mit Beugungsmethoden gemessene Ergebnisse und entsprechende theoretische Resultate wurden hingegen als zwei *getrennte* Übergänge für „Dekonstruktion“ der Terrassen (Rekonstruktion verschwindet, aber Oberfläche bleibt noch glatt) und Aufrauung interpretiert (siehe Referenzen in [92]). Der Widerspruch löst sich auf, wenn man die in den Beugungsexperimenten gefundene „Dekonstruktion“ als Aufrauung der Stufenkanten interpretiert [19].

Ir(110): Im Falle von Ir(110) ist die Situation sogar noch komplizierter. Im Gegensatz zur (1×2) -MR bei Au(110) und Pt(110) werden für Ir(110) die verschiedensten Raumtemperatur-Rekonstruktionen angegeben [64]. Frühe LEED-Studien favorisieren ebenfalls eine (1×2) -MR-Rekonstruktion wie für Gold und Platin [3, 36–38]. Unterstützt wird dies durch

FIM-Untersuchungen³, die bei Raumtemperatur eine (1×2) -MR-Rekonstruktion zeigen [39]. Später wurden auf Grund von Beugungsexperimenten auch koexistierende $(1 \times 3)/(1 \times 1)$ -Phasen [Abb. 2.1a, c] diskutiert [40–44], mit dem STM wurden darüber hinaus auch (1×4) - und $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktionen gefunden [44]. RHEED⁴-Untersuchungen zeigten $(1 \times n)$ -Rekonstruktionen mit $n = 1, 2, 3, 4$ und 6 , die allerdings bei verschiedenen Konzentrationen von Silicium-, Sauerstoff- und Kohlenstoff-Verunreinigungen auftreten [93]. Mittels Sauerstoff können ebenfalls koexistierende $(1 \times 3)/(1 \times 1)$ -Bereiche induziert werden, wie mit TOF-SARS⁵ demonstriert wurde [94]. Jüngste Untersuchungen wiederum zeigen mittels STM [45, 46], sowie He-Beugung [47] eine Gleichgewichtskonfiguration aus $\{331\}$ -Facetten [z. B. Abb. 6.1]. Eine Erklärung der einige hundert Nanometer langen und $0,5$ nm bis $1,5$ nm hohen $\{331\}$ -facettierten Hügel stand bisher jedoch aus [92]. Beugungsuntersuchungen mit LEIS⁶ lassen sowohl die Interpretation von (1×1) -Bereichen gemischt mit (1×3) , als auch $\{331\}$ -Facetten zu [95]. Die verwirrenden und scheinbar widersprüchlichen Resultate werden in Kapitel 6 der vorliegenden Arbeit untersucht und durch ein anschauliches Modell erklärt, das in Einklang mit allen experimentellen Ergebnissen zu den niedrig-indizierten Flächen von Au, Pt und Ir ist. Wegen des mit 2727 K sehr hohen Schmelzpunktes von Iridium ist auch hier mit dem STM noch keine Untersuchung der Aufrauung erfolgt. Selbst ein Ordnungs-/Unordnungsübergang, wie er bei Ionen-Streuexperimenten gefunden wurde, tritt erst bei 1100 K auf [43].

Si(001): Silicium kristallisiert in der Diamant-Struktur [Abb. 2.2a], die als Kombination zweier um den Vektor $\frac{1}{4}[111]a_{\text{Si}}$ (mit der Gitterkonstanten $a_{\text{Si}} = 0,357$ nm) gegeneinander versetzter fcc-Gitter aufgefasst werden kann. Folglich kann man die Struktur auch als *ein* fcc-Gitter mit zweiatomiger Basis ansehen. Jedes Atom ist von vier anderen Atomen, die auf den Eckpunkten eines Tetraeders liegen, umgeben.

Die Ursache für diese Kristallstruktur sind die gerichteten Bindungen des Siliciums. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchte Si(001)-Oberfläche (Seitenflächen des in Abb. 2.2a gezeigten Würfels; Kantenlänge a_{Si}) rekonstruiert zu einer (2×1) -Überstruktur, in der die Anzahl der energetisch ungünstigen freien Bindungen halbiert ist. Entlang der Diagonalen einer Sei-

³Feld-Ionen-Mikroskopie

⁴engl. reflection high-energy electron diffraction

⁵engl. time-of-flight scattering and recoiling spectrometry

⁶engl. low-energy ion scattering

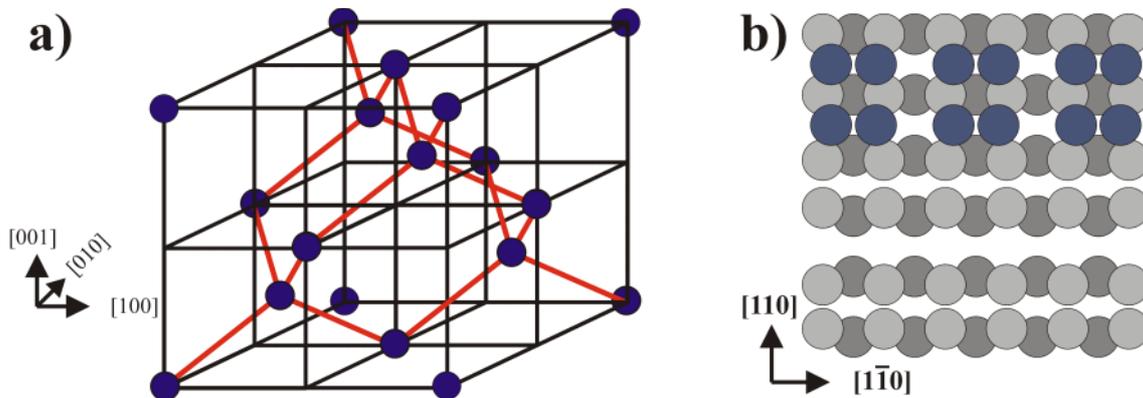


Abb. 2.2: a: Modell des Diamant-Gitters mit einigen Bindungen, Kantenlänge a_{Si} ; b: Kugelmodell der Si(001)- (2×1) -Rekonstruktion mit Monostufe in Draufsicht; zu sehen sind die von Terrasse zu Terrasse um 90° gedrehten Dimeren-Reihen.

tenfläche bilden sich Dimere, die ihrerseits wohlgeordnete Reihen bilden (LEED [96]; STM [97]; siehe auch Abb. 7.2b und 7.5). Eine Monostufe auf dieser Oberfläche hat eine Höhe von $h_{\text{Si}} = \frac{1}{4}a_{\text{Si}}$. Wie man mit Abb. 2.2b leicht sieht, ist die Richtung der Dimeren-Reihen von Terrasse zu Terrasse um je 90° verdreht. Innerhalb des Dimers ist die Ladung ungleichmäßig verteilt (eine freie Bindung ist leer, die andere voll) [98], so dass es zusätzlich geneigt ist. Durch die Ausbildung von Dimeren ist die Si(001)-Oberfläche parallel zu den Dimeren zug- verspannt, senkrecht dazu druckverspannt. Der mehr oder minder regelmäßige Einbau von Defekt-Dimeren entlang der Reihen sowie von Stufenkanten [99] ermöglicht eine Verringerung der Verspannung. Auch die Defekt-Dimere ordnen sich in Reihen an. Es wird vermutet, dass so in der darunter liegenden Atomlage ebenfalls wieder eine Dimeren-Reihen entsteht [100]. Bei tiefen Temperaturen ordnen sich die geneigten Dimere in einer $c(4 \times 2)$ an. Mit zunehmender Temperatur findet ein Ordnungs-/Unordnungsübergang statt, so dass bei Raumtemperatur schließlich eine (2×1) -Struktur zu beobachten ist [101]. Im Gegensatz zu Beugungsuntersuchungen konnten mit dem STM auf Si(001) keine geneigten Dimere festgestellt werden. Eine theoretische Simulation der Dynamik zeigt jedoch, dass die Dimere mit einer Periode von etwa 200 fs oszillieren. Die verschiedenen Zustände können mit dem STM somit zeitlich gar nicht aufgelöst werden [102]. Ein anderer Grund dafür, dass mit dem STM keine geneigten Dimere beobachtet werden, könnte eine Beeinflussung durch die STM-Spitze sein [103].

Abhängig von der Orientierung der Stufenkante zu den Dimeren-Reihen der oberen Terras-

se sind diese entweder glatt (Stufenkante parallel zu Dimeren-Reihen) bzw. rau (Stufenkante senkrecht dazu). Ein Beispiel ist in Kapitel 7 [Abb. 7.2a] gezeigt. Mit zunehmender Temperatur wird die Oberfläche mobiler. Mittels LEEM konnte gezeigt werden, dass nicht Ad-Atome, sondern Ad-Dimere diffundieren [104]. Hierbei liegt die Konzentration von Ad-Dimeren bei Temperaturen von 1050 K bis 1280 K im Prozentbereich. Oberhalb dieser Temperatur raht die Probe auf. Hierfür werden Werte im Bereich von 1220 K [105] bis über 1350 K [106, 107] angegeben. Ein kurzer Überblick über wichtige Eigenschaften der Proben findet sich in Tabelle 9.1.

2.2 Das STM als Sonde und Werkzeug

Da auf atomarer Skala Begriffe wie z. B. die „Oberfläche“ eines Körpers nicht mehr exakt definiert sind (die Wellenfunktionen enden nicht irgendwo abrupt), ist es wichtig zu verstehen, was das STM überhaupt abbildet.

Abbildungsmodus: Beim sogenannten *Tunneln* kann ein Teilchen eine energetische Barriere (beim STM ist das der Bereich zwischen STM-Spitze und Probe) überwinden, obwohl seine Energie klassisch betrachtet zu niedrig dafür ist. Es fließt ein *Tunnelstrom*. Die STM-Elektronik regelt die Position der Spitze üblicherweise derart, dass der Tunnelstrom konstant gehalten wird. Nach der Theorie von Tersoff und Hamann folgt für eine sphärisch abgerundete Spitze mit gegebenem Krümmungsradius bei kleinen Spannungen und niedrigen Temperaturen für den Tunnelstrom [108, 109]:

$$I_T \propto \sum_v |\Psi_v(\vec{r}_0)|^2 \cdot \delta(E_v - E_F) \equiv \rho(\vec{r}_0; E_F) \quad (2.1)$$

Hierbei ist E_v die Energie des Zustands Ψ_v ohne Tunnelstrom, E_F das Fermi-Niveau und $\rho(\vec{r}_0; E_F)$ die lokale Zustandsdichte der Probe an der Fermi-Kante E_F am Mittelpunkt \vec{r}_0 der sphärischen STM-Spitze. Dies bedeutet also, dass das STM in erster Näherung eine Fläche konstanter lokaler Zustandsdichte abbildet. Wegen der getroffenen Annahmen ist dieses Ergebnis aber nicht allgemein gültig.

Für eine eindimensionale, rechteckige Potentialbarriere der Höhe ϕ_0 gilt bei angelegter

Tunnelspannung U_T , die im Vergleich zu φ_0 sehr klein ist [110]:

$$I_T \propto \frac{U_T}{z} \cdot \exp\left(-\frac{2z}{\hbar} \cdot \sqrt{2m_e\varphi_0}\right) \quad (2.2)$$

Hierbei ist \hbar die Planck-Konstante geteilt durch 2π , m_e die Elektronenmasse und z die Breite der Tunnelbarriere. Der Tunnelstrom hängt also sehr empfindlich (exponentiell) von der Barrierenhöhe ab, die somit präzise eingeregelt werden kann. Die winzigen Positionsänderungen sind mittels *piezoelektrischer Kristalle*⁷ möglich.

Durch zeilenweises Abrastern der Oberfläche mit der STM-Spitze erhält man Informationen über deren Struktur. Neben der Möglichkeit, den Tunnelstrom konstant zu halten (engl. *constant current mode*) und die dazu notwendigen Höhenänderungen zu messen, ist es prinzipiell auch möglich, die STM-Spitze in konstanter Höhe zu halten und die Stromänderungen zu detektieren (engl. *constant height mode*). Bei fehlgeneigter Probe, großen Höhenunterschieden oder thermischer Drift ist dieser Modus jedoch ungeeignet. Alle hier vorgestellten STM-Bilder sind daher bei konstantem Strom gemessen.

Da das Abrastern nicht beliebig schnell durchgeführt werden kann, werden unter Umständen zeitliche und räumliche Information gemischt und die Interpretation der Messdaten erschwert, wie z. B. bei den mobilen Stufenkanten in der vorliegenden Arbeit [Kapitel 4 und 5].

In einigen Fällen ist die Interpretation des Mess-Signals als Fläche konstanter Zustandsdichte nicht korrekt, wie z. B. bei Xenon. Denn obwohl Edelgas-Atome nahezu keinen Beitrag zur Zustandsdichte am Fermi-Niveau liefern und daher in STM-Bildern nahezu unsichtbar sein sollten, konnten Xenon-Atome auf einer Ni(110)-Oberfläche leicht abgebildet werden [111]. Verständlich wird dies erst durch den Beitrag einer verbreiterten Resonanz des Xenons. Ein weiteres Beispiel ist die typische Sombrero-Form, mit der CO vom STM abgebildet wird [112, 113]. Die vom STM gemessenen Höhenwerte müssen also keinesfalls mit den geometrischen übereinstimmen [114–118].

Manipulationsmodus: Neben der Abbildung von Oberflächen ist mit dem STM sogar die definierte Manipulation auf *atomarer/molekularer* Skala geglückt (z. B. Xe/Ni(110) [119], CO/Cu(211) [113, 116, 117], C₆₀/Cu(111) [120], Ag/Ag(110) [29, 74]). Gegenüber dem Abbildungsmodus wird die Spitze beim Manipulationsmodus dichter an die Oberfläche ge-

⁷Kristalle, die bei Anlegen einer elektrischen Spannung ihre Länge ändern

bracht (indem die Tunnelspannung verkleinert und/oder der Tunnelstrom erhöht, also der Tunnelwiderstand verkleinert wird). Die meisten bisher untersuchten Systeme sind allerdings nur bei tiefen Temperaturen ausreichend stabil (oder aber wie im Falle von C_{60} [120] nicht wirklich atomar). Für das System Brom auf Cu(001) [121] konnte bei Raumtemperatur kontrollierte Atom-Manipulation gezeigt werden, allerdings wurden bei diesem System keine größeren, aus mehreren Einzelatomen zusammengesetzte Strukturen beschrieben. Auf Si(001) konnten gezielt Atome der obersten Schicht entfernt werden [122].

In derartigen STM-Experimenten wurden verschiedene Manipulationsmodi nachgewiesen. Dies ist zum einen *laterale Manipulation* mit den Subtypen *Schieben* (engl. *pushing*), *Ziehen* (engl. *pulling*) und *Gleiten* (engl. *sliding*) [123–125], zum anderen *vertikale Manipulation* [126]. Aus den typischen Profilen der Manipulationsscans kann man viel Information über die zu Grunde liegenden Mechanismen gewinnen.

Beim Ziehmechanismus werden Atome (z. B. Cu, Pb) von der Spitze mitgezogen. Das Scan-Profil (siehe z. B. Abb. 2.3a, b) zeigt zunächst den flachen Bereich des Substrats (links). Beim weiteren Scannen springt ein Atom auf die Spitze zu. Da der Tunnelstrom sprunghaft gestiegen ist, wird die Spitze von der Elektronik zurückgezogen, was den steilen Anstieg im Scan verursacht. Beim weiteren Scannen wird das Atom normal abgebildet. Ab einer gewissen Schwelle ist die attraktive Kraft der Spitze allerdings wieder so groß, dass der nächste Sprung zur Spitze hin stattfindet usw. Auf Cu(211) ist es sogar möglich, einzelne Atome aus Stufenkanten herauszuziehen [127]. Stufenkanten stellen somit ein großes, leicht verfügbares Atom-Reservoir für den Aufbau künstlicher Nanostrukturen dar. Das ist erstaunlich, da beim Manipulieren eines Atoms zwei Bindungen zu nächsten Nachbarn nur mit Hilfe der (verglichen damit weit entfernten) Spitze gebrochen werden.

Ist die attraktive Wechselwirkung eines Atoms mit der Spitze so groß, dass es diesem unabhängig von den Bindungsplätzen des Substrates folgt, spricht man von Gleiten. Ein Beispiel ist in Abb. 2.3c zu sehen.

Unter dem Schiebemechanismus versteht man, dass das Adsorbat vor der Spitze hergeschoben wird. Während der Manipulation entsteht auch hier ein charakteristisches Scan-Profil, wie z. B. in Abb. 2.3d für ein CO-Molekül. Die typische Sombrero-Form mit einer Vertiefung am Rand, mit der CO-Moleküle im STM abgebildet werden [112, 113], führt dazu, dass die

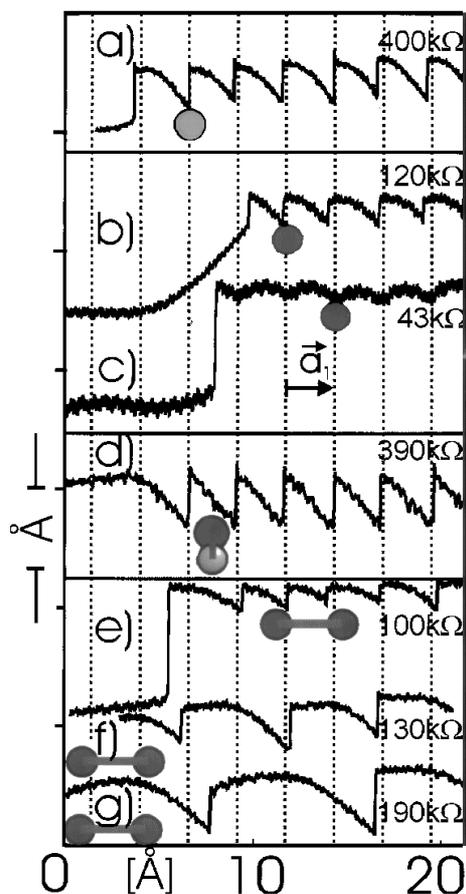


Abb. 2.3: Höhenprofile während der Manipulation verschiedener Spezies (a: Cu-Atom; b, c: Pb-Atom; d: CO-Molekül; e-g: Pb-Dimer) auf Cu(211); Rasterbewegung von links nach rechts; gestrichelte Linien entsprechen Anfangspositionen der manipulierten Spezies; aus [123].

von links nach rechts über das Molekül bewegte Spitze immer weiter angenähert werden muss, um den Tunnelstrom konstant zu halten. Schließlich wird die repulsive Kraft aber so groß, dass das Molekül um einen Gitterplatz nach rechts springt. Da nun der „Sombbrero-Rand“ fehlt, steigt der Tunnelstrom sprunghaft an und die Elektronik zieht die Spitze auf den Ausgangswert zurück. Bei fortgesetztem Scannen geschehen die folgenden Sprünge analog.

Unter bestimmten Umständen kann auch ein auf dem Substrat befindliches Atom oder Molekül zur STM-Spitze transferiert und an anderer Stelle wieder auf die Oberfläche zurückgebracht, d. h. *vertikal manipuliert* werden (z. B. Xe zwischen Spitze und Ni(110)-Probe [128]). Insbesondere CO-Moleküle können zuverlässig transferiert werden und erlauben damit eine wohl definierte chemische Änderung des Spitzen-Apex und damit Verbesserung der lateralen Auflösung [126, 129, 130].

Durch gezielte Strompulse ist es sogar möglich, mit dem STM wie mit einem Skalpell Atome oder Atomgruppen von Molekülen abzuspalten [131] und umgekehrt wie mit einem Schweißgerät wieder zusammenzufügen. Durch Kombination der verschiedenen Manipulationstechniken ist es auf diese Weise sogar gelungen, eine komplette chemische Reaktion an einzelnen Jodbenzol-Molekülen nachzuvollziehen [24].

Es ist nicht nur möglich, kleine Moleküle wie CO, sondern auch sehr viel größere, organische Moleküle gezielt zu verschieben [132]. Darüber hinaus ist kürzlich, wie bei einem makroskopischen Schalter, das gezielte „Umschalten“, d. h. Gestaltänderung ohne chemische Reaktionen (engl. *conformational change*) gelungen [133].

2.3 Einsatz des STMs bei höheren Temperaturen

Was unter „höheren Temperaturen“ zu verstehen sei, hängt von der Stabilität des untersuchten Materials ab. Für die meisten Metalle und Halbleiter sind es Temperaturen oberhalb Raumtemperatur, für Silber ist es schon Raumtemperatur selbst, da dessen Oberflächen auch dann bereits recht mobil sind.

So wurde von verschiedenen Gruppen für Silberoberflächen eine Beeinflussung durch die STM-Spitze – selbst unter typischen, milden Tunnelbedingungen mit großen Tunnelwiderständen im Gigaohm-Bereich – festgestellt (Ag(110) [29], Ag(111) [31]) und bei Temperaturen von 50 K zur Manipulation entlang/diagonal zu den dichtgepackten Atomreihen verwendet [29, 74]. Verglichen mit gezielten Tieftemperatur-Manipulationsexperimenten mit niedrigen Tunnelwiderständen von einigen Kiloohm und damit deutlich geringeren Abständen zwischen Spitze und Probe sind für Ag(110) also keinesfalls besonders starke Kräfte zur Beeinflussung der Probe nötig.

Bei Untersuchungen zur Oberflächendynamik muss eine Beeinflussung durch die STM-Spitze sorgfältig ausgeschlossen werden, auch wenn sie auf den ersten Blick nicht augenscheinlich ist [30]. Gelingt dies, so kann man aus der Wanderung von Stufenkanten (z. B. an einer sauerstoffbedeckten Ag(110)-Oberfläche [134]), aus der Kinkdiffusion (Au(110), Pb(111) [25]) oder der Diffusion einzelner Moleküle, Atome und adsorbierter Dimere (Si/Si(001) [135]; Pt/Pt(110), Pt-H/Pt(110) [27]) Bindungsenergien und Diffusionskonstanten gewinnen.

Beim Wandern der Stufenkanten von Ag(110) bei Raumtemperatur lösen sich Atome ab und diffundieren auf der unterliegenden Terrasse.

Für die Diffusion von Stufenkanten sind auch Defekte und Verunreinigungen bedeutsam, da sie als „Pinning Sites“ wirken können. In deren Nähe ist die sonstige thermodynamische Verteilung der Stufen bzw. Kinks gestört. Untersuchungen dazu wurden beispielsweise an Ag(110) [136] und Au(110) [25] durchgeführt. Für die vorliegende Arbeit sind als Defekte vor allem Schraubenversetzungen [54] wichtig. Auf sie wird in Kapitel 4 eingegangen.

Ein ähnlicher Mechanismus wie er für die fjordartigen Stufenkanten auf Au(110) noch kontrovers diskutiert wird, ist für die Stufenkanten von Ag(110) [29, 136] und anderen Oberflächen (Ag(111) [21, 137], Pb(111), Pb(110) [73], Cu(001) [33, 138], Cu(11 n) mit $n = 7$ [33] und 19 [33, 139]) etabliert. Durch schnelle Kinkdiffusion wird die Stufenkante in aufeinanderfolgenden Scan-Zeilen an verschiedenen Positionen abgebildet, was zu einem fransigen Aussehen führt [21, 25]. Jüngste STM-Untersuchungen im Vergleich mit Monte-Carlo-Simulationen (MC), die die scannende Spitze berücksichtigen [32, 34] zeigen jedoch, dass zumindest $[1\bar{1}0]$ -Stufenkanten auf der Zeitskala eines STM-Scans stabil sind und in Scans senkrecht zur Stufenkante erst durch den Einfluss der STM-Spitze aufräuen. Hierbei reicht es aus, dass 10 % bis 20 % der Stufenkantenatome um nur einen Gitterplatz mitbewegt werden. Vor der Stufenkante sammeln sie sich an und bilden größere, mäandernde Strukturen. Bei höheren Temperaturen und/oder gegen $[1\bar{1}0]$ fehlgeneigten Stufenkanten sind auch ohne STM genügend mobile Kinks vorhanden, die zur fransigen Abbildung beitragen [32, 34]. Die Frage, wie die relativ weit entfernte Spitze es schafft, die Bindungen zu den nächsten und übernächsten Nachbaratomen zu brechen, um ein Atom aus der Kante herauszuziehen, blieb bisher jedoch offen, auch wenn es Spekulationen über den zu Grunde liegenden Mechanismus gibt [74]. Sie wird in der vorliegenden Arbeit in Kapitel 4.3 untersucht und beantwortet. In MC-simulierten Scans, die parallel zu den dichtgepackten Reihen verlaufen [32, 34], zeigte sich, dass *einzelne* Atome der STM-Spitze folgen. Diese theoretische Vorhersage wird in der vorliegenden Arbeit in Kapitel 4.4 untersucht und bestätigt.