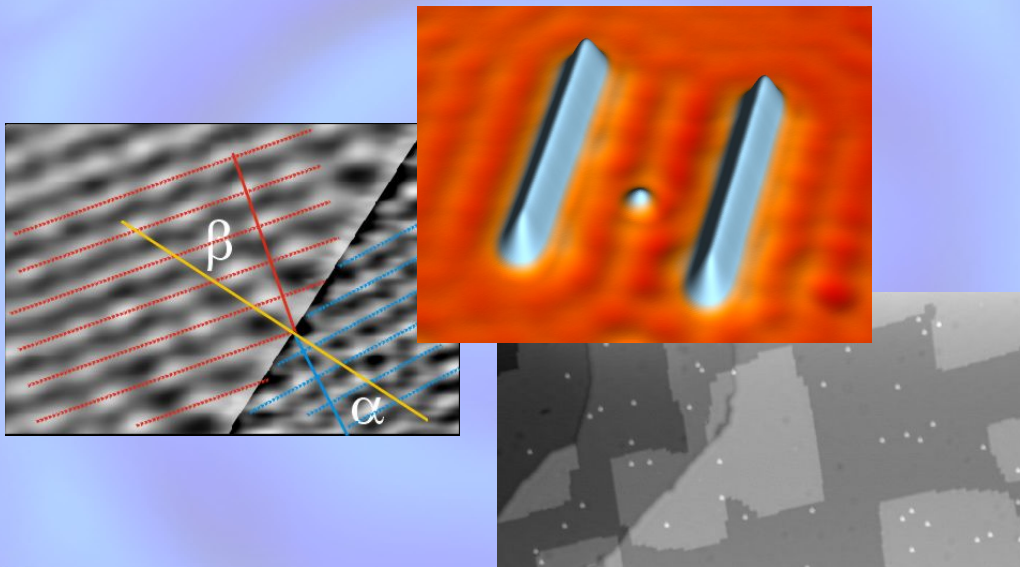


Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie an Adsorbaten auf Metall- und Isolatroroberflächen



im Fachbereich Physik
der Freien Universität Berlin
eingereichte Dissertation

Jascha Repp

Februar 2002

Abbildung 1: (auf der Titelseite) Hintergrund: Künstlich durch laterale Manipulation aufgebaute atomare Nanostruktur „Q“ aus einzelnen Cu-Adatomen auf Cu(111), die für die Fernsehsendung „Quarks & Co“ hergestellt wurde. Oben: Einzelnes Cu-Adatom in einer künstlichen Quantenbox für Oberflächenelektronen (siehe Kapitel 5). Links: Brechung von Elektronen im Interfacezustand des Systems NaCl/Cu(111) an einer NaCl-Stufenkante (siehe Kapitel 6). Unten: Einzelne Cu-Adatome auf NaCl(100) (siehe Kapitel 7).

Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie an Adsorbaten auf Metall- und Isolatoroberflächen

im Fachbereich Physik
der Freien Universität Berlin
eingereichte Dissertation

Jascha Repp

Februar 2002

Erstgutachter: Prof. Dr. K.-H. Rieder

Zweitgutachter: Prof. Dr. F. Forstmann

Datum der Disputation: 13.5.2002

Kurzfassung

In dieser Arbeit werden Untersuchungen an Adsorbaten mittels Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie auf Metall- und Isolatoroberflächen präsentiert.

Am System **Cu/Cu(111)** wurde erstmals eine oszillatorische, langreichweitige Wechselwirkung experimentell nachgewiesen, die durch ein Oberflächenzustandsband vermittelt wird. Einzelne Cu-Adatome haben eine kleine Diffusionsbarriere von (37 ± 5) meV und sind auf hcp-Gitterplätzen adsorbiert. In Übereinstimmung mit theoretischen Erwartungen oszilliert das Paarpotential zwischen zwei Adatomen mit der halben Fermiwellenlänge $\lambda_F/2$ und die Einhüllende fällt wie $1/d^2$ mit dem Abstand d ab. Die Potentialdifferenz zwischen dem ersten Potentialminimum und -maximum beträgt etwa 1 meV. Im Falle eines Potentialminimums/-maximums ist die lokale Zustandsdichte am Fermi-niveau zwischen den Adatomen reduziert/erhöht. Die Diffusion von Adatomen in künstlich erzeugten Nanostrukturen kann auf einzelne eindimensionale Kanäle eingeschränkt werden. In einem Dimer können sich die Kupferatome bei 8K sowohl auf fcc- als auch auf hcp-Gitterplätzen aufhalten, während in längeren Ketten ausschließlich eine Adsorption auf fcc-Gitterplätzen beobachtet werden konnte.

NaCl(100)/Cu(111) zeigt ein Interfacezustandsband mit einer gegenüber der reinen Cu(111)-Oberfläche zu höherer Energie verschobenen Dispersion. Es wird ein einfaches Modell aufgestellt, das ein grundlegendes Verständnis der beobachteten Dispersion schafft. Dieses Interfacezustandsband zeigt eine eindimensionale Bandaufspaltung, die sich in Rastertunnelmikroskopie-Bildern als stehende Wellen bemerkbar macht. Moiré-Muster, die durch das inkommensurable Wachstum zustande kommen, bewirken über eine Modulation des Potentials diese Bandaufspaltung. An Chlor-Fehlstellen findet man einen gebundenen Zustand. An NaCl-Inselkanten kann darüber hinaus Brechung von Elektronen im Grenzflächenzustandsband beobachtet werden.

Einzelne **Silber-, Kupfer- und Gold-Adatome auf NaCl(100)** werden mit dem Rastertunnelmikroskop als Erhebungen abgebildet. Der für diese Adatome gefundene Adsorptionsplatz auf einem Chlor-Ion falsifiziert alle diesbezüglichen bisherigen theoretischen Untersuchungen. Gold hat eine Diffusionsbarriere von (147 ± 15) meV auf NaCl(100). Atomare Manipulation einzelner Gold-Adatome durch einen Spannungspuls kann diese gezielt in einen veränderten, stabilen Zustand versetzen. Der Adsorptionsplatz ändert sich dabei nicht. Die Adatome können durch einen weiteren, geeigneten Spannungspuls in ihren ursprünglichen Zustand zurückversetzt werden.

Für den geplanten Aufbau eines kombinierten Tieftemperatur-Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskopes wurde eine **digitale Steuerung** entwickelt.

Abstract

In this thesis investigations of adsorbates on metal and insulator surfaces are presented using low temperature scanning tunneling microscopy and spectroscopy.

With the study of **Cu/Cu(111)** a long-ranged oscillatory interaction could be identified for the first time that is mediated by a surface state band. Single copper adatoms have a low diffusion barrier of (37 ± 5) meV and occupy only hcp adsorption sites. In agreement with theoretical predictions the pair potential oscillates with half the Fermi wavelength $\lambda_F/2$ and the envelope falls off as $1/d^2$ with distance d . The difference between the first potential minimum and maximum is about 1meV. In the case of a potential minimum/maximum the local density of states at the Fermi level directly between the adatoms is reduced/increased. The diffusion of single adatoms in artificial nanostructures can be forced into discrete diffusion channels. The copper adatoms within a dimer can occupy either fcc or hcp adsorption sites at a temperature of 8K. In long chains of adatoms adsorption could be observed on fcc sites only.

NaCl(100)/Cu(111) shows an interface state band. The dispersion is shifted towards higher energy compared to the surface state band of the clean Cu(111) surface. A simple model is proposed that gives a qualitative understanding of the observed features. The interface state band shows a one dimensional band gap that appears in the images as standing waves. Moiré patterns arise from the incommensurate growth. These patterns cause a modulation of the potential and thereby split up the interface state band. At chlorine vacancies a bound state can be found. At NaCl island edges the refraction of electrons in the interface state band can be observed.

Single **silver, copper and gold adatoms on NaCl(100)** appear as protrusions in the scanning tunneling microscopy images. For these adatoms the adsorption site is found to be on top of the chlorine ions. This falsifies all previous theoretical studies in this regard. Gold adatoms have a diffusion barrier of (147 ± 15) meV on NaCl(100). Atomic manipulation can be performed applying a voltage pulse that switches single gold adatoms into a different stable state. This manipulation does not change the adsorption site. The adatoms can be switched back to the primary state by an additional suitable voltage pulse.

A **digital control unit** was designed, which will be used in a future combined low temperature scanning tunneling and atomic force microscope.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	5
Abstract	7
1 Einleitung	11
2 Grundlagen	13
2.1 Das Rastertunnelmikroskop	13
2.2 Zur Theorie der Rastertunnelmikroskopie	14
2.3 Spektroskopie mit dem Rastertunnelmikroskop	16
2.4 Oberflächenzustände der Elektronen im NFE-Modell	18
3 Experimentelles	25
3.1 Die verwendete Meßapparatur	25
3.2 Eigenschaften der verwendeten Materialien	26
3.3 Probenpräparation	27
4 Entwicklung einer digitalen DFM-Steuerung	29
4.1 Der prinzipielle Aufbau	30
4.2 Realisierung	31
4.3 Testmessungen	33
5 Substratvermittelte langreichweitige Wechselwirkung	35
5.1 Diffusion einzelner Cu-Adatome auf Cu(111)	36
5.2 Bestimmung des Paarpotentials zwischen Cu-Adatomen	43
5.3 Lokale Zustandsdichte für unterschiedliche Adatomabstände	48
5.4 Zur Theorie dieser Wechselwirkung	53
5.5 Kinetische Monte-Carlo-Simulationen	56
5.6 Das reine Paarpotential	59
5.7 Die Wechselwirkung zwischen Monomeren und Adatom-Ketten	59
5.8 Platzbestimmung von Cu-Monomeren und -Dimeren	65
5.9 Diffusion in künstlichen Nanostrukturen	70
6 Grenzflächenzustände von NaCl(100) auf Cu(111)	71
6.1 Wachstum von NaCl(100) auf Cu(111)	71
6.2 I(z)-Spektroskopie	77
6.3 Elektronische Grenzflächenzustände	79
6.4 Zur Theorie des Grenzflächenzustandsbandes	83
6.5 Aufspaltung des Grenzflächenzustandsbandes	89

6.6	Brechung an NaCl-Stufenkanten	94
6.7	Cl-Fehlstellen und gebundene Zustände	95
7	Einzelne Metallatome auf NaCl(100)/Cu(111)	99
7.1	Abbildung von Gold-Monomeren und -Dimeren	99
7.2	Platzbestimmung einzelner Gold-Adatome	102
7.3	Diffusion von Au/NaCl(100)	103
7.4	Manipulation einzelner Gold-Adatome	105
7.5	Theoretisches Modell zur Manipulation	109
7.6	Desorption von Gold-Adatomen	112
7.7	Gezielte Erzeugung einzelner Cl-Fehlstellen	112
7.8	Messungen an einzelnen Ag- und Cu-Adatomen	114
7.9	Weiterführende Messungen	123
8	Zusammenfassung	125
9	Ausblick	129
	Curriculum Vitae	139
	Veröffentlichungen	141
	Danksagung	143

Kapitel 1

Einleitung

Die Adsorption an Oberflächen aus der Gasphase ist sowohl für die Grundlagenforschung als auch für Anwendungen, wie z. B. für Katalyse, Korrosion, Mikroelektronik und nicht zuletzt auch für die hochaktuelle, sogenannte „Nanotechnologie“, von großer Relevanz. Um die grundlegenden Mechanismen zu verstehen, ist es oft unerlässlich, die Phänomene auf atomarer Skala zu studieren. Der Schlüssel zum Verständnis der Wechselwirkung zwischen Adsorbaten und einer Oberfläche ist die elektronische Struktur. Daher gab die Realisierung des Rastertunnelmikroskopes durch Binnig und Rohrer der Oberflächenphysik ein Werkzeug an die Hand, das im besonderen Maße zur Schaffung eines solchen mikroskopischen Verständnisses geeignet ist.

Die atomare Ortsauflösung im Realraum macht die Rastertunnelmikroskopie zu einer sehr leistungsfähigen Methode. Wenn sie aber bei einer tiefen Temperatur im Bereich um 10K betrieben wird, so bieten sich noch weit faszinierendere Möglichkeiten: Die Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskopie konnte erfolgreich benutzt werden, um ortsaufgelöste elektronische und vibronische Spektroskopie an einzelnen Molekülen durchzuführen [Fee94, SRH97], um Adsorbate gezielt auf Oberflächen zu positionieren [ES90, ELR91, CLE93a, MR97], zu rotieren [SRH98a] und zu dissoziieren [DWA92, MAL96]. Es konnte mit dem Rastertunnelmikroskop sogar eine komplette chemische Reaktion Schritt für Schritt an einzelnen Molekülen durchgeführt und gleichzeitig studiert werden [HBMR00].

Bei der Adsorption auf Oberflächen können zwischen den Adsorbaten neben den direkten Wechselwirkungen auch solche auftreten, die indirekt, d. h. substratvermittelt, sind. Solche substratvermittelten Wechselwirkungen sind von großem grundlegenden Interesse in der Oberflächenphysik, und deren Untersuchung begann bereits vor 35 Jahren mit theoretischen Arbeiten von Grimley [Gri67], Einstein und Schrieffer [ES73, Ein78] und experimentellen Arbeiten von Tsong [Tso73, Tso88], Watanabe und Ehrlich [WE89]. Der spezielle Fall einer von einem zweidimensionalen Elektronengas vermittelten, besonders langreichweitigen, oszillatorischen Wechselwirkung wurde 1978 von Lau und Kohn erstmals theoretisch untersucht [LK78]. Trotz dieses seit langer Zeit bestehenden Interesses war es bisher nicht gelungen, diese Wechselwirkung experimentell nachzuweisen. Die geringe Amplitude des Paarpotentials bedingt, daß die diesbezüglichen Messungen nur bei tiefen Temperaturen an einem System mit einer sehr kleinen Diffusionsbarriere durchgeführt werden können.

In Kapitel 5 dieser Arbeit wird die durch das zum Teil besetzte Oberflächenzustandsband der Cu(111)-Oberfläche vermittelte Wechselwirkung zwischen einzelnen Cu-Adatomen quantitativ bestimmt und ausführlich diskutiert. Sie beeinflusst die Homoepitaxie von Cu/Cu(111) bei tiefen Temperaturen und ermöglicht es, die Diffusion einzelner Adatome in künstlich mit dem Rastertunnelmikroskop erzeugten Nanostrukturen in feste Kanäle zu zwingen.

Da die elektronische Struktur einer Oberfläche ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften

maßgeblich bestimmt, ist es oftmals gerade erst die Kombination von Leitern und Isolatoren, die ein System bzgl. Katalyse, Mikroelektronik und Nanotechnologie interessant macht. Es ist ein erklärtes Ziel der Nanotechnologie, elektronisch leitende Strukturen auf atomarer Skala aufzubauen und zu untersuchen. Für die Untersuchung der Leitfähigkeit solcher funktionaler Elemente ist eine isolierende Unterlage und die Kenntnis über deren elektronische Eigenschaften eine Notwendigkeit.

Um an Isolatorfilmen Rastertunnelmikroskopie betreiben zu können, müssen die Filme weitgehend defektfrei und lagenweise aufwachsen. Es ist bekannt, daß NaCl mit sehr wenigen Defekten gewachsen werden kann. Darüber hinaus wurde in früheren Arbeiten gezeigt [Rep99, RFMR01], daß insbesondere auf vicinalen Cu-Oberflächen ein perfektes Lagenwachstum von NaCl vorliegt. Bei dem in dieser Arbeit gewählten System NaCl/Cu(111) zeigt sich, daß das Oberflächenzustandsband der Cu(111)-Oberfläche zu einem Grenzflächenzustandsband der NaCl/Cu(111)-Grenzfläche wird. Welchen Einfluß die Adsorption eines NaCl-Filmes auf die Dispersion des Bandes hat, wird in Kapitel 6 im Detail diskutiert. An diesem System lassen sich grundlegende Konzepte der Festkörperphysik studieren. So führt eine Moiré-Struktur zu einer Bandlücke des Zustandsbandes. Ferner kann die Brechung von Elektronenwellen an Stufenkanten beobachtet werden, und es wird gezeigt, daß an Cl-Fehlstellen im NaCl-Film ein gebundener Zustand vorhanden ist.

In Kapitel 7 wird die Adsorption einzelner Metallatome auf NaCl(100) auf atomarer Skala experimentell untersucht. Dabei werden Messungen zur Abbildung, zum Adsorptionsplatz, zur Diffusion und schließlich zur Manipulation dieser einzelnen Adatome vorgestellt und diskutiert.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Das Rastertunnelmikroskop

Die Rastertunnelmikroskopie geht auf Binnig und Rohrer zurück [BRGW82b], die 1981 das erste funktionstüchtige Rastertunnelmikroskop [BRGW82a] bauten, mit dem es 1982 gelang, Bilder mit atomarer Auflösung aufzunehmen [BRGW83].

Eine detaillierte Einführung in die Rastertunnelmikroskopie findet man in dem Buch „Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy“ von R. Wiesendanger [Wie94]. Hier soll nur ein kurzer Überblick über die Funktionsweise eines Rastertunnelmikroskopes, nachfolgend STM (Scanning Tunneling Microscope) genannt, gegeben werden.

Bei der Rastertunnelmikroskopie nutzt man den quantenmechanischen Tunneleffekt, um zu mikroskopieren: Eine Metallspitze wird einige Ångström über der Oberfläche einer leitenden Probe positioniert, wobei eine Spannung im Bereich weniger mV bis zu einigen Volt zwischen Probe und Spitze anliegt.

Die Potentialbarriere zwischen Spitze und Probe ist dabei größer als die Energie der Elektronen. Durch den quantenmechanischen Tunneleffekt fließt trotzdem ein Strom von typischerweise wenigen pA bis zu einigen nA, der exponentiell mit dem Abstand Spitze-Probe abklingt. Die Oberfläche wird abgerastert, während die Spitze dabei senkrecht zur Oberfläche so bewegt wird, daß der Strom konstant bleibt. Dabei erhält man ein Abbild der Probenoberfläche, in dem die Position senkrecht zur Oberfläche, im folgenden z-Position genannt, als Funktion der lateralen Position auf der Probe aufgezeichnet wird.

Der oben beschriebene scan-Modus, der sich für die meisten Anwendungen durchgesetzt hat, nennt sich constant-current-mode, da der Strom stets konstant gehalten wird. Erwähnenswert ist jedoch auch der constant-height-mode. Hier wird ebenfalls die Spitze zunächst angenähert, bis ein bestimmter Strom fließt, dann wird die Spitze jedoch in konstanter Höhe über die Probe bewegt. Der Strom wird dabei gemessen und dargestellt. Dadurch, daß die z-Position nicht geregelt wird, kann man wesentlich schneller scannen als im constant-current-mode, allerdings darf die Korrugation, d. h. die Höhenunterschiede der Oberfläche, einen bestimmten Wert nicht überschreiten, da sonst die Spitze die Probe berühren kann oder der Strom unter die Meßbarkeitsschwelle fällt.

Der constant-current-mode hingegen bietet den Vorteil, daß die Bildinformation aus Höhendifferenzen besteht, die eingeeicht werden und direkte Informationen über die Topographie der Probe liefern können.

Da mit dem STM sehr hochauflösend gemessen werden kann, sind die Anforderungen an die Apparatur enorm. Für die Positionierung der Spitze, die auf subatomarer Längenskala exakt sein muß, eignen sich piezo-elektrische Kristalle [Kit86]. Die Längenveränderung bei den verwendeten piezo-elektrischen Elementen, nachfolgend kurz Piezos genannt, ist in der Größenordnung von

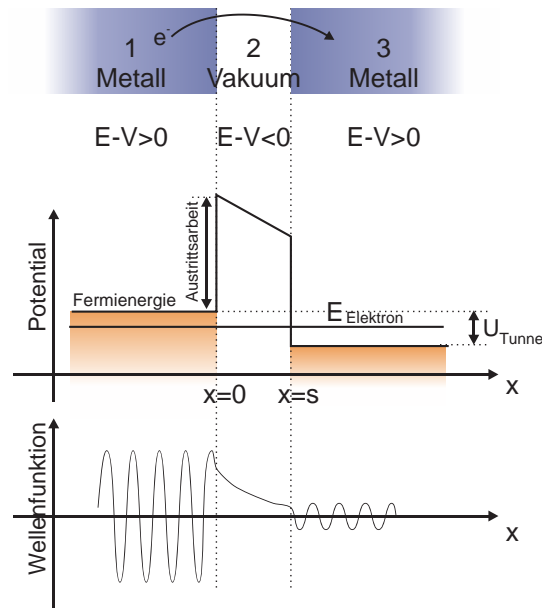


Abbildung 2.1: Potential und Wellenfunktion in vereinfachter, eindimensionaler Betrachtung. Im Metall wird das Elektron als freies Elektron betrachtet, dessen kinetische Energie E kleiner ist als die Austrittsarbeit Φ , so daß im Vakuum das Potential V größer ist als die Energie E . (Die Wellenfunktion hat auch einen komplexen Anteil, der hier vereinfachend nicht dargestellt wurde.)

$10\text{\AA}/\text{V}$, und sie können Spannungen bis zu einigen 100V in Bewegung umsetzen. Dies entspricht dann einem Scan-Bereich von ca. $1\mu\text{m}$. Die Auflösung ist dabei nicht durch die Piezos, sondern durch mechanische und elektronische Störungen limitiert. Die x -, y - und z -Ablenkung kann durch drei getrennte Piezos geschehen, wird aber häufig durch ein einziges röhrenförmiges Element realisiert, das den Vorteil einer kompakteren Bauform und damit einer höheren Resonanzfrequenz hat.

Auf solcher Längenskala ist vor allem auch der vibrations- und erschütterungsarme Betrieb des STM [OKW⁺87] wichtig. Bei den äußeren Störungen und Erschütterungen unterscheidet man zwei Bereiche. Zum einen hat man Gebäudeschwingungen im Bereich 1-100Hz. Diese sind in unteren Geschossen geringer als in oberen; man arbeitet mit einem STM daher oft im Keller. Die Entkopplung des STM gegenüber diesen Wellen geschieht z. B. durch ein Federsystem und eine Wirbelstrombremse. Zusätzlich wird die gesamte Meßapparatur oft auf pneumatische Schwingungsisolatoren gestellt. Zum anderen hat man höherfrequente Wellen vor allem im akustischen Bereich. Diese Wellen lassen sich in einem Ultrahochvakuum-STM wirksam durch Viton in allen das STM haltenden Teilen abblocken. Die Dämpfung hängt quadratisch vom Verhältnis der Anregungsfrequenz zur Eigenfrequenz des Systems ab. Daher ist eine hohe Eigenfrequenz des STM-Scanners wünschenswert. Diese liegt typischerweise oberhalb von 1kHz.

2.2 Zur Theorie der Rastertunnelmikroskopie

Obwohl man beim STM, im Gegensatz zu den Beugungsmethoden, so etwas wie ein direktes Abbild der Oberfläche bekommt, erweist sich die quantitative als auch die qualitative Interpretation der Bilder oft als schwierig. Dazu muß die Abhängigkeit des Tunnelstromes von experimentellen Parametern, wie der angelegten Spannung, und von der detaillierten elektronischen Struktur der Oberfläche gut verstanden werden.

Man betrachtet dazu zunächst die Tunnelwahrscheinlichkeit für ein einzelnes Elektron. Der statio-

näre Fall des eindimensionalen Tunnelns kann exakt berechnet werden [Kan67] und ist in Abbildung 2.1 vereinfacht dargestellt. Durch glattes Anschließen der Wellenfunktionen in allen Bereichen (wave-matching) erhält man für den Transmissionskoeffizienten

$$T = \frac{1}{1 + \frac{(k^2 + \kappa^2)^2 \sinh^2(\kappa s)}{4k^2 \kappa^2}} \text{ mit } \kappa = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}, \quad (2.1)$$

wobei V_0 das konstante Potential im Vakuum, s die Breite der Barriere und k , m und E die Wellenzahl, Masse und Energie des Elektrons sind. Für eine große Barriere ($\kappa s \gg 1$) erhält man näherungsweise

$$T \approx \frac{16k^2 \kappa^2}{(k^2 + \kappa^2)^2} e^{-2\kappa s} \text{ mit } \kappa = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}. \quad (2.2)$$

Diese Näherung zeigt recht einfach die für das STM wichtige exponentielle Abhängigkeit des Stromes vom Abstand, eignet sich jedoch nicht für dreidimensionale Betrachtungen.

Bardeen [Bar61] hat bereits 1961, also lange vor der Erfindung des STM, eine Gleichung zur Bestimmung der Tunnelwahrscheinlichkeit errechnet, die dimensionsunabhängig ist. Dabei betrachtete er die Zustände der Probe und der Spitze zunächst als unabhängig voneinander. Ähnlich wie bei Fermis goldener Regel berechnete er die Übergangswahrscheinlichkeit von Ψ_μ (Wellenfunktion auf der einen Seite der Barriere) nach Φ_ν (Wellenfunktion auf der anderen Seite), die durch eine Störung des Potentials (hier die Annäherung der Spitze an die Probe) hervorgerufen wird. Er erhielt

$$M_{\mu\nu} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{\text{Trennfläche}} \left(\Psi_\mu^* \vec{\nabla} \Phi_\nu - \Phi_\nu \vec{\nabla} \Psi_\mu^* \right) \vec{n} df. \quad (2.3)$$

Die Integration soll über eine beliebige Fläche erfolgen, die die Spitze und Probe voneinander trennt. \vec{n} ist dabei der Normalenvektor auf diese Fläche in Richtung des Übergangs. Die Transmissionsrate von einem bestimmten Zustand μ zu einem bestimmten Zustand ν beträgt damit $|M_{\mu\nu}|^2$. Tersoff und Hamann entwickelten hierauf aufbauend eine Theorie [TH83, TH85] zur Berechnung des Tunnelstromes bei der Rastertunnelmikroskopie und damit auch zum Verständnis der Bilder. Um aus dem Transmissionskoeffizienten $|M_{\mu\nu}|^2$ den Gesamttunnelstrom zu berechnen, muß man

- mit der mittleren Besetzung f des einen Zustandes und der Wahrscheinlichkeit $(1 - f)$, daß der andere Zustand unbesetzt ist, multiplizieren (da nur von einem besetzten zu einem unbesetzten Zustand getunnelt werden kann) und
- $|M_{\mu\nu}|^2$ über alle Zustände auf beiden Seiten der Barriere summieren, die die gleiche Energie haben (Energieerhaltung beim sogenannten elastischen Tunneln) und dabei
- die gegenläufige Transmissionsrate abziehen, da sie den Tunnelstrom teilweise aufhebt.

Man erhält aus diesen Überlegungen die Gleichung

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu, \nu} \{ f(E_\mu) [1 - f(E_\nu + eU)] - f(E_\nu + eU) [1 - f(E_\mu)] \} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - (E_\nu + eU)), \quad (2.4)$$

wobei $f(E)$ die Fermiverteilung und U die angelegte Tunnelspannung ist. Macht man nun die Näherung, daß die Fermiverteilung eine Stufenfunktion ist (für tiefe Temperaturen) und daß die Tunnelspannung klein ist und damit nur die um die Fermienergie liegenden Zustände relevant sind, so vereinfacht sich obige Gleichung zu

$$I = \frac{2\pi e^2 U}{\hbar} \sum_{\mu, \nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_F) \delta(E_\nu - E_F). \quad (2.5)$$

Tersoff und Hamann setzten nun für die Elektronen in der Probe Wellenfunktionen an, die sich parallel zur Oberfläche frei ausbreiten können und senkrecht zur Oberfläche exponentiell abfallen.

$$\Phi_\nu = \Omega_s^{-1/2} \sum_{\vec{G}} a_{\vec{G}} \cdot \exp\left(-\sqrt{\kappa^2 + |\vec{k}_\parallel + \vec{G}|^2} r_\perp\right) \cdot \exp\left(i\left(\vec{k}_\parallel + \vec{G}\right) \cdot \vec{r}_\parallel\right) \quad (2.6)$$

mit $\kappa = \frac{\sqrt{2m\Phi}}{\hbar}$ als Abklinglänge aufgrund der Austrittsarbeit Φ , Ω_s als Probenvolumen und \vec{G} als reziproker Gittervektor. Für die Spitze nahmen sie an, daß die Wellenfunktion dort auf der der Probe zugewandten Seite kugelsymmetrisch mit dem Radius R und damit s -artig sei. Dabei sei d der minimale Abstand zwischen Spitze und Probe und das Zentrum der Krümmung in \vec{r}_0 :

$$\Psi_\mu = \Omega_t^{-1/2} c_t \frac{\kappa R e^{\kappa R}}{\kappa |\vec{r} - \vec{r}_0|} \cdot \exp(-\kappa |\vec{r} - \vec{r}_0|), \quad (2.7)$$

wobei κ wie oben definiert ist (die Austrittsarbeit soll für Spitze und Probe gleich sein) und c_t ein Normierungsfaktor mit $c_t \approx 1$ ist. Mit diesen Wellenfunktionen läßt sich nun nach Gleichung 2.3

$$M_{\mu\nu} = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \Omega_t^{-1/2} R e^{\kappa R} \sum_{\nu} |\Phi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F) \quad (2.8)$$

ausrechnen. Setzt man dieses Ergebnis in Gleichung 2.5 ein, so erhält man

$$I = \frac{32\pi^3 e^2 U \Phi^2 R^2 e^{2\kappa R}}{\hbar \kappa^4} D_t(E_F) \cdot \sum_{\nu} |\Phi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F), \quad (2.9)$$

wobei $D_t(E_F)$ die Zustandsdichte der Spitze pro Volumen ist. Nun kann man die Summe schreiben als lokale Zustandsdichte der Probe an der Fermienergie am Ort der Spitze, was häufig als LDOS (Local Density Of States) bezeichnet wird:

$$\rho(\vec{r}_0, E_F) = \sum_{\nu} |\Phi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F). \quad (2.10)$$

Das STM mißt also in dieser Näherung die Kontur konstanter LDOS der Probe.

2.3 Spektroskopie mit dem Rastertunnelmikroskop

Eine sehr häufig in dieser Arbeit verwendete Technik ist die Rastertunnelspektroskopie, nachfolgend auch STS (Scanning Tunneling Spectroscopy) genannt. Bei dieser Technik steht nicht die eigentliche Abbildung im Vordergrund, sondern die lokale Untersuchung der elektronischen Eigenschaften [Fee94]. So ist es in vielen Fällen wünschenswert, nicht nur die lokale Zustandsdichte direkt am Fermienergielevel, sondern auch um ein anderes, beliebiges Energieniveau zu studieren.

Die Zustandsdichte an einem vorgegebenen Energieniveau kann mit einem sogenannten Lock-In-Verstärker aus dem Tunnelstrom näherungsweise ermittelt werden. Dazu wird zu der vorgegebenen Tunnelspannung ein kleines Wechsellspannungssignal addiert. Diese Modulation der Tunnelspannung bewirkt einen mit der gleichen Frequenz modulierten Tunnelstrom. Der Lock-In-Verstärker wirkt als Bandpaßfilter und mißt die Amplitude der Tunnelstrommodulation bei dieser Frequenz. Das so gewonnene Signal bezeichnet man als dI/dV -Signal, da es für kleine Modulationsspannungen näherungsweise zur Ableitung des Stromsignals nach der Spannung proportional ist. (Es wird die Bezeichnung dI/dV verwendet, die aus dem amerikanischen Sprachgebrauch kommt, in dem die Spannung mit dem Buchstaben V bezeichnet wird. Trotzdem soll aber die Spannung in dieser Arbeit weiter mit U bezeichnet werden.)

Diese Proportionalität läßt sich verstehen, wenn man den Strom in Abhängigkeit von der Tunnelspannung nach Taylor entwickelt und die modulierte Tunnelspannung $U(t) = U_0 + U_{mod} \cdot \cos(\omega t)$ einsetzt:

$$I(U_0 + U_{mod} \cdot \cos(\omega t)) = I_0 + \underbrace{\frac{dI(U_0)}{dU} \cdot U_{mod}}_{\text{Lock-In-Signal}} \cdot \cos(\omega t) + \frac{d^2 I(U_0)}{dU^2} \cdot U_{mod}^2 \cdot \underbrace{\cos^2(\omega t)}_{\frac{1}{2}(1+\cos(2\omega t))} + \dots \quad (2.11)$$

Der Term, der von der zweiten Ableitung $d^2 I/dU^2$ abhängt, ist wichtig für sogenanntes inelastisches Tunneln, d. h. für Prozesse, bei denen die Elektronen einen Teil ihrer Energie während des Tunnelns abgeben. Er oszilliert jedoch mit der doppelten Frequenz und trägt in dem hier behandelten Spektroskopie-Modus nicht zum Lock-In-Signal mit bei. Damit das dI/dV -Signal näherungsweise die Zustandsdichte um die Energie U_0 widerspiegelt, sollten idealerweise folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

- Die Zustandsdichte der Spitze muß im Bereich zwischen Fermi-niveau und angelegter Spannung konstant sein.
- Die Übergangswahrscheinlichkeiten für die unterschiedlichen Zustände müssen sich für jedes Energieintervall zu einer mittleren Übergangswahrscheinlichkeit $M(E, U) = \langle |M_{\mu\nu}|^2 \rangle$ pro Zustand auf beiden Seiten der Barriere aufaddieren. So können z. B. s-artige Zustände stärker zum Tunnelstrom beitragen als d-artige, wenn aber für jedes Energieintervall der jeweilige Anteil zum Gesamtstrom gleichbleibt, dann gibt es eine solche mittlere Übergangswahrscheinlichkeit $M(E, U)$.
- Diese mittlere Übergangswahrscheinlichkeit $M(E, U)$ muß darüber hinaus unabhängig von der Energie und von der energetischen Verschiebung der Zustände gegeneinander durch das Anlegen der Tunnelspannung sein.
- Die Fermiverteilung muß eine Stufenfunktion sein.

Wenn die zweite Bedingung und die letztgenannte Bedingung näherungsweise erfüllt sind, kann man in Gleichung 2.4 die Summe durch ein Integral ersetzen

$$I = \frac{2\pi e^2}{\hbar} \int_{E_F}^{E_F+eU} D_s(E) D_t(E - eU) M(E, U) dE, \quad (2.12)$$

wobei hier $D_t(E)$ und $D_s(E)$ die Zustandsdichten in der Spitze bzw. Probe sind. Die Ableitung ist damit

$$\begin{aligned} \frac{dI(U_0)}{dU} &= \frac{2\pi e^2}{\hbar} D_s(E_F + eU_0) D_t(E_F) M(E_F + eU_0, U_0) + \\ &+ \frac{2\pi e^2}{\hbar} \int_{E_F}^{E_F+eU_0} D_s(E') \frac{dD_t}{dE} \Big|_{E=E'-eU_0} M(E', U) dE' + \\ &+ \frac{2\pi e^2}{\hbar} \int_{E_F}^{E_F+eU_0} D_s(E') D_t(E' - eU_0) \frac{dM}{dU} \Big|_{U=U_0} dE' \end{aligned} \quad (2.13)$$

Verwenden wir nun die Annahme, daß $D_t(E)$ und $M(E, U)$ über den betrachteten Energiebereich konstant sind, so verschwinden die Integrale und wir erhalten mit

$$\frac{dI(U_0)}{dU} = \frac{2\pi e^2}{\hbar} D_s(E_F + eU_0) D_t(E_F) M \quad (2.14)$$

die Proportionalität $dI/dU \sim D_s(E_F + eU_0)$. Wie bereits erwähnt, ist die letztgenannte der obigen Voraussetzungen bei den Temperaturen der gezeigten Experimente stets sehr gut erfüllt.

Die Zustandsdichte der Spitze hingegen ist nicht immer konstant. Um dies im Experiment jeweils zu prüfen, wurden bei den spektroskopischen Messungen stets Vergleichsmessungen durchgeführt, wie z. B. die Aufnahme eines dI/dV -Spektrums über einer sauberen Metall-Oberfläche. Nur wenn diese Vergleichsmessungen der Erwartung entsprachen, wurde die eigentliche Messung, die mit derselben Spitze aufgezeichnet wurde, verwendet. Des Weiteren wurden stets mehrere gleiche Messungen durchgeführt, wobei zwischendurch die Spitze durch eine gezielte Berührung mit einer sauberen metallischen Probenoberfläche verändert wurde. Durch Vergleich der unterschiedlichen Messungen kann so abgeschätzt werden, bei welcher Messung die Bedingung am besten erfüllt war.

Die mittlere Übergangswahrscheinlichkeit $M(E, U)$ hängt zum einen von den Zuständen in der Tunnelspitze ab. Durch die oben beschriebenen Maßnahmen wird also auch untersucht, ob die Forderung an $M(E, U)$ zufriedenstellend erfüllt ist. Andererseits hängt $M(E, U)$ aber auch insofern von der angelegten Tunnelspannung ab, als daß die Barrierenhöhe, die durchtunnelt werden muß, mit der angelegten Tunnelspannung variiert. Dies ist im Experiment unvermeidbar. Allerdings ist diese Abhängigkeit nicht besonders groß, solange die angelegte Gleichspannung V_0 klein gegen die Austrittsarbeit ist.

Ein dI/dV -Signal kann im Experiment sowohl an einem bestimmten Ort über der Probenoberfläche als Funktion der Probenspannung V_0 , als auch über einen ganzen Oberflächenbereich als dI/dV -Bild bei festem V_0 aufgezeichnet werden. Im letzteren Fall ist es wichtig, daß das Bild im constant-height-mode aufgezeichnet wird, da $M_{\mu\nu}$ sehr empfindlich vom Abstand abhängt. Nur dann läßt sich das dI/dV -Bild näherungsweise als Abbild der lokalen Zustandsdichte um die Energie V_0 betrachten.

2.4 Oberflächenzustände der Elektronen im NFE-Modell

In den Kapiteln 5 und 6 ist das Oberflächenzustandsband der Cu(111)-Oberfläche von zentraler Bedeutung. Die Zustände in einem solchen Band kommen durch den Symmetriebruch an der Oberfläche zustande und die Elektronen in einem solchen Band sind nur an der Oberfläche lokalisiert. Oberflächenzustände werden in Shockley- und Tamm-Zustände unterschieden, wobei es sich bei dem hier wichtigen Cu(111)-Oberflächenzustandsband um Shockley-Zustände handelt. Diese lassen sich am besten im Modell der fast freien Elektronen, kurz NFE-Modell (Nearly Free Electron), behandeln [Sho39, For70, Zan88].

Im NFE-Modell geht man zunächst von einem konstanten Potential innerhalb des Kristalls aus. Als Lösungen der Schrödingergleichung erhält man ebene Wellen mit dem Wellenvektor k . Die dazugehörige Energie ist $E = \hbar^2 k^2 / 2m$. Nimmt man nun ein (schwaches) periodisches Potential hinzu, so kommt es zur Aufspaltung am Rand der Brillouinzone. Diese soll für den eindimensionalen Fall berechnet werden, um damit zu den Oberflächenzuständen überzuleiten.

Als allgemeinen Ansatz für die Wellenfunktion könnte man eine Linearkombination aus allen möglichen Eigenlösungen der freien Elektronen nehmen. Diese Vielfalt wird erheblich eingeschränkt, wenn man das Bloch-Theorem aus der Festkörperphysik und die Störungstheorie aus der Quantenmechanik zu Hilfe nimmt:

Wenn das Potential, wie im Kristall, invariant gegenüber Translationen um einen Gittervektor ist, so ist auch der Hamiltonoperator H invariant gegenüber einer solchen Translation. Es soll der Translation der Operator T zugeordnet werden, wobei wegen der Invarianz H und T vertauschen. Es gilt daher für den Eigenwert E zur Eigenfunktion Ψ

$$H(T\Psi) = T(H\Psi) = T(E\Psi) = E(T\Psi). \quad (2.15)$$

Zur Energie E ist also auch $(T\Psi)$ Eigenfunktion. Ist jedoch Ψ nicht entartet, so dürfen sich die Eigenfunktionen höchstens um einen komplexen Faktor mit dem Betrag eins unterscheiden. Für einen Gittervektor \vec{R} gilt also

$$\Psi(\vec{r} + \vec{R}) = f(\vec{R})\Psi(\vec{r}) \quad (2.16)$$

mit $|f(\vec{R})| = 1$ und $f(\vec{R}_1 + \vec{R}_2) = f(\vec{R}_1)f(\vec{R}_2)$. Eine Eigenfunktion der Schrödingergleichung mit einem gitterperiodischen Potential hat daher die Form einer Bloch-Funktion

$$\Psi(\vec{r}) = u(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (2.17)$$

mit $u(\vec{r}) = u(\vec{r} + \vec{R})$.

Aus der ersten Ordnung Störungstheorie folgt außerdem, daß die Beimischung anderer Zustände zum ungestörten Zustand umgekehrt proportional zur Differenz der Energie des beigemischten Zustandes zu der des ungestörten Zustandes ist. Tritt eine Entartung der ungestörten Zustände auf, so muß als Ansatz eine Linearkombination der ungestörten Zustände gewählt werden.

Man wählt nun zunächst den Ansatz einer Linearkombination von zwei beliebigen Eigenfunktionen der freien Elektronen, d. h. von zwei Wellen mit den Wellenzahlen \vec{k} und $\vec{k} + \vec{G}$

$$\Psi(\vec{r}) = \alpha e^{i\vec{k}\vec{r}} + \beta e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}}. \quad (2.18)$$

Diese Funktion muß eine Bloch-Funktion sein:

$$T\Psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r} + \vec{R}) = \alpha e^{i\vec{k}\vec{r} + i\vec{k}\vec{R}} + \beta e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r} + i(\vec{k}+\vec{G})\vec{R}} \quad (2.19)$$

$$= e^{i\vec{k}\vec{R}} \left(\alpha e^{i\vec{k}\vec{r}} + \beta e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} e^{i\vec{G}\vec{R}} \right), \quad (2.20)$$

wobei \vec{R} ein Gittervektor ist. Nur für $e^{i\vec{G}\vec{R}} = 1$ ist die Lösung eine Bloch-Funktion. Dies ist genau dann der Fall, wenn \vec{G} ein reziproker Gittervektor ist. Dann aber ist $\vec{k} + \vec{G}$ im reduzierten \vec{k} -Raum derselbe Punkt in der Brillouinzone, allerdings in einem anderen Band. Es genügt also, als Ansatz eine Linearkombination von ebenen Wellen gleicher \vec{k} zu berücksichtigen. Zusätzlich zeigt die Störungstheorie, daß man für ein schwaches Potential nur Zustände ähnlicher Energie beimischen muß.

Für die eindimensionale Rechnung bedeutet das, daß man die Wellenfunktion als Linearkombination zweier Wellen mit den Wellenzahlen k und $k - \frac{2\pi}{a}$ wählen kann.

Es seien also Ψ_1 und Ψ_2 die ebenen Wellen mit der Wellenzahl k bzw. $k - \frac{2\pi}{a}$, d. h. die Wellenfunktionen von zwei Lösungen des völlig freien Elektrons. Die zugehörige Energie der freien Elektronen soll im folgenden $E_1 = k^2\hbar^2/2m$ bzw. $E_2 = (k - \frac{2\pi}{a})^2\hbar^2/2m$ genannt werden. Die gesuchte Wellenfunktion Ψ ist eine Linearkombination von Ψ_1 und Ψ_2

$$\Psi = \alpha\Psi_1 + \beta\Psi_2. \quad (2.21)$$

Man setzt dies in die eindimensionale Schrödingergleichung ein:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2} + V(z)\Psi - E\Psi = 0 \quad (2.22)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\alpha\frac{\partial^2\Psi_1}{\partial z^2} + \alpha V(z)\Psi_1 - \alpha E\Psi_1 - \frac{\hbar^2}{2m}\beta\frac{\partial^2\Psi_2}{\partial z^2} + \beta V(z)\Psi_2 - \beta E\Psi_2 = 0 \quad (2.23)$$

$$\alpha E_1\Psi_1 + \alpha V(z)\Psi_1 - \alpha E\Psi_1 + \beta E_2\Psi_2 + \beta V(z)\Psi_2 - \beta E\Psi_2 = 0. \quad (2.24)$$

Um nun zwei Bestimmungsgleichungen zu erhalten, multipliziert man mit Ψ_1^* bzw. Ψ_2^* und integriert über den gesamten Kristall und teilt durch sein Volumen. Da Ψ_1 orthogonal zu Ψ_2 ist, fallen

die Terme der Form $\int \Psi_1^* c \Psi_2 dz$ mit einer Konstanten c aus der Gleichung heraus, während Terme der Form $\frac{1}{Vol} \int \Psi_1^* c \Psi_1 dz$ wegen $\Psi_1^* \Psi_1 = 1$ gerade c ergeben. Man erhält schließlich:

$$\alpha E_1 + \alpha \frac{1}{Vol} \int \Psi_1^* V(z) \Psi_1 dz - \alpha E + \beta \frac{1}{Vol} \int \Psi_1^* V(z) \Psi_2 dz = 0 \quad (2.25)$$

$$\beta E_2 + \beta \frac{1}{Vol} \int \Psi_2^* V(z) \Psi_2 dz - \beta E + \alpha \frac{1}{Vol} \int \Psi_2^* V(z) \Psi_1 dz = 0. \quad (2.26)$$

Es gilt $\frac{1}{Vol} \int \Psi_1^* V(z) \Psi_1 dz = \frac{1}{Vol} \int V(z) dz$, was gerade das mittlere Potential ist. Dies setzt man als Energienullpunkt an, so daß dieser Term verschwindet.

Um $\frac{1}{Vol} \int \Psi_1^* V(z) \Psi_2 dz$ zu berechnen, setzt man $\Psi_1 = e^{ikz}$ und $\Psi_2 = e^{i(k - \frac{2\pi}{a})z}$ ein und erhält:

$$\frac{1}{Vol} \int \Psi_1^* V(z) \Psi_2 dz = \frac{1}{Vol} \int V(z) e^{-i\frac{2\pi}{a}z} dz. \quad (2.27)$$

Hier soll der Punkt $z=0$ so gewählt werden, daß er in einem Atomkern liegt. Dann liegt das Potential symmetrisch um $z=0$, und das obige Integral wird reell und ist eine Fourierkomponente des Potentials. Es soll im folgenden mit $V_{\frac{2\pi}{a}}$ abgekürzt werden. Die Gleichungen 2.25 und 2.26 vereinfachen sich zu

$$\alpha E_1 - \alpha E + \beta V_{\frac{2\pi}{a}} = 0 \quad (2.28)$$

$$\beta E_2 - \beta E + \alpha V_{\frac{2\pi}{a}} = 0 \quad (2.29)$$

bzw.

$$\begin{pmatrix} E_1 - E & V_{\frac{2\pi}{a}} \\ V_{\frac{2\pi}{a}} & E_2 - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = 0. \quad (2.30)$$

Eine nicht-triviale Lösung existiert genau dann, wenn die Determinante der Matrix verschwindet. Damit erhält man

$$(E_1 - E)(E_2 - E) - V_{\frac{2\pi}{a}}^2 \stackrel{!}{=} 0 \quad (2.31)$$

und

$$E = \frac{1}{2} \left(E_1 + E_2 \pm \sqrt{(E_1 + E_2)^2 - 4E_1 E_2 + 4V_{\frac{2\pi}{a}}^2} \right) \quad (2.32)$$

$$= \frac{1}{2} \left(E_1 + E_2 \pm \sqrt{(E_1 - E_2)^2 + 4V_{\frac{2\pi}{a}}^2} \right). \quad (2.33)$$

Setzt man $\alpha = 1$, da die Normierung zunächst keine Rolle spielt, so erhält man

$$\beta = \frac{V_{\frac{2\pi}{a}}}{E - E_2}. \quad (2.34)$$

β wird also immer größer, je näher man an den Rand der Brillouinzone kommt, da dort E und E_2 immer dichter beieinander liegen.

Direkt an der Bandlücke ist $E_1 = E_2$ und $E = E_2 \pm |V_{\frac{2\pi}{a}}|$. Dadurch wird $\beta = \pm V_{\frac{2\pi}{a}} / |V_{\frac{2\pi}{a}}| = \pm \text{sign}(V_{\frac{2\pi}{a}})$, wobei hier „+“ für den Zustand am oberen Rand der Bandlücke und „-“ für den Zustand am unteren Rand steht. Setzt man dies in den Ansatz ein, so erhält man:

	$V_{\frac{2\pi}{a}} > 0$	$V_{\frac{2\pi}{a}} < 0$
Zustand am oberen Rand	$\sim \cos(kz)$	$\sim \sin(kz)$
Zustand am unteren Rand	$\sim \sin(kz)$	$\sim \cos(kz)$

Nun soll die Oberfläche in die Überlegungen einbezogen werden. Dazu läßt man einen positiven Imaginärteil in k zu. Damit fällt die Wellenfunktion ins Innere des Kristalls ab (der Kristall befindet sich auf der negativen Seite der z -Achse). Außerhalb des Kristalls muß die Wellenfunktion an eine dort gültige Lösung der Schrödingergleichung anschließen, die ins Vakuum ebenfalls abfällt.

Es soll zunächst aber nur die Lösung im Kristall betrachtet werden. Gleichung 2.33 ist auch für komplexe k gültig. Man kann nun $E_1 = k^2 \hbar^2 / 2m$ und $E_2 = (k - \frac{2\pi}{a})^2 \hbar^2 / 2m$ einsetzen,

$$E = \frac{\hbar^2}{2 \cdot 2m} \left(k^2 + \left(k - \frac{2\pi}{a} \right)^2 \pm \sqrt{\left(k^2 - \left(k - \frac{2\pi}{a} \right)^2 \right)^2 + 4 \frac{4m^2}{\hbar^4} V_{\frac{2\pi}{a}}^2} \right) \quad (2.35)$$

und diese Gleichung als eine komplexe Funktion betrachten. Es gilt die Menge aller k herauszufinden, für die E reell ist. Man erhält im Eindimensionalen, daß zusätzlich zu den reellen k noch komplexe k mit dem Realteil am Brillouinzone-Rand, d. h. mit $k = \frac{\pi}{a} - iq$, in der Lösungsmenge sind. Setzt man dies in den Ansatz (Gleichung 2.21) ein

$$\Psi = \alpha e^{(i\pi/a+q)z} + \beta e^{(-i\pi/a+q)z}, \quad (2.36)$$

wobei α und β vom Betrag gleich sein müssen, so erhält man

$$\Psi = e^{qz} \cos\left(\frac{\pi}{a}z + \delta\right). \quad (2.37)$$

Hier soll nur der Fall eines positiven Vorzeichens von q diskutiert werden, da die Wellenfunktion in den Kristall abfallen soll. Dies setzt man in die Schrödingergleichung ein und erhält

$$\left(\left(\frac{\hbar^2}{2m} \left(-q^2 + \frac{\pi^2}{a^2} \right) + V(z) - E \right) \cos\left(\frac{\pi}{a}z + \delta\right) + \frac{\hbar^2}{2m} 2q \frac{\pi}{a} \sin\left(\frac{\pi}{a}z + \delta\right) \right) e^{qz} = 0 \quad (2.38)$$

bzw.

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \left(-q^2 + \frac{\pi^2}{a^2} - 2iq \frac{\pi}{a} \right) + V(z) - E \right) e^{i(\frac{\pi}{a}z + \delta)} + \\ & + \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \left(-q^2 + \frac{\pi^2}{a^2} + 2iq \frac{\pi}{a} \right) + V(z) - E \right) e^{-i(\frac{\pi}{a}z + \delta)} = 0. \end{aligned} \quad (2.39)$$

Analog wie bei Gleichung 2.24 multipliziert man nun die Gleichung mit $e^{\pm i(\frac{\pi}{a}z + \delta)}$ und mittelt über den Kristall. Man erhält

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(-q^2 + \frac{\pi^2}{a^2} - 2iq \frac{\pi}{a} \right) - E + V_{\frac{2\pi}{a}} e^{-i2\delta} = 0 \quad (2.40)$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(-q^2 + \frac{\pi^2}{a^2} + 2iq \frac{\pi}{a} \right) - E + V_{\frac{2\pi}{a}} e^{+i2\delta} = 0. \quad (2.41)$$

Durch Subtraktion und Addition der beiden Gleichungen erhält man

$$\frac{\hbar^2}{2m} \cdot 2iq \frac{\pi}{a} + \frac{1}{2} V_{\frac{2\pi}{a}} \underbrace{(e^{i2\delta} - e^{-i2\delta})}_{2i \sin(2\delta)} = 0 \quad (2.42)$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(-q^2 + \frac{\pi^2}{a^2} \right) - E + \frac{1}{2} V_{\frac{2\pi}{a}} \underbrace{(e^{i2\delta} + e^{-i2\delta})}_{2 \cos(2\delta)} = 0. \quad (2.43)$$

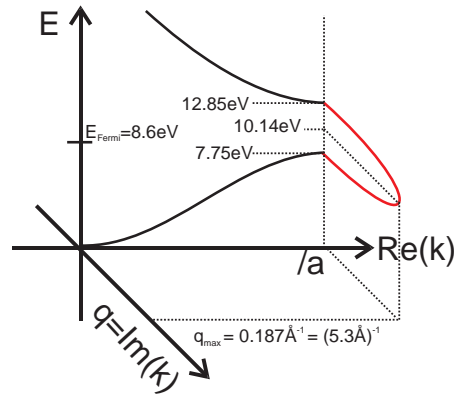


Abbildung 2.2: Bandstruktur unter Berücksichtigung komplexer Wellenzahlen k in der Bandlücke. Die eingetragenen Werte gelten für die Cu(111)-Oberfläche.

Gleichung 2.42 formt man um zu

$$\sin(2\delta) = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{2q\pi}{V_{\frac{2\pi}{a}}}, \quad (2.44)$$

Gleichung 2.43 zu

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(-q^2 + \frac{\pi^2}{a^2} \right) - E + V_{\frac{2\pi}{a}} \cos(2\delta) = 0 \quad (2.45)$$

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left(-q^2 + \frac{\pi^2}{a^2} \right) + V_{\frac{2\pi}{a}} \cos(2\delta) \quad (2.46)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m} \left(-q^2 + \frac{\pi^2}{a^2} \right) \pm \sqrt{V_{\frac{2\pi}{a}}^2 - \left(\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{2q\pi}{a} \right)^2}. \quad (2.47)$$

Man erkennt, daß es einen Maximalwert

$$q_{max} = \frac{2m}{\hbar^2} \cdot \frac{|V_{\frac{2\pi}{a}}|a}{2\pi} \quad (2.48)$$

für q gibt und daß

$$\begin{aligned} 0 \leq \delta \leq \frac{\pi}{2} & \quad \text{für} \quad V_{\frac{2\pi}{a}} < 0 \\ -\frac{\pi}{2} \leq \delta \leq 0 & \quad \text{für} \quad V_{\frac{2\pi}{a}} > 0 \end{aligned} \quad (2.49)$$

gilt, wobei δ für ansteigende Energie selber auch ansteigt. Die komplexen Lösungen für k verbinden also die beiden reellen Lösungen direkt am Brillouinzone-Rand, wie in Abbildung 2.2 gezeigt. Nun muß noch die oben geforderte Randbedingung erfüllt werden, daß die Lösung im Kristall stetig differenzierbar an eine Lösung im Vakuum anschließt. Man muß also mittels wave-matching die Lösungen finden, bei denen die Wellenfunktion und ihre Ableitung am Grenzpunkt stetig ineinander übergehen. Da die Wellenfunktion erst als ganze normiert wird, kann sie durch einen Vorfaktor stetig gemacht werden. Was jedoch anzupassen bleibt, ist die sogenannte logarithmische Ableitung $\Psi'/\Psi = \frac{d}{dz} \ln(\Psi)$.

Zunächst soll anschaulich untersucht werden, unter welchen Voraussetzungen es überhaupt eine Lösung gibt. Außerhalb des Kristalls oszilliert eine mögliche Lösung nicht mehr, sondern sie fällt exponentiell ab. Damit muß an der Grenzfläche Ψ'/Ψ negativ sein, damit die Wellenfunktion nach

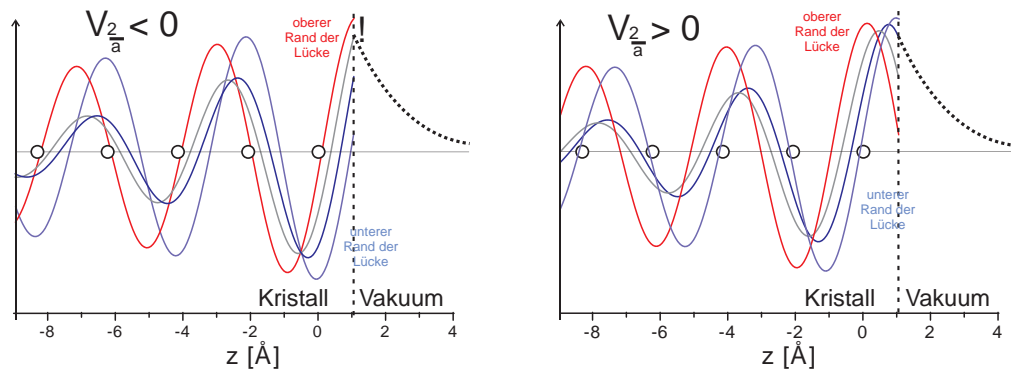


Abbildung 2.3: Aus der Randbedingung, daß die Wellenfunktion ins Vakuum abfallen muß, erhält man, daß es nur für $V_{\frac{2\pi}{a}} > 0$ eine Lösung gibt.

außen abfallen kann. Innerhalb des Kristalls sind zwei Fälle zu unterscheiden (siehe dazu auch Abbildung 2.3):

Ist $V_{\frac{2\pi}{a}}$ negativ, so beginnen wir am unteren Rand der Bandlücke mit einer Kosinus-Funktion als Wellenfunktion. Beziehung 2.49 zeigt, daß sich die Wellenfunktion für steigende Energie immer weiter in den Kristall verschiebt, bis sie am oberen Rand der Bandlücke eine Sinus-Funktion wird. Alle diese Wellenfunktionen innerhalb der Bandlücke haben aber gemein, daß an der Grenzfläche Ψ'/Ψ positiv ist, also die Wellenfunktion nach außen ansteigt. Hier findet sich keine passende Lösung im Vakuum.

Anders für $V_{\frac{2\pi}{a}} > 0$: Am unteren Rand der Bandlücke ist die Wellenfunktion eine Sinus-Funktion und verschiebt sich für steigende Energie ebenfalls in den Kristall, bis sie am oberen Rand der Bandlücke eine Kosinus-Funktion wird. In diesem Fall ist an der Grenzfläche Ψ'/Ψ immer negativ und kann überdies sogar bei geeigneter Energie E jeden beliebigen negativen Wert annehmen. Hier gibt es also immer eine Lösung.

An der Definition von $V_{\frac{2\pi}{a}}$

$$V_{\frac{2\pi}{a}} = \frac{1}{V_{\text{ol}}} \int V(z) \cos\left(\frac{2\pi}{a}z\right) dz \quad (2.50)$$

erkennt man, daß für $V_{\frac{2\pi}{a}} > 0$ das Potential $V(z)$ an den Atomkernen größer ist als dazwischen und umgekehrt. Da man im Kristall ein Gitterpotential erwarten würde, das an den Atomkernen attraktiver ist als zwischen den Atomen, nennt man eine Bandlücke mit $V_{\frac{2\pi}{a}} > 0$ ein inverted gap. Das effektive Potential für die Leitungselektronen kann aber durchaus die Bedingung $V_{\frac{2\pi}{a}} > 0$ erfüllen.

Kapitel 3

Experimentelles

3.1 Die verwendete Meßapparatur

Die Meßapparatur wurde von K. Schaeffer, S. Zoephel und G. Meyer aufgebaut [Mey96, Zö96, Sch97, Zö00]. Die UHV-Kammer (Ultra-High-Vacuum) besteht aus zwei Teilen, die durch ein Ventil getrennt werden können.

In einem Teil wird die Probe präpariert, d. h., dort sind eine Ionenkanone, ein Gaseinlaß-System, eine LEED-Optik (Low-Energy-Electron-Diffraction), ein Quadrupolmassenspektrometer, ein Ionisationsmanometer und ein Verdampfer, mit dem NaCl auf die Probe aufgedampft wird, untergebracht. Über ein weiteres Ventil ist diese Kammerhälfte auch mit einer Titansublimationspumpe und einer Ionengetterpumpe verbunden. Auch eine Turbomolekularpumpe mit einer Proben-schleuse ist an dieser Kammerhälfte über ein Ventil angebracht. Eine Probenablage ermöglicht es, mehrere Proben gleichzeitig in der Kammer halten zu können.

Im anderen Teil der UHV-Kammer befindet sich das STM, ein weiteres Ionisationsmanometer und ein in-situ-Verdampfer, mit dem Metalle auf die Probe aufgedampft werden. Eine zweite Ionengetterpumpe kann wiederum über ein Ventil diese Kammerhälfte getrennt pumpen. Außerdem existiert ein Ventil zwischen Turbomolekularpumpe und STM-Kammerhälfte. Das STM wird über einen Badkryostaten gekühlt. Die gesamte Kammer mit allen Geräten steht zur Dämpfung auf vier pneumatischen Füßen.

An der Präparationsseite der Kammer ist ein Manipulator angebracht, mit dem die Probe in die gewünschten Positionen verschoben und um die Längsachse des Manipulators gedreht werden kann. Mit diesem Manipulator kann durch das die Kammerhälften trennende Ventil die Probe in das STM transferiert werden. Der Kopf des Manipulators läßt sich bis auf etwa 15K kühlen.

Der Badkryostat, über den das STM gekühlt werden kann, beinhaltet einen Stickstofftank mit 13.3 Litern und einen Helium-Tank mit 4.3 Litern Fassungsvermögen. Mit Hilfe des Badkryostaten kann das STM dauerhaft bei etwa 7K betrieben werden. Bei dieser Temperatur müssen im 48-Stundenrhythmus die Tanks nachgefüllt werden. Das STM ist thermisch schwach an den Badkryostaten gekoppelt und kann über eine Zener-Diode bis auf Zimmertemperatur erwärmt werden.

Die Probe ist auf einem Öfchen montiert, das das Heizen der Probe während der Präparation ermöglicht. Gleichzeitig kann über ein Ni/Cr-Ni-Thermoelement die Temperatur an der Probe bestimmt werden. Bei tiefen Temperaturen dient eine Temperaturdiode, die am STM befestigt ist, als Temperatursensor.

Im STM ist die Probe fest eingeklemmt, um eine gute thermische Ankopplung zwischen STM und Probe zu gewährleisten. Es gibt drei äußere Piezos und einen Zentralpiezo. Diese Röhrenpiezos können sich alle in jede Raumrichtung bewegen. Die äußeren Piezos dienen vor allem der groben Annäherung der Spitze an die Probe. In den Laufring, der auf den äußeren Piezos liegt und den

zentralen Piezo hält, sind drei Rampen eingefräst. Diese Rampen ermöglichen nach dem Prinzip eines Trägheitsmotors oben genannte Grobannäherung und das laterale Bewegen der Probe bis auf mm-Skala. Für das Scannen parallel zur Probenoberfläche bei der Datenaufnahme werden die äußeren Piezos verwendet, während für die Regelung des Spitzen-Proben-Abstandes der Zentralpiezo benutzt wird, an dem die Spitze gehalten ist.

Die wesentlichen Steuerungsaufgaben des STM übernimmt alle ein DSP (Digital-Signal-Processor), der über D/A- und A/D-Wandler (Analog zu Digital und Digital zu Analog) mit der analogen Elektronik verbunden ist. Dadurch beschränkt sich die zusätzliche Elektronik auf einen Tunnelstromverstärker, einen Hochspannungsverstärker, um die Piezos anzusteuern, einen Trennverstärker für die Probenspannung und einen Lock-In-Verstärker, der nur für Spektroskopie benötigt wird. Ein A/D-Wandler liest den verstärkten Tunnelstrom in den DSP ein und ein weiterer A/D-Wandler kann ggf. das Lock-In-Signal einlesen. Vier D/A-Wandler geben dann Spannungen für die Piezos und die Probenspannung aus. Das DSP-Programm übergibt die Meßdaten an ein weiteres Programm in einem herkömmlichen PC. Dieses Programm umfaßt die gesamte Benutzeroberfläche und Datenverwaltung und verfügt über einige Datenauswertungsmöglichkeiten. Mit dem PC-Programm werden außerdem die gewünschten Parameter zur Messung vorgegeben.

Die Ausdehnungskoeffizienten der Piezos sind temperaturabhängig. Außerdem gibt es immer eine kleine mechanische Kopplung der unterschiedlichen Bewegungsrichtungen der Piezos. Zusätzlich gibt es bei tiefen Temperaturen bei den Piezobewegungen eine erhebliche Hysterese: Der Piezo bewegt sich bei einer Veränderung der angelegten Spannung zwar praktisch sofort um eine gewisse Länge, der Bewegungsprozeß ist dann aber noch nicht abgeschlossen, sondern die Endposition wird nur asymptotisch erreicht. Wird vor der Aufnahme eines Bildes ein Piezo durch Anlegen einer hohen Spannung stark bewegt, so kommt es in dem darauffolgenden Bild zu Verzerrungen (sogenannter „creep“). Wenn man nach starken Bewegungen der Piezos genügend Zeit verstreichen läßt, so sind die Längen in einem Bild relativ zueinander auf wenige Prozent genau geeicht. Hat man also eine Eichlänge in demselben Bild, wie z. B. den Abstand der intrinsischen Stufenkanten des Substrates, so lassen sich die anderen Abstände entsprechend genau angeben. Sind solche Eichlängen nicht in demselben Bild vorhanden, so muß man auf die Eichung anderer Bilder zurückgreifen. Diese Eichung ist jedoch nur auf etwa 5% genau.

Die leicht unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der Piezos für die x- und die y-Richtung sowie die Hysterese der Piezos bewirken kleine Verzerrungen in den STM-Bildern. Alle in dieser Arbeit gezeigten Bilder sind nicht entzerrt worden. Die einzige nachträgliche Bearbeitung der Bilder ist in manchen Fällen eine Glättung durch einen Tiefpaßfilter, damit hochfrequentes Rauschen in den Bildern nicht zu sehen ist.

Die Tunnelspannung wird bei dieser Apparatur an die Probe angelegt, während der Strom an der Spitze gemessen wird. Daher beziehen sich alle diesbezüglichen Spannungsangaben auf die Probenspannung relativ zur Spitze.

3.2 Eigenschaften der verwendeten Materialien

Die Cu(111)-Oberfläche ist die dicht gepackte Oberfläche eines Cu-Einkristalls, der eine fcc-Struktur (face centered cubic) besitzt. Die Gitterkonstante beträgt für Zimmertemperatur $a = 3.61\text{Å}$ [Kop89], so daß die Atome einen nächsten Nachbarabstand von $a/\sqrt{2} = 2.55\text{Å}$ voneinander haben. Die Defektstufenhöhe beträgt $a/\sqrt{3} = 2.08\text{Å}$. Die dicht gepackten Richtungen dieser Oberfläche werden mit den Richtungen $[01\bar{1}]$, $[1\bar{1}0]$ und $[\bar{1}01]$ bezeichnet. Die Austrittsarbeit der Cu(111)-Oberfläche beträgt 4.94eV [Lid99]. Für diese Oberfläche existiert ein Oberflächenzustandsband mit einer parabolischen Dispersion, das in dieser Arbeit eine große Rolle spielt. Die Unterkante des

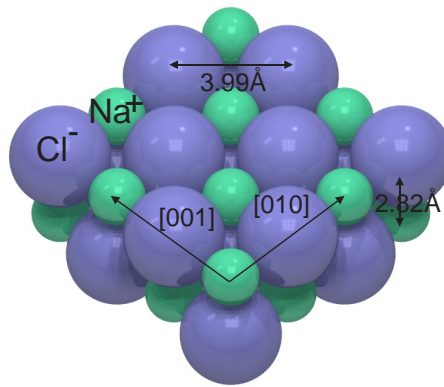


Abbildung 3.1: Kugelmodell von zwei Lagen NaCl(100). Die Längenangaben beziehen sich auf die entsprechenden Werte im Kristallvolumen.

Bandes liegt 450 meV unterhalb des Fermi-niveaus.

NaCl besitzt ebenfalls eine fcc-Gitterstruktur, allerdings mit einer zweiatomigen Basis. Diese Struktur wird auch als NaCl-Kristallstruktur bezeichnet. Die Gitterkonstante bei Zimmertemperatur beträgt $a = 5.64 \text{ \AA}$ [Lid99]. Die in dieser Arbeit untersuchten dünnen NaCl-Filme haben eine (100)-Oberfläche. In Abbildung 3.1 ist eine Doppellage NaCl(100) dargestellt. Die Dicke einer Lage ist mit $d = 2.82 \text{ \AA}$ halb so groß wie die Gitterkonstante. Der nächste Nachbarabstand gleicher Ionen im Volumen beträgt $a/\sqrt{2} = 3.99 \text{ \AA}$. Das quadratische Oberflächengitter der NaCl(100)-Oberfläche besteht aus zwei Gittervektoren der Länge $a/\sqrt{2}$. Richtungsangaben in dieser Arbeit beziehen sich immer auf die Volumen fcc-Einheitszelle, wonach $[011]$ und $[0\bar{1}1]$ die polaren Richtungen und $[001]$ und $[010]$ die unpolaren Richtungen der (100)-Oberfläche sind. Wenn jedoch in dieser Arbeit von der Oberflächeneinheitszelle und ihren Vektoren die Rede ist, so ist stets die primitive Oberflächeneinheitszelle gemeint, die durch die Vektoren $1/\sqrt{2} \cdot [011]$ und $1/\sqrt{2} \cdot [0\bar{1}1]$ aufgespannt wird. Die Bindungsenergie des NaCl beträgt $786 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ [Lid99] bzw. 8.1 eV pro Molekül und die Oberflächenenergie der NaCl(100)-Oberfläche beträgt $223 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ [Wol95] bzw. umgerechnet 0.22 eV pro Oberflächenmolekül.

3.3 Probenpräparation

Bei der in dieser Arbeit ausschließlich verwendeten Probe handelt es sich um einen Cu(111)-Einkristall, dessen Oberfläche elektrochemisch poliert ist. Zur Reinigung der Oberfläche im UHV wird die Oberfläche 20 Minuten lang mit Neon Ionen beschossen (sputtering) und danach die Probe zum Ausheilen der Defekte erhitzt (annealing). Dies wird zyklisch mehrere Male wiederholt. Der Partialdruck des Neons beträgt während des Ionenbeschusses $2 \times 10^{-5} \text{ mbar}$, und die Ionen haben eine kinetische Energie von 1.3 keV bei einem Ionenstrom von ca. $3 \mu\text{A}$. Das Erhitzen der Probe geschieht über ein dafür vorgesehenes Öfchen mittels Joulescher Wärme. Dabei wird die Probe von Zimmertemperatur auf $480 - 500^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von drei Minuten erhitzt und die Endtemperatur weitere 3 Minuten lang konstant gehalten. Der Restgasdruck in der Kammer beträgt während der Prozedur etwa $2 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$. Da die gekühlten Strahlungsschilde zusätzlich pumpen, ist der Restgasdruck im STM bei Messungen unterhalb der Meßbarkeitsgrenze, d. h. $< 10^{-11} \text{ mbar}$. Es zeigt sich an den STM-Bildern, daß die Probe über Wochen im STM verweilen kann, ohne daß merklich viele zusätzliche Adsorbate auf der Oberfläche beobachtet werden.

Für die Untersuchungen in den Kapiteln 6 und 7 wird NaCl thermisch verdampft. Das NaCl befindet sich dazu in einem Keramiktiegel, der ebenfalls durch einen Draht mittels Joulescher Wärme

erhitzt wird. Bei leichter Rotglut ist die Bedampfungsrate auf der Probe im gewünschten Bereich von ca. 1/3 Monolagen (ML) pro Minute. Der Dampfdruck direkt über dem NaCl ist gemäß der Dampfdruckkurve von NaCl [LB60] ca. 10^{-5} mbar. Der Kammerdruck bleibt dabei jedoch im unteren Bereich der Größenordnung 10^{-10} mbar. Die Bedeckung wird über die Verstimmung eines Schwingquarzes und durch Ausmessen der bedeckten Bereiche in den STM-Bildern geeicht.

Die einzelnen Metallatome für die Experimente, die in den Kapiteln 5 und 7 diskutiert werden, werden aufgedampft, während sich die Probe im STM befindet. Dazu ist in den Strahlungsschilden je ein Shutter mit einem Durchmesser von ca. 1cm angebracht, der für die Dauer der Bedampfung geöffnet wird. Mit einem justierbaren Verdampfer konnte wahlweise Cu, Ag und Au durch die Shutter aufgedampft werden. Hierbei wurde ein Metalltropfen des entsprechenden Elementes über eine Glühwendel erhitzt. Für die geringen Bedeckungen von einigen tausendstel oder hundertstel Monolagen sind Bedampfungszeiten von nur wenigen Sekunden notwendig. Hierbei wurde ebenfalls durch einen Schwingquarz die Aufdampftrate gemessen. Die Eichung der Bedeckung wurde jedoch nachträglich über ein Auszählen der einzelnen Adatome in den STM-Bildern bestimmt. Ein Erwärmen der Probe durch den Aufdampfprozeß war dabei nicht feststellbar.

Kapitel 4

Entwicklung einer digitalen DFM-Steuerung

In der Einleitung wurde bereits erwähnt, daß auf Isolatorschichten nur dann Rastertunnelmikroskopie betrieben werden kann, wenn die Schichten lediglich wenige Monolagen dick sind und überdies weitgehend defektfrei und lagenweise aufwachsen. Die Rasterkraftmikroskopie ist in dieser Hinsicht weniger limitiert und kann auch an dickeren Isolatorschichten betrieben werden. Durch eine Kombination von Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskopie bei tiefen Temperaturen könnten jedoch nicht nur eine größere Auswahl an Systemen untersucht werden, sondern es könnten bei einer Messung auch zusätzliche physikalische Informationen gewonnen werden. So wäre es z. B. sehr interessant, die Frequenzverstimmung eines Cantilevers (Biegebalkens) und damit die Kräfte während einer atomaren Manipulation zu messen.

Für Untersuchungen an Isolatorschichten soll daher langfristig ein kombiniertes Tieftemperatur-Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskop aufgebaut werden. Dafür wurde im Rahmen dieser Arbeit eine digitale Steuerung für ein sogenanntes DFM (Dynamic Force Microscope) zusammen mit Herrn Küsel, dem Leiter der hauseigenen Elektronikwerkstatt, entwickelt. Ein DFM ist ein Rasterkraftmikroskop, bei dem der Cantilever nicht statisch ausgelenkt wird, sondern mit seiner Eigenfrequenz von typischerweise 50-200kHz und einer Amplitude zwischen 50Å und 1000Å schwingt. Durch Kräfte, die zwischen Cantilever und Probe wirken, wird die Eigenfrequenz des Cantilevers um wenige Hz verstimmt. Um diese Verstimmungen detektieren zu können, benutzt man Cantilever mit sehr hohen Güten von einigen 10000.

Die Frequenzregelung übernimmt dabei meist ein PLL (Phase Locked Loop): Ein Phasendetektor mißt die Phasenverschiebung zwischen dem anregenden Signal und der Schwingung des Cantilevers. Im Resonanzfall beträgt die Phasenverschiebung 90°. Weicht die Phasenverschiebung durch eine Verstimmung des Cantilevers von 90° ab, so wird die Anregungsfrequenz verändert, bis die Phasenverschiebung wieder den gewünschten Wert hat. Die Position des Cantilevers senkrecht zur Probenoberfläche wird anhand der Frequenzverstimmung geregelt, so daß diese immer möglichst nahe an einem vorgegebenen Sollwert liegt.

Durch die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe kommt es außerdem zu einer abstandsabhängigen Dämpfung des Cantilevers. Ein zweiter Regelkreis muß daher die Schwingungsamplitude konstant halten.

Im Rahmen meiner Diplomarbeit wurde ein solches Gerät bereits analog aufgebaut [Rep99]. Um eine größere Flexibilität und eine höhere Genauigkeit zu erreichen, sollte dieses Gerät nun digital realisiert werden.

Wie auch bei der bestehenden STM-Apparatur, soll eine DSP-Karte (Digital Signal Processor) die Hauptaufgaben der Regelung übernehmen. Diese Karte ist dazu mit mehreren A/D- und D/A-

Wandlern (Analog zu Digital und Digital zu Analog) ausgerüstet. Zusätzlich kann in einem DDS-Chip (Direct Digital Synthesis) auf der DSP-Karte ein digitales Taktsignal im Bereich von 0Hz bis 25MHz in Schritten von 0.019Hz erzeugt werden.

Die A/D-Wandler und die DSP-Karte arbeiten jedoch nicht schnell genug, um das Cantileversignal mit einer ausreichenden Abtastrate zu digitalisieren und weiter zu verarbeiten. Es sollte daher ein Gerät für die Phasen- und Amplitudendetektion entwickelt werden, das mit Hilfe sehr schneller, digitaler Elektronik das Signal vorverarbeitet und an die DSP-Karte angeschlossen werden kann.

4.1 Der prinzipielle Aufbau

Ein Phasendetektor arbeitet folgendermaßen: Man erzeugt zwei um 90° verschobene, sinusförmige Signale. Eines davon schickt man als Anregungsfrequenz zum Cantilever. Das vom Cantilever zurückkommende Signal wird mit beiden Referenzsignalen getrennt multipliziert. Die beiden Signale, die man dadurch erhält, werden wiederum getrennt in je einem Tiefpaß gefiltert. Aus diesen tiefpaßgefilterten Signalen lassen sich nun rechnerisch die Phase und die Amplitude bestimmen. Da diese Signale eine niedrige Bandbreite besitzen, können sie problemlos vom DSP eingelesen und weiter verrechnet werden.

Dieser Ablauf läßt sich durch Formeln wie folgt beschreiben: Das vom Cantilever kommende Signal sei $A \cdot \sin(\omega t + \phi)$ mit unbekannter Amplitude A und unbekannter Phase ϕ . Die Frequenz ω ist identisch mit der Frequenz der beiden Referenzsignale $\sin(\omega t)$ und $\cos(\omega t)$. Die Amplitude der Referenzsignale ist bekannt und in dieser Rechnung auf eins normiert. Die Produkte der Signale sind dann

$$A \cdot \sin(\omega t + \phi) \cdot \sin(\omega t) = \frac{1}{2}A [\cos(\phi) - \cos(2\omega t + \phi)] \quad \text{und} \quad (4.1)$$

$$A \cdot \sin(\omega t + \phi) \cdot \cos(\omega t) = \frac{1}{2}A [\sin(\phi) + \sin(2\omega t + \phi)]. \quad (4.2)$$

Durch die Tiefpaßfilter wird der jeweils zweite Term mit der doppelten Trägerfrequenz 2ω weggefiltert, und übrig bleiben die Signale $\frac{1}{2}A \cos(\phi)$ und $\frac{1}{2}A \sin(\phi)$ mit der Bandbreite, die die Filter vorgeben. Diese Signale lassen sich durch zwei Rechnungen, die im DSP durchgeführt werden können, in die gewünschte Amplitude und Phase umrechnen:

$$A = \sqrt{\left[2 \cdot \frac{1}{2}A \sin(\phi)\right]^2 + \left[2 \cdot \frac{1}{2}A \cos(\phi)\right]^2} \quad \text{und} \quad (4.3)$$

$$\phi = \arctan\left(\frac{\frac{1}{2}A \sin(\phi)}{\frac{1}{2}A \cos(\phi)}\right). \quad (4.4)$$

In der Praxis hat das zu detektierende Signal eine zeitabhängige Phase $\phi(t)$ und ist zusätzlich mit Rauschen beliebiger Frequenzen überlagert. Um zu erkennen, wie sich die Tiefpaßfilter dabei auswirken, kann man für das Cantileversignal $f(t)$ einen allgemeinen Ansatz als Fourierintegral machen $f(t) = \int_0^\infty A(\omega') \cdot \sin(\omega' t + \phi(\omega')) \cdot d\omega'$. Die Produkte sind dann:

$$f(t) \cdot \sin(\omega t) = \frac{1}{2} \int_0^\infty A(\omega') [\cos(\Delta\omega t + \phi(\omega')) - \cos((2\omega + \Delta\omega)t + \phi(\omega'))] d\omega' \quad (4.5)$$

$$f(t) \cdot \cos(\omega t) = \frac{1}{2} \int_0^\infty A(\omega') [\sin(\Delta\omega t + \phi(\omega')) + \sin((2\omega + \Delta\omega)t + \phi(\omega'))] d\omega', \quad (4.6)$$

mit $\Delta\omega = \omega' - \omega$. Durch die Tiefpaßfilter werden die mit $2\omega + \Delta\omega$ oszillierenden Terme weggefiltert und die mit $\Delta\omega$ oszillierenden Terme entsprechend der Bandbreite gedämpft. Nur die Anteile des Signals mit $\Delta\omega \simeq 0$ bzw. $\omega' \simeq \omega$ werden detektiert. Man erkennt also qualitativ, daß nur die

Anteile des Rauschens relevant sind, die eine ähnliche Frequenz wie das Cantileversignal haben. Um den Einfluß des Rauschens im Detail zu verstehen, ist eine wesentlich aufwendigere Analyse notwendig [Rob82].

4.2 Realisierung

Abschnitt 4.1 verdeutlicht bereits, welche Komponenten für die Realisierung einer solchen Schaltung nötig sind:

- Erzeugung zweier digitaler, um 90° verschobener, sinusförmiger Signale
- analoge Ausgabe eines der Signale mit variabler Amplitude
- Digitalisieren des analogen Cantileversignals
- Multiplikation beider sinusförmiger Signale mit dem digitalisierten Cantileversignal
- Tiefpaßfiltern der Ergebnisse

Schließlich muß eine Schnittstelle den Datenaustausch mit der DSP-Karte ermöglichen.

Da das zu detektierende Cantileversignal typischerweise mit 50–200kHz oszilliert, sollte für ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis die Abtastrate im unteren MHz Bereich liegen. Durch die Abtastrate ist auch die Frequenz der anderen oben aufgelisteten Komponenten vorgegeben, da jeder vom A/D-Wandler eingelesene Wert entsprechend verarbeitet werden muß.

Die Erzeugung der Referenzsignale läßt sich am einfachsten mit einer Tabelle realisieren. Dabei werden die Sinuswerte einmal berechnet und in eine Speichertabelle geschrieben. Während der Messung wird durch Anlegen der Adresse an den Speicher der entsprechende Sinuswert ausgegeben. Um diese Komponente besonders flexibel zu gestalten, wird die Tabelle in einem SRAM (Static Random Access Memory) und nicht in einem ROM (Read Only Memory) gespeichert. Dies bedeutet, daß die Schnittstelle zur DSP-Karte auch eine Funktion zur Beschreibung des SRAM beinhalten muß.

Die gewünschte Anregungsamplitude wird über einen D/A-Wandler analog ausgegeben. Dieses Signal dient als analoges Referenzsignal für einen zweiten D/A-Wandler, der eines der sinusförmigen Signale ausgibt. Damit wird dieser D/A-Wandler multiplikativ verwendet: Das Ausgangssignal entspricht dem Produkt aus dem digitalen sinusförmigen Signal und dem Amplitudensignal. Das Digitalisieren des Cantileversignals erfolgt über einen A/D-Wandler. Um bei der Digitalisierung eine möglichst hohe Auflösung zu erhalten, ist es sinnvoll, den A/D-Wandler möglichst voll auszusteuern, so daß auch alle Bits des A/D-Wandlers wirklich ausgenutzt werden. Dazu wird dem A/D-Wandler ein Verstärker vorgeschaltet, dessen Verstärkung sich in Stufen digital steuern läßt (Programmable Gain Amplifier). Die DSP-Karte kann die Verstärkungsstufe so steuern, daß der A/D-Wandler gut angesteuert, aber nicht übersteuert ist.

Die Multiplikation erfolgt rein digital, wobei das digitalisierte Cantilever-Signal mit beiden Referenzsignalen multipliziert wird. Um die Schaltung einfacher zu gestalten, werden die beiden Multiplikationen in einem Multiplikator innerhalb eines Abtast-Zyklus nacheinander ausgeführt. Es gibt etliche Möglichkeiten, einen digitalen Tiefpaßfilter zu realisieren. Um wieder eine möglichst flexible Lösung zu implementieren, sollte der Tiefpaßfilter sehr breitbandig sein. So kann dem breitbandigen, hardwareseitigen Tiefpaßfilter ein weiterer, schmalbandiger Tiefpaßfilter im Programm des DSP nachgeschaltet werden. Letzterer kann dann beliebig an die Anforderungen angepaßt werden. Der breitbandige Tiefpaßfilter dient also nur der Datenreduktion, so daß die

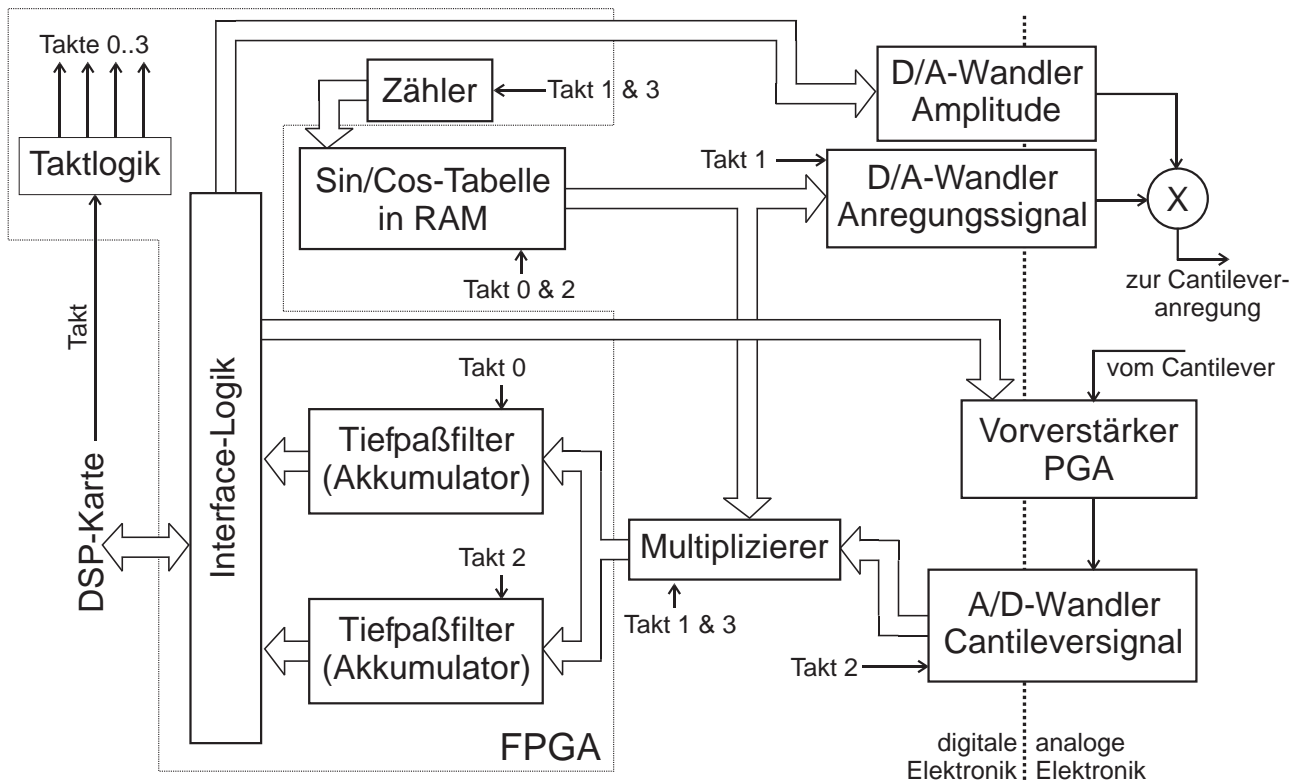


Abbildung 4.1: Schematisches Schaltbild der Regelelektronik. Nähere Erläuterungen werden in Abschnitt 4.2 gegeben.

DSP-Karte in langsamer Geschwindigkeit die Daten einlesen kann. Eine sehr einfache und effektive Möglichkeit eines solchen Tiefpaßfilters ist es, die Produkte aufzusummieren und nach einer ganzzahligen Anzahl von Cantileverschwingungen an die DSP-Karte zu übertragen.

Um die Schaltung möglichst flexibel zu gestalten, sollte ein großer Teil der digitalen Logik auf der Basis von frei verschaltbaren Gattern, sogenannten FPGA (Field Programmable Gatter Arrays), realisiert werden. Flexibilität bedeutet in diesem Fall, daß sich der Schaltungsteil innerhalb der FPGAs am Computer ändern läßt, ohne löten zu müssen.

Die oben genannten frei verschaltbaren Gatter-Bausteine waren zur Zeit der Entwicklung dieser Schaltung nicht so leistungsfähig, um zusätzlich zur Interface-Logik auch den Speicher und den Multiplikator darin unterzubringen, so daß ein gesonderter SRAM-Baustein und eine Multiplikationslogik verwendet wurden.

Abbildung 4.1 zeigt schematisch den Aufbau der Regelelektronik. Eine Taktlogik teilt den von der DSP-Karte kommenden Takt in vier unterschiedliche Taktzyklen auf. Jeder der Takte 0 bis 3 hat die gleiche Frequenz, allerdings sind sie jeweils etwas zeitversetzt zueinander. Der Zähler wird zweimal je Periode getaktet und erzeugt die Adresse für den SRAM-Speicher. In diesem SRAM-Speicher sind jeweils abwechselnd die Werte für die beiden um 90° phasenverschobenen Referenzsignale gespeichert. Dies bewirkt, daß das SRAM mit Takt 0 den einen Referenzwert ausgibt, der mit Takt 1 zur Cantileveranregung ausgegeben und gleichzeitig mit dem hereinkommenden Cantileversignal multipliziert wird. Während desselben Abtastzyklus mit Takt 2 gibt das SRAM das um 90° phasenverschobene Referenzsignal aus, welches nicht zur Cantileveranregung gelangen kann, aber mit Takt 3 mit dem hereinkommenden Cantileversignal multipliziert wird. Die unterschiedliche Taktung der beiden Tiefpaßfilter trennt die beiden Signalwege wieder, so daß in je einem Tiefpaßfilter eines der Produkte weiterverarbeitet wird. Wie bereits erwähnt, werden die Signale in den Tiefpaßfiltern aufsummiert, d. h. akkumuliert, bis vier volle Cantileverzyklen vorüber sind.

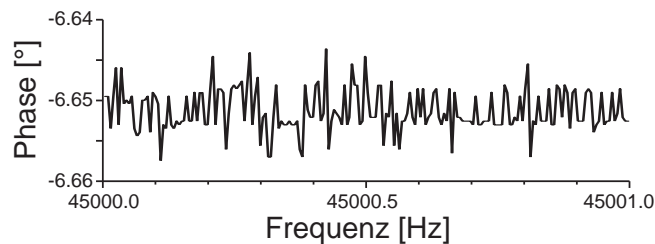


Abbildung 4.2: Bei dieser Testmessung wurde das Anregungssignal direkt als Eingangssignal zurückgeführt. Das Phasenrauschen beträgt etwa $\pm 0.005^\circ$ bei einer Bandbreite von 45kHz.

Das Ergebnis wird über die Interface-Logik an den DSP übergeben. Diese Logik steuert außerdem die Amplitude des Anregungssignals und den programmierbaren Vorverstärker. Zur Kommunikation zwischen der Interface-Logik und der DSP Karte wurde eine entsprechende Schnittstelle definiert.

Darüber hinaus übernimmt die Logik viele weitere Aufgaben, die nicht in dem vereinfachten Schema eingezeichnet sind. Das sind z. B. das Einschreiben der Sinustabelle vor der eigentlichen Messung oder das korrekte Löschen der Akkumulatoren nach vier vollen Cantileverzyklen. Ebenfalls nicht eingezeichnet ist, daß in dem SRAM mehrere Sinus-Tabellen untergebracht sind, zwischen denen während des Betriebes umgeschaltet werden kann. Dies kann z. B. dazu verwendet werden, um Oberschwingungen des Cantileversignals zu detektieren. Außerdem kann die Logik einzelne Werte des A/D-Wandlers an einer vorzugebenden Position innerhalb eines Cantilever-Zyklus zwischenspeichern und an die DSP-Karte übertragen. Dadurch kann bestimmt werden, wie stark das Cantileversignal von einer Sinusschwingung abweicht.

Die Schaltung ist so ausgelegt, daß die Abtastfrequenz in der Regel das 64fache der Cantileverfrequenz beträgt. Bei einer Schwingung des Cantilevers von ca. 150kHz entspricht dies einer Abtastrate von 9.6MHz. Durch die Datenreduktion in den Akkumulatoren muß der DSP in diesem Beispiel aber nur Wertepaare mit einer Frequenz von 37.5kHz verarbeiten. Für sehr geringe oder hohe Cantileverfrequenzen kann das Verhältnis zwischen Abtastrate und Cantileverfrequenz erhöht oder reduziert werden. Die maximale Abtastrate beträgt 12MHz.

4.3 Testmessungen

Der Phasendetektor wurde zusammen mit Herrn Küsel in Betrieb genommen, getestet und auftretende Fehler beseitigt. Für die DSP-Karte wurde ein Programm entwickelt, das das Gerät über die vorher festgelegte Schnittstelle betreiben kann.

Abbildung 4.2 zeigt eine Testmessung, bei der das Ausgangssignal, das zur Anregung der Cantileverschwingung vorgesehen ist, direkt mit dem Eingang des Gerätes verbunden wurde. Um unter ähnlichen Bedingungen wie bei einer DFM-Messung zu testen, wurde die Frequenz während der Messung in 200 Schritten beginnend von 45kHz um insgesamt 1Hz erhöht, wobei die Abtastrate das 256fache betrug. Ein zusätzlicher softwareseitiger Tiefpaßfilter wurde nicht verwendet, so daß die Bandbreite des Phasensignals gleich der Signalfrequenz ist (45kHz). Das Phasenrauschen beträgt unter diesen Bedingungen nur ca. $\pm 0.005^\circ$. Für einen Cantilever mit einer Resonanzfrequenz von 100kHz und einer Güte von 10000, ändert sich im Resonanzbereich die Phase um mehr als 1° bei 0.1Hz Verstimmung. Der hier gemessene Wert für das Phasenrauschen ist also weit besser als für die Frequenzregelung erforderlich wäre. Bei einer Messung an einem Cantilever werden daher andere Komponenten, wie z. B. der Vorverstärker, das Phasenrauschen bestimmen.

Die sich ergebende feste Phasenverschiebung von ca. 6° hat ihre Ursache in dem digitalen Spei-

chern von Zwischenergebnissen innerhalb der Schaltung (sogenanntes „pipelining“). Da die sich daraus ergebende Laufzeit der digitalen Signale einer festen Anzahl von Taktzyklen entspricht, ist dieser Anteil der Phasenverschiebung immer gleich und kann herausgerechnet werden.

An einem Rasterkraftmikroskop konnte die Steuerung leider nicht getestet werden, da eine solche Apparatur noch nicht zur Verfügung stand. Der Phasendetektor soll jedoch schon bald an einem funktionstüchtigen Rasterkraftmikroskop getestet und betrieben werden.

Kapitel 5

Substratvermittelte langreichweitige Wechselwirkung zwischen Adatomen: Cu/Cu(111)

Wie in Abschnitt 2.4 ausführlicher beschrieben, findet man in den dicht gepackten Oberflächen der Edelmetalle ein Oberflächenzustandsband. Diese Oberflächenzustände liegen in einer Bandlücke der Volumenzustände und sind daher an der Kristalloberfläche lokalisiert. Ins Volumen fällt ein solcher Zustand exponentiell mit einer Abklinglänge von einigen wenigen Atomdurchmessern ab. Das Oberflächenzustandsband besitzt eine parabolische Dispersion, d. h., es handelt sich bei den Elektronen in diesem Band um ein quasi-freies zweidimensionales Elektronengas. Streuung der Elektronen an Punktdefekten oder Stufenkanten führt durch Interferenz zu stehenden Wellen, die mit dem Rastertunnelmikroskop abgebildet werden können [CLE93b, HA93, Hö94]. So können mittels Rastertunnelmikroskopie die Dispersionsrelation der Elektronen und die Streueigenschaften von Streuzentren bestimmt werden [HCLE94, Hö94].

Aber nicht nur die Streuer haben einen Einfluß auf die Elektronen, sondern das freie Elektronengas führt umgekehrt zu einer Wechselwirkung zwischen den Streuern auf der Oberfläche. Die Untersuchung substratvermittelter Wechselwirkungen begann mit den theoretischen Arbeiten von Grimley [Gri67] und Einstein und Schrieffer [ES73, Ein78]. Mittels Feld-Ionen-Mikroskopie wurde später die indirekte Wechselwirkung von Adsorbaten auf einer W(110)-Oberfläche von Tsong [Tso73, Tso88] und von Watanabe und Ehrlich [WE89] experimentell untersucht. Der spezielle Fall einer von einem zweidimensionalen Elektronengas vermittelten langreichweitigen Wechselwirkung wurde 1978 von Lau und Kohn theoretisch untersucht [LK78]. Für den Fall, daß das Oberflächenband teilweise gefüllt ist, zeigten sie, daß das Paarpotential $E(d)$ mit der halben Fermiwellenlänge $\lambda_F/2$ oszilliert und die Einhüllende für große Abstände d nur langsam, nämlich mit $\sim 1/d^2$, abfällt. Eine analoge Wechselwirkung, die durch Elektronen in Volumenzuständen vermittelt wird, fällt dagegen mit $\sim 1/d^5$ ab.

Experimentell wurde diese spezielle langreichweitige Wechselwirkung erstmals 1998 in einer Arbeit von Wahlström et al. diskutiert [WEOW98], wobei dort diese Wechselwirkung als mögliche Erklärung für eine Korrelation zwischen Defektatomen auf einer Cu(111)-Oberfläche genannt wurde. Da diese Wechselwirkung, wie in diesem Kapitel noch gezeigt werden wird, für die relevanten Abstände zu einer Potentialmodulation kleiner als 1meV führt und die oben genannten Messungen bei Zimmertemperatur durchgeführt wurden, darf allerdings bezweifelt werden, daß die beobachtete Korrelation tatsächlich auf diese Wechselwirkung zurückzuführen ist.

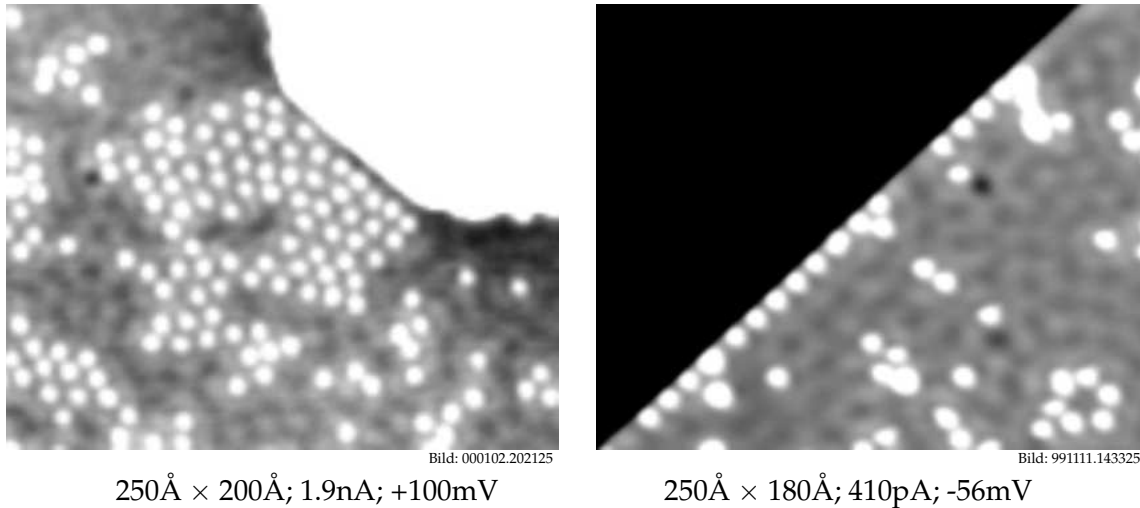


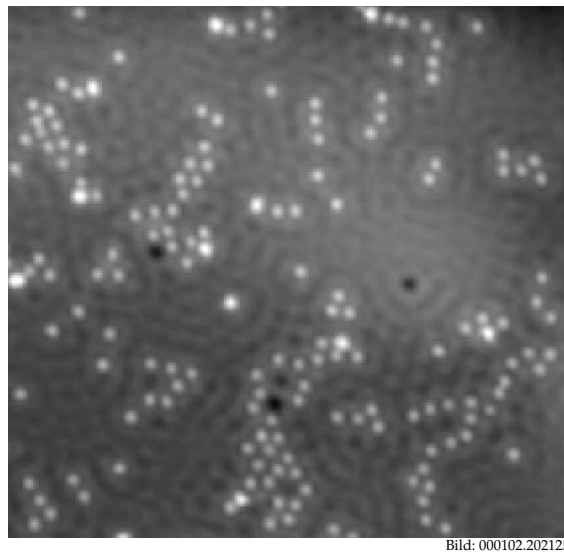
Abbildung 5.1: Einzelne Kupferadatome auf Cu(111), aufgedampft bei 15K. Die STM-Bilder wurden bei 9K aufgenommen. Links sieht man, daß die Adatome lokal hexagonal mit einem mittleren Abstand von 12.5\AA angeordnet sind. Diese Insel hexagonal angeordneter Adatome befindet sich unterhalb einer Stufenkante. Rechts sieht man einzelne Kupferadatome vor einer absteigenden Stufenkante. Der mittlere Abstand beträgt auch hier 12.5\AA . Daß auf beiden Seiten von Stufenkanten Adatome gefunden werden können, die sich nicht an die Stufenkante anlagern, läßt darauf schließen, daß eine Potentialbarriere (Ehrlich-Schwöbel-Barriere) auf beiden Seiten der Stufenkanten existiert.

5.1 Diffusion einzelner Cu-Adatome auf Cu(111)

Das Aufbringen einzelner Kupferadatome erfolgte, während sich die Probe bei $T = 8\text{K}$ im Rastertunnelmikroskop befand. Bei einer Temperatur zwischen 11K und 21K kann man mit dem Rastertunnelmikroskop beobachten, daß die einzelnen Cu-Adatome auf der Oberfläche diffundieren. Dabei zeigt sich, daß sich bei diesen Temperaturen keine Dimere bilden, was bedeutet, daß eine repulsive Kraft zwischen den Adatomen vorhanden sein muß. Vor allem bei Temperaturen nur knapp über 11K sieht man deutlich, daß die einzelnen Kupferadatome vorzugsweise einen Abstand von 12.5\AA zueinander haben. Dies führt zur Bildung von Inseln einzelner Cu-Adatome, wobei die Adatome lokal hexagonal angeordnet sind. Darüber hinaus fällt auf, daß sich die Cu-Adatome nicht an Stufenkanten anlagern, was auf eine repulsive Wechselwirkung auch zwischen Stufenkanten und Adatomen schließen läßt. In Abbildung 5.1 wurde etwa eine hundertstel Monolage Kupfer auf Cu(111) bei einer Temperatur von 15K aufgedampft. Die Cu-Adatome konnten also zunächst diffundieren, durch Herunterkühlen der Probe auf 9K wurde die Diffusion jedoch später unterbunden. Ein solches STM-Bild ist auch in Abbildung 5.2 gezeigt, wobei hier eine Terrasse ohne Stufenkante zu sehen ist. Auf einer solchen Terrasse kann man deutlich eine Tendenz zur Ausbildung von kleinen Ketten von Adatomen erkennen, in denen die Adatome ebenfalls einen mittleren Abstand von 12.5\AA haben. Einzelne Cu-Adatome erscheinen bei den hier gewählten Tunnelparametern 0.4\AA hoch. Auch einige wenige Cu-Dimere sind zu erkennen, die eine scheinbare Höhe von 0.6\AA haben. Diese Dimere haben sich alle direkt während des Aufdampfens gebildet (siehe Abschnitt 5.2).

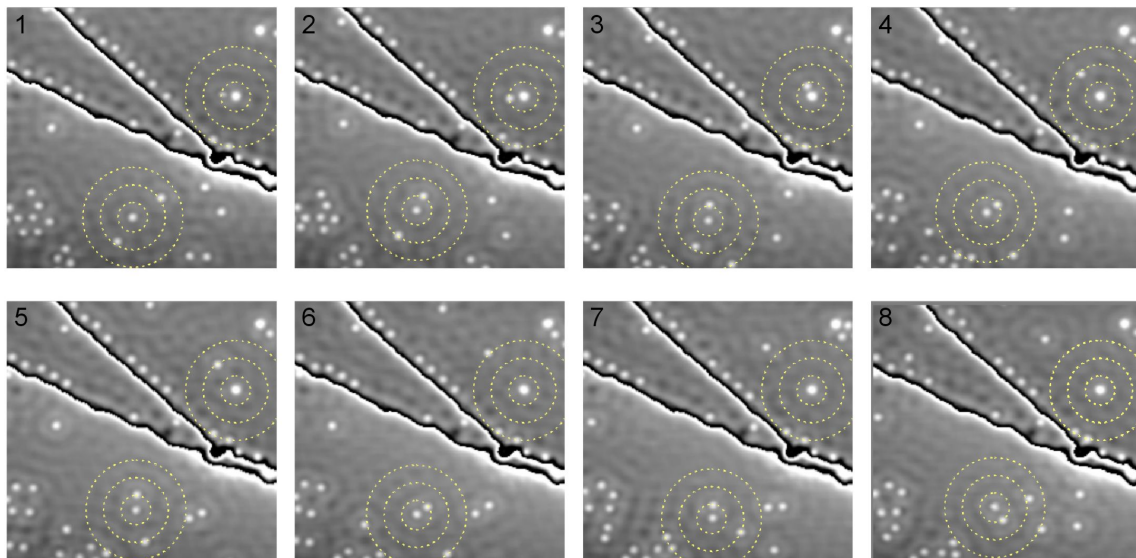
Erhöht man die Temperatur im STM danach auf einen konstanten Wert von etwa 12K, so kann man durch Aufnahme vieler aufeinanderfolgender Bilder die Diffusion der Adatome verfolgen. Dabei kann man deutlich erkennen, daß es mehrere bevorzugte Abstände zwischen den Adatomen gibt (siehe Abbildung 5.3). Es handelt sich also um eine oszillatorische Wechselwirkung mit mehreren lokalen Minima.

Um das Wechselwirkungspotential der diffundierenden Cu-Atome quantitativ zu bestimmen, war



$420\text{\AA} \times 420\text{\AA}$; 1.4nA; +100mV

Abbildung 5.2: Auf einer Terrasse findet man nicht nur größere Inseln hexagonal angeordneter Adatome, sondern auch kleinere Ansammlungen von einigen wenigen Adatomen im Abstand von 12.5\AA . Insbesondere kann man die Ausbildung kleiner Ketten von Adatomen erkennen.



je $200\text{\AA} \times 200\text{\AA}$; 2.0nA; +105mV

Abbildung 5.3: Bei der Aufnahme vieler aufeinanderfolgender Bilder bei einer Temperatur von ca. 12K kann man direkt erkennen, daß es mehrere bevorzugte Adatomabstände gibt. Auf jeder der Terrassen ist die Graustufenskala anders gewählt, damit man bei hohem Kontrast alle Terrassen erkennen kann.

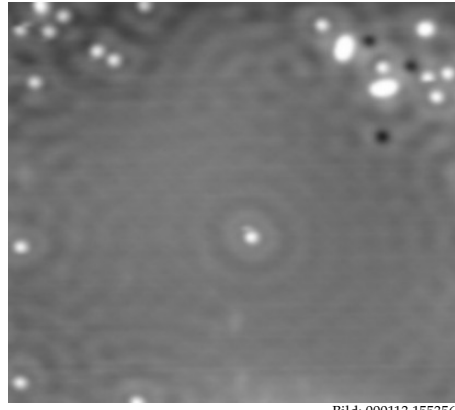


Bild: 000113.155356

240Å × 220Å; 1.3nA; +105mV

Abbildung 5.4: Zur Untersuchung der Diffusion wurde die Technik der lateralen, atomaren Manipulation eingesetzt, um alle Adatome in einem Umkreis von ca. 75Å um das zu untersuchende Adatom zu entfernen. Oben links am Adatom in der Mitte des Bildes kann man erkennen, daß das Adatom nach unten rechts gesprungen sein muß, während es gerade gescannt wurde.

es zunächst notwendig, die Diffusion eines einzelnen Cu-Adatoms zu untersuchen: einerseits zur Bestimmung der Diffusionsbarriere und andererseits, um mögliche Einflüsse der Spitze bei der Bestimmung des Wechselwirkungspotentials ausschließen zu können. Die Bewegung einzelner Cu-Adatome auf der Cu(111)-Oberfläche wurde durch die Aufnahme von Serien aufeinanderfolgender STM-Bilder verfolgt. Die Bedeckung wurde mit wenigen tausendstel Monolagen (ML) sehr niedrig gewählt, und zusätzlich wurde die laterale atomare Manipulation verwendet [ES90, NMR95, BMR97, MR97, MRZ⁺00], um in einem Umkreis von ca. 75Å um das zu untersuchende Cu-Adatom alle anderen Adatome zu entfernen. Damit ist gewährleistet, daß die Diffusion nicht durch benachbarte Adatome beeinflusst wird. Die Position auf der Probe wurde dabei so gewählt, daß in diesem Umkreis auch keine anderen Defekte vorhanden waren. Eine solche Anordnung ist in Abbildung 5.4 gezeigt.

Es wurde für je zwei aufeinanderfolgende Bilder ermittelt, wie weit sich das Adatom von seinem ursprünglichen Platz entfernt hat. Dies ist in Abbildung 5.5 an einer Serie von 252 Einzelbildern für eine feste Temperatur gezeigt. Man erkennt die hexagonale Struktur des Substrates, was bedeutet, daß die thermische Drift zwischen zwei Bildern gering und die Platzbestimmung genau ist, d. h., es kann exakt bestimmt werden, ob das Adatom noch auf der ursprünglichen Position sitzt oder um wieviele Gitterplätze es sich von seiner ursprünglichen Position entfernt hat.

Abbildung 5.5 enthält auch Information bezüglich des Adsorptionsplatzes: Bei metallischer Homoepitaxie, wie in diesem Fall, sind die bevorzugten Plätze die höchstkoordinierten Muldenplätze, im folgenden auch hollow sites genannt. Für die (111)-Oberfläche gibt es pro Oberflächeneinheit jedoch zwei solcher Plätze, die bezüglich der obersten Atomlage gleich sind. Sie lassen sich nur aufgrund der darunterliegenden Atomlage weiter unterscheiden: Es gibt Plätze, die bezüglich der zwei obersten Atomlagen auf einem fcc-Gitterplatz (face centered cubic) liegen, und solche, die bezüglich dieser Atomlagen auf einem hcp-Gitterplatz (hexagonal close-packed) liegen. Man nennt diese dementsprechend fcc- oder hcp-Gitterplätze. Wie in Abbildung 5.6 verdeutlicht, befindet sich ein hcp-Gitterplatz, im Gegensatz zu einem fcc-Gitterplatz, direkt über einem Atom in der zweitobersten Lage.

Aus theoretischen und experimentellen Arbeiten ist bereits bekannt, daß bei Selbstdiffusion auf (111)-Oberflächen für unterschiedliche Metalle manchmal die fcc- und manchmal die hcp-Plätze energetisch günstiger sind [WE90, FNK94, SS96, HSDW00]. In machen Fällen ist der Energieun-

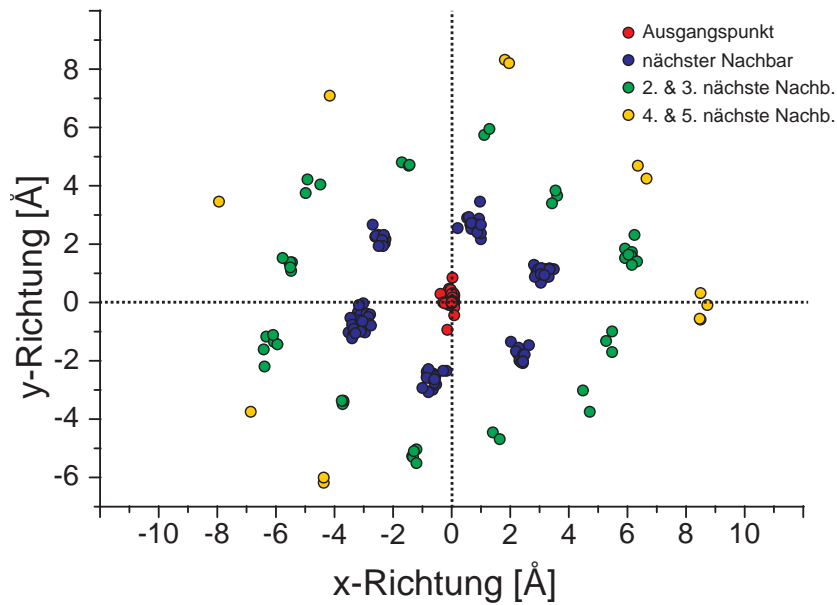


Abbildung 5.5: Relative Bewegungen eines einzelnen Kupferatoms zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Bildern mit $\Delta t = 200\text{s}$. Man erkennt die hexagonale Struktur des Substrates und kann exakt bestimmen, auf welchem atomaren Gitterplatz sich das Adatom relativ zum vorangegangenen Bild befindet.

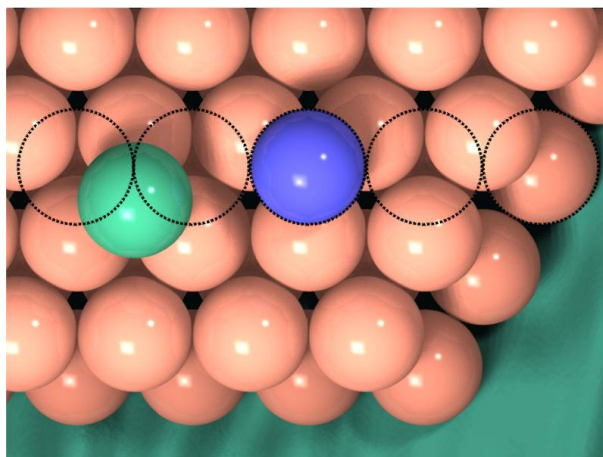


Abbildung 5.6: Kugelmodell zweier Lagen einer Cu(111)-Oberfläche zur Verdeutlichung des Unterschiedes zwischen einem fcc- (linke Kugel) und einem hcp-Adsorptionsplatz (rechte Kugel). Die gestrichelten Kreise geben Atompositionen der zweitobersten Lage an.

terschied ΔE jedoch so klein, daß beide Plätze besetzt werden können [WE92]. In diesem Fall kann aus dem Besetzungsverhältnis der beiden Adsorptionsplätze $n^{\text{hcp}}/n^{\text{fcc}}$ die Differenz der freien Energie bestimmt werden:

$$\Delta F = \Delta E - \Delta S \cdot T = kT \cdot \ln(n^{\text{hcp}}/n^{\text{fcc}}). \quad (5.1)$$

Man könnte zunächst vermuten, daß die Entropiedifferenz ΔS verschwindet, da fcc- und hcp-Plätze gleich häufig sind, wenn aber ein Unterschied in dem präexponentiellen Faktor ν_0 für die beiden Plätze besteht, so bedeutet dies ebenfalls eine Entropiedifferenz [WE92]

$$\Delta S = k \cdot \ln(\nu_0^{\text{hcp}}/\nu_0^{\text{fcc}}). \quad (5.2)$$

Abbildung 5.5 zeigt, daß für Cu/Cu(111) ein Cu-Adatom bei dieser Temperatur nur auf einem der beiden Plätze zu finden ist. In Abschnitt 5.8 wird gezeigt werden, daß es sich hierbei um den hcp-Gitterplatz handelt. Der Unterschied der freien Energie ΔF für die beiden unterschiedlichen Plätze, der ebenfalls nur mit Hilfe der Kristallstruktur unterhalb der obersten Atomlage erklärbar ist, kann damit nach unten abgeschätzt werden: Da in den über tausend für die Diffusionsmessungen exakt ausgewerteten STM-Bildern der Adsorptionsplatz immer vom gleichen Typ ist, gilt:

$$\Delta F = F^{\text{fcc}} - F^{\text{hcp}} \geq kT \cdot \ln(1000) \geq 6\text{meV}. \quad (5.3)$$

Da die unterschiedlichen Plätze bezüglich der obersten Lage äquivalent sind, sollte sich der präexponentielle Faktor ν_0 für beide Plätze nur geringfügig unterscheiden. Nimmt man an, daß sich dieser Unterschied auf einen Faktor von maximal 10 beläuft, so kann für die Energiedifferenz ΔE eine untere Schranke von 4.5meV angegeben werden.

Zunächst ist es wichtig, den Einfluß der Spitze auf die Bewegung des Adsorbates zu untersuchen, um später mögliche Spitzeneffekte ausschließen zu können. Ein Anzeichen für spitzeninduzierte Diffusions sprünge wäre z. B. eine richtungsabhängige Sprungverteilung aufgrund des Abrasterns der Probe. Wie man in Abbildung 5.5 erkennen kann, ist die Sprunghäufigkeit in die unterschiedlichen Richtungen jedoch homogen verteilt.

Es wurden nun für eine feste Temperatur drei Serien von je mindestens 100 Einzelbildern mit drei stark unterschiedlichen Tunnelströmen, aber gleichem zeitlichem Abstand der Bilder aufgezeichnet. Diese Serien wurden wie oben geschildert ausgewertet und die Sprünge zwischen je zwei Bildern bestimmt. Der Anteil der Bilder an einer Serie, für die das Adatom an seiner ursprünglichen Position bzw. auf dem nächsten, übernächsten oder einem weiter entfernten Nachbarplatz gefunden wurde, ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Man sieht, daß die Diffusion für die unterschiedlichen Tunnelwiderstände von 21G Ω , 1.5G Ω und 80M Ω im Rahmen der Genauigkeit gleich ist. Außerdem ist die relative Verteilung der unterschiedlichen Sprünge konsistent mit der theoretischen Erwartung für diese bestimmte Sprungrate (Berechnung s. u.). Für die gezielte laterale Manipulation von Cu-Adatomen sind im Vergleich dazu wesentlich kleinere Tunnelwiderstände von unter 500K Ω notwendig.

Um die Sprungrate aus einer solchen Verteilung zu bestimmen, müssen die möglichen Wege des Adsorbates in Betracht gezogen werden: Wenn das Adsorbat am Ursprungsort gefunden wird, so kann es entweder gar nicht gesprungen sein, oder aber es kann mehrfach gesprungen und zufällig wieder am Ursprungsort angekommen sein. Durch einfaches Abzählen der Sprungmöglichkeiten erhält man beispielsweise, daß, wenn das Adsorbat zwischen zwei Bildern dreimal gesprungen ist, die Wahrscheinlichkeit, es drei Plätze vom Ursprungsort entfernt zu finden, nur 14% beträgt. Dementsprechend muss die tatsächliche Anzahl der Sprünge, die das Adsorbat während der Aufnahme einer Serie gemacht hat, aus den tatsächlich beobachteten Bewegungen errechnet werden.

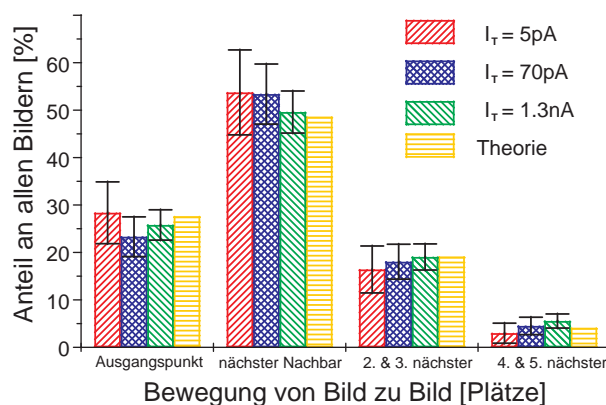


Abbildung 5.7: Diffusionsschritte einzelner Kupferadatome zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Bildern mit $\Delta t = 200\text{s}$ für unterschiedliche Tunnelströme und die theoretische Verteilung für diese bestimmte Sprungrate. Die Probenspannung betrug $U = 105\text{mV}$, die Temperatur $T = 11.5\text{K}$.

Je größer die tatsächlich beobachteten Sprünge sind, desto größer ist das sich aus der Berechnung ergebende Fehlerintervall, d. h. desto mehr Sprünge konnten nicht direkt beobachtet werden, sondern müssen durch die Rechnung abgeschätzt werden. Springt das Adsorbat jedoch sehr selten, ergibt sich der Fehler aus der Gesamtzahl der Sprünge N zu einem relativen Fehler von $1/\sqrt{N}$. Es gibt also nur einen relativ kleinen Bereich der Sprungrate von einigen mHz, der mit dieser Methode sinnvoll untersucht werden kann.

Bei der Auswertung der experimentellen Daten wurden die zweit- und die drittnächsten Nachbarplätze in eine Kategorie zusammengefaßt, da sie beide über zwei Diffusionsschritte erreichbar sind. Analog wurden auch die viert- und fünftnächsten Nachbarplätze behandelt, die jeweils durch mindestens drei Diffusionsschritte erreichbar sind.

Ist die Sprungrate einmal bestimmt, kann man umgekehrt mit ähnlichen Überlegungen ausrechnen, welche Verteilung der unterschiedlichen beobachteten Sprungweiten zu erwarten ist. Dazu betrachtet man zunächst die eindimensionale Diffusion [Ehr66]: Nach einer bestimmten Zeit t und bei einer Sprungrate ν hat das Adsorbat im Mittel $\bar{N} = \nu \cdot t$ Schritte gemacht. Es hat dann durchschnittlich $\bar{N}/2$ Schritte in jede Richtung zurückgelegt. Die Wahrscheinlichkeit für eine bestimmte Anzahl k von Schritten in eine Richtung ist durch die Poisson-Verteilung gegeben:

$$P_k = \frac{e^{-\bar{N}/2} (\bar{N}/2)^k}{k!}. \quad (5.4)$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß das Adsorbat m Schritte mehr nach rechts als nach links gemacht hat, wobei die Reihenfolge der Schritte keine Rolle spielt, ist damit

$$P_m = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{e^{-\bar{N}/2} (\bar{N}/2)^{i+m}}{(i+m)!} \cdot \frac{e^{-\bar{N}/2} (\bar{N}/2)^i}{i!} = e^{-\bar{N}} \cdot \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(\bar{N}/2)^{2i+m}}{i!(i+m)!} = e^{-\bar{N}} \cdot I_m(\bar{N}), \quad (5.5)$$

wobei I_m die m . Besselfunktion der ersten Art ist. Dies gilt natürlich zunächst nur für positive Werte von m . Da das Problem aber symmetrisch ist, kann man obige Gleichung auf negative Werte von m erweitern, indem man m durch $|m|$ ersetzt. Für große \bar{N} kann diese Funktion gut durch eine Gaußverteilung genähert werden, aber in diesem Diffusionsexperiment untersuchen wir einige wenige Diffusionsschritte pro Bild-zu-Bild-Zeitintervall und befinden uns im Bereich kleiner \bar{N} . Dieses Konzept kann nun auf die Diffusion auf einer (111)-Oberfläche übertragen werden. Dazu betrachtet man die Diffusion in die drei Symmetrierichtungen zunächst als unabhängig voneinander. Da man aber auf unterschiedlichen Wegen zum gleichen Platz gelangen kann, muß man noch über

alle diese unterschiedlichen Möglichkeiten summieren. Die unterschiedlichen Möglichkeiten von Vorwärts- und Rückwärtsbewegungen innerhalb einer Richtung sind schon in der Besselfunktion berücksichtigt. Zusätzlich kommt für die (111)-Oberfläche die Möglichkeit hinzu, daß das Adsorbat im Kreis diffundiert ist. Legt man die positiven Zählrichtungen im 120° -Winkel zueinander, so entspricht eine redundante Bewegung einer Diffusion gleicher Anzahl Schritte in alle drei Richtungen. Da die Reihenfolge der Einzelschritte bei diesen Überlegungen keine Rolle spielt, ist jede mögliche redundante Bewegung erfaßt, wenn man über alle Bewegungen mit gleicher Anzahl von Schritten in alle drei Richtungen summiert. Bezeichnen die Variablen m, n, o die Entfernung eines Platzes vom Ursprung in die drei Richtungen in ganzzahligen Sprungweiten, so gilt für die Wahrscheinlichkeit, das Adsorbat nach der Zeit t am Platz mno zu finden:

$$P_{mno} = \sum_{i=-\infty}^{\infty} I_{|m+i|}(\bar{N}/3) \cdot I_{|n+i|}(\bar{N}/3) \cdot I_{|o+i|}(\bar{N}/3). \quad (5.6)$$

Selbstverständlich sind nur zwei Variablen notwendig, um den Platz auf der Oberfläche zu definieren. Man kann also ohne Beschränkung der Allgemeinheit $o = 0$ setzen und den Platz nur mit mn bezeichnen. Leider muß die Summe numerisch bestimmt werden, aber für kleine \bar{N} konvergiert die Summe sehr schnell. Die Verteilung, die sich aus diesem Modell ergibt, stimmt innerhalb der statistischen Genauigkeit mit den Meßwerten überein (vgl. Abbildung 5.7). Um mögliche Spitzeneffekte weiter auszuschließen, wurden Serien aufgezeichnet, bei denen die Tunnelparameter gleich waren, aber der Zeitabstand zwischen zwei Bildern variiert wurde [MRPC96]. Die Sprungrate blieb dabei ebenfalls gleich.

Zusätzlich wurde versucht, die Diffusion der Atome mittels Atom-Tracking [Swa96] zu verfolgen. Dabei wird nicht wie gewöhnlich über die Oberfläche gescannt, sondern die Tunnelspitze befindet sich immer oberhalb des Adsorbates. Um der Diffusionsbewegung des Adsorbates folgen zu können, wird die Spitze immer ein wenig über dem Adsorbat hin und her bewegt und dabei der Gradient der Oberfläche lokal bestimmt. Die Spitze wird immer in Richtung des Gradienten bewegt und folgt damit dem Maximum der Korrugation und so dem Adsorbat. Bei stärkeren Störungen im Stromsignal kann das Adsorbat leicht verloren werden. Daher mußte für das Atom-Tracking ein Tunnelstrom von mindestens 1nA gewählt werden. Es stellte sich jedoch heraus, daß die so bestimmten Sprungraten von der aus Einzelbildern bestimmten erheblich nach unten abwichen. Dies verstärkte sich systematisch für größere Ströme und zeigt qualitativ, daß es für Ströme größer 1nA eine nicht vernachlässigbare Wechselwirkung zwischen Adatom und Spitze gibt. Im sonst üblichen Scanmodus ist die Spitze jedoch immer nur kurzzeitig über dem Adsorbat, so daß sich diese Wechselwirkung für 1nA noch nicht bemerkbar macht.

Schließlich ergab sich eine experimentelle Schwierigkeit bei der Bestimmung der Diffusionsbarriere: Die Temperatur wurde am Rastertunnelmikroskop und nicht an der Probe selbst gemessen. Den Temperaturunterschied zwischen Probe und Temperatursensor (Diode LakeShore DT-471) bestimmten wir durch eine zusätzliche Messung, bei der wir eine weitere solche Diode direkt an der Probe anbrachten. Da das Rastertunnelmikroskop gegen seine Umgebung thermisch entkoppelt ist, wohingegen die Probe thermisch leitend mit dem Rastertunnelmikroskop verbunden ist, ist der Temperaturunterschied mit weniger als einem Kelvin nur gering. Dieser Temperaturunterschied hängt innerhalb der relevanten Temperaturen nicht signifikant von der Temperatur selbst ab. Von der thermischen Ankopplung der Probe an das Rastertunnelmikroskop hängt er jedoch stärker ab. Wird also die Probe im Rastertunnelmikroskop bewegt, so ist mit einem geringfügig anderen Temperaturunterschied zum Rastertunnelmikroskop zu rechnen. Dies bedeutet, daß die Meßreihe zur Bestimmung der Diffusionsbarriere durchgeführt werden mußte, ohne daß die Probe zwischendurch bewegt wurde. Obwohl der Temperaturunterschied ΔT nur gering ist, muß er bei der Ermittlung der Diffusionsbarriere E_D und des präexponentiellen Faktors ν_0 , im folgenden

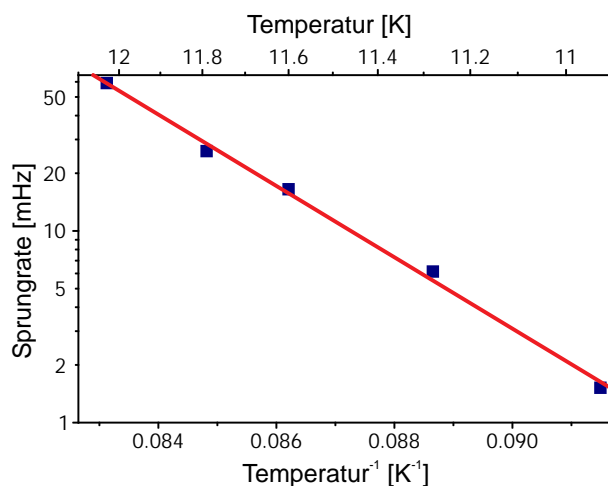


Abbildung 5.8: Arrhenius-Plot der Sprungrate. Die Ausgleichsgerade entspricht einer Diffusionsbarriere von $E_D = (37 \pm 5)\text{meV}$ und einer attempt frequency von $\nu_0 = 5 \times 10^{13 \pm 1}\text{Hz}$. Die experimentell bedingte Temperaturdifferenz zwischen Probe und Temperatursensor wurde in dieser Grafik bereits berücksichtigt.

attempt frequency genannt, berücksichtigt werden.

Abbildung 5.8 zeigt einen Arrhenius-Plot der Sprungrate. Jeder Punkt entspricht einer Serie von über 100 Einzelbildern, aus denen die Sprungrate bestimmt wurde. Die Punkte liegen sehr genau auf einer Geraden. Nach der exponentiellen Abhängigkeit der Sprungrate ν vom Kehrwert der Temperatur T

$$\nu = \nu_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_D}{kT}\right) \quad (5.7)$$

erhält man zunächst ohne Temperaturkorrektur eine Diffusionsbarriere von $E_D = 32\text{meV}$ und eine attempt frequency von $\nu_0 = 10^{13}\text{Hz}$.

Durch die konstante Temperaturdifferenz ΔT müssen die Werte für die Diffusionsbarriere und die attempt frequency nach oben korrigiert werden und man erhält unter Berücksichtigung weiterer Meßungenauigkeiten

$$E_D = (37 \pm 5)\text{meV} \quad \text{und} \quad \nu_0 = 5 \times 10^{13 \pm 1}\text{Hz}. \quad (5.8)$$

Die Fehlerintervalle kommen hierbei hauptsächlich durch die Temperaturdifferenz ΔT zustande, da der relative Fehler $\frac{\Delta T}{T}$ doppelt in den relativen Fehler $\frac{\Delta E}{E}$ eingeht. Der sehr kleine Wert für die Diffusionsbarriere ist mit dem mittels Effective Medium Theory berechneten Wert verträglich (53meV [Sto94]) und stimmt mit der experimentellen Bestimmung dieses Wertes aus Untersuchungen des Wachstums mit Hilfe der Nukleationstheorie überein (30_{-5}^{+10}meV [WLK+96]). Der Wert der attempt frequency widerspricht jedoch den extrem niedrigen attempt frequencies, die aus Wachstumsexperimenten für Adsorbat/Substrat Systeme mit Diffusionsbarrieren von unter 100meV mittels Nukleationstheorie berechnet wurden [BBF+00].

5.2 Bestimmung des Paarpotentials zwischen Cu-Adatomen

Zur Bestimmung des Paarpotentials wurde eine Analyse angewendet, ähnlich zu der, die in den Feldionenmikroskopie-Messungen von Tsong [Tso73, Tso88] angewendet wurde. Im thermischen Gleichgewicht bei einer festen Temperatur T kann das Paarpotential aus der Wahrscheinlichkeitsverteilung $g(d)$, zwei Adatome in einem bestimmten Abstand d vorzufinden, bestimmt werden.

Zur Bestimmung der Verteilung $g(d)$ wurde eine Serie von 3400 Einzelbildern bei einer festen Temperatur von 13K aufgenommen. Der Tunnelstrom war mit $I_T = 200\text{pA}$ bei einer Probenspannung von 300mV in einem Bereich, für den keinerlei Beeinflussung der Adatombewegung im normalen Scanmodus gefunden wurde (siehe Abschnitt 5.1). Die Atom-Tracking Methode konnte ohnehin nicht eingesetzt werden, da für die Bestimmung des Paarpotentials mindestens die Bewegung zweier Adsorbate gleichzeitig verfolgt werden muß. Die Bedeckung war mit unter 0.003 Monolagen niedrig genug, um nur das Paarpotential und keine Wechselwirkungen zwischen mehr als zwei Adatomen zu messen [Tso88] (siehe dazu Abschnitt 5.5 und 5.6). Die Sprungrate betrug 0.1 Sprünge pro Sekunde, und alle 30 Sekunden wurde ein Bild aufgezeichnet. Der Scanvorgang für ein Bild dauerte 21 Sekunden und die Bildgröße beträgt $130\text{\AA} \times 130\text{\AA}$. Ein Bild aus dieser Serie ist in Abbildung 5.9 gezeigt.

Die Sprungrate wurde über die Temperatur so gewählt, daß einerseits aufeinanderfolgende Bilder in ausreichender Weise voneinander statistisch unabhängig sind, andererseits jedoch nicht zu viele Sprünge während der Datenaufnahme innerhalb eines Bildes stattfinden. Aus den obigen Angaben kann man die beiden Effekte abschätzen: So ist zwischen je zwei Bildern jedes Adatom im Mittel dreimal gesprungen; bezogen auf den Abstand zwischen zwei Adatomen haben also jeweils sechs Sprünge stattgefunden, die für eine möglichst große statistische Unabhängigkeit wichtig sind (siehe auch Abschnitt 5.5).

Andererseits, wenn sich zwei Adatome im Abstand von 70\AA zueinander befinden, werden sie im ungünstigsten Fall 11 Sekunden zeitversetzt voneinander gescannt. Dabei sind beide Adatome also im Mittel je einmal gesprungen. Eine Verbreiterung des Histogrammes durch diesen Umstand tritt nur dann auf, wenn, nachdem das erste Adatom gescannt wurde, das erste Adatom parallel zur Verbindungsachse der beiden Adatome springt und dann, als Folge des veränderten Potentialverlaufes, das zweite Adatom ebenfalls parallel zur Verbindungsachse springt – und dies alles innerhalb der 11 Sekunden, bevor das zweite Adatom gescannt wird. In diesem ungünstigsten Fall würde dann ein Abstand in ein benachbartes Intervall im Histogramm fallen und so dieses leicht verbreitern. Eine Abschätzung mit diesen Werten ergibt, daß für die größten erfaßten Adatomabstände die Modulation der Abstandsverteilung durch diesen Effekt etwa um 5% reduziert wird, für kleinere Adatomabstände ist die Verbreiterung entsprechend kleiner. Dieser Effekt ist somit für diese Parameter bei der Potentialbestimmung vernachlässigbar.

Aus den 3400 Einzelbildern wurden mehr als 65000 Abstände zwischen Adatomen bestimmt. Dazu wurde ein Programm erstellt, das die Adatom-Positionen in den STM-Bildern erkennen kann. Pixelweise wird an jeder Position des Bildes die Übereinstimmung des lokalen Bildausschnittes zu einer 2D-Gaußkurve bestimmt. Die 2D-Gaußkurve modelliert dabei sehr gut die Korrugation eines Adatoms. An Positionen, an denen die Übereinstimmung einen voreingestellten Schwellenwert überschreitet, wird die 2D-Gaußkurve dann an den lokalen Bildausschnitt angefitet und so die Position der Adatome ohne Beschränkung auf ganzzahlige Pixelabstände bestimmt. Adatome im Randbereich des Bildes werden dabei nicht angefitet und bleiben unberücksichtigt, da bei Adatomen, deren Korrugation schon teilweise außerhalb des Bildes liegt, die Position nicht verlässlich genug bestimmt werden kann. Damit beschränkt sich der wirklich ausgewertete Anteil jedes Bildes auf $110\text{\AA} \times 110\text{\AA}$. Erkannte Adatompositionen werden im Bild markiert, so daß man am Bildschirm verfolgen kann, ob auch alle Adatome richtig erkannt werden. Aus den in jedem Bild bestimmten Adatompositionen errechnet das Programm alle wechselseitigen Abstände zwischen den Adatomen ohne jede Selektion.

Aus bereits erläuterten Gründen waren bei dieser Messung die Scangeschwindigkeit und die Wahl eines kleinen Stromes wichtiger als die Auflösung der Bilder. Es wurde die vergleichsweise geringe Auflösung von $128 \times 128 \text{Pixel}^2$ gewählt. Der Pixelabstand beträgt damit ca. 1.0\AA . Die Genauigkeit

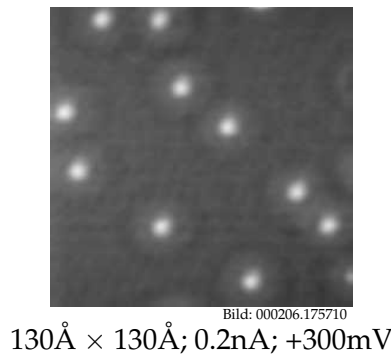


Abbildung 5.9: Typisches STM-Bild aus der Serie, die für die Abstandsbestimmung herangezogen wurde. Die Position auf der Probe wurde so gewählt, daß kein störender Defekt innerhalb der STM-Bilder ist.

der Abstandsbestimmung des Programmes liegt bei diesen Bildern bei etwa 0.5\AA .

Es muß berücksichtigt werden, daß das diskrete Gitter des Substrates schon dadurch zu einer Modulation in der Abstandsverteilung führen kann, daß die Anzahl möglicher Abstandskonfigurationen von Intervall zu Intervall im Histogramm der Abstandsverteilung variiert. Wie in Abschnitt 5.5 gezeigt werden wird, kann dies hier aufgrund der vielen möglichen Konfigurationen bei den relevanten Abständen und der Verschmierung des diskreten Gitters durch eine endliche Genauigkeit in der Abstandsbestimmung ebenfalls vernachlässigt werden.

Durch die unterschiedlichen Scangeschwindigkeiten in x - und in y -Richtung und der Hysterese der Piezos ergibt sich die Notwendigkeit einer unterschiedlichen Längeneichung der beiden Richtungen. Insbesondere für die Bestimmung eines oszillatorischen Potentialverlaufs ist dies essentiell, da bei auch nur gering fehlerhafter relativer Kalibrierung für die unterschiedlichen Richtungen gerade ein Maximum der Abstandszählrate für die eine Richtung mit einem Minimum der Zählrate in die andere Richtung zusammenfallen kann. Um diese relative Längeneichung möglichst exakt zu machen, wurde in zwei getrennten Programmdurchläufen je ein Histogramm aller Abstände bestimmt, die nahezu parallel zur x -Richtung verlaufen, und ein Histogramm der Abstände, die in etwa parallel zur y -Richtung verlaufen. Die Längeneichung wurde dann so kalibriert, daß die beiden Histogramme gut übereinander paßten. Schließlich wurde in einem weiteren Durchlauf mit der entsprechenden Längeneichung das Histogramm aller Abstände bestimmt.

Zusätzlich zur Längeneichung ist notwendig, daß während der Datenaufnahme keine thermisch bedingte Drift innerhalb der einzelnen Bilder auftritt. Um dies ausschließen zu können, wurde der Heizstrom, der das STM auf Temperatur hält, nicht geregelt, sondern es wurde mit einer sehr geringen, dafür aber konstanten Leistung im Bereich von wenigen $100\mu\text{W}$ geheizt. Vor Beginn der einzelnen Messungen wurde jeweils ca. sechs Stunden gewartet, bis sich das ganze STM vollständig im thermischen Gleichgewicht befand.

Abbildung 5.10 zeigt die Abstandsverteilung $g(d)$ für Abstandsintervalle bis zu 75\AA als Histogramm. Man sieht in der Verteilung deutliche Minima und Maxima, die in gleichmäßigem Abstand voneinander zu finden sind. Um hieraus das Wechselwirkungspotential zu bestimmen, müssen zwei geometrische Faktoren berücksichtigt werden. Zum einen steigt die Anzahl möglicher Adsorptionsplätze linear mit dem Abstand d . Dies ist in dem Histogramm durch die gepunktete Linie gekennzeichnet. Zum anderen muß berücksichtigt werden, daß die Bilder eine endliche Größe haben. Mit wachsendem Abstand d steigt also die Wahrscheinlichkeit, daß sich zu einem im Bild sichtbaren Adatom ein weiteres Adatom außerhalb des Bildes befindet, so daß deren Abstand nicht gemessen werden kann. Um dies quantitativ zu erfassen, betrachtet man ein Cu-Adatom, dessen Abstand x zum Bildrand kleiner sei als der zu untersuchende Abstand d . Ein Kreis mit dem Ra-

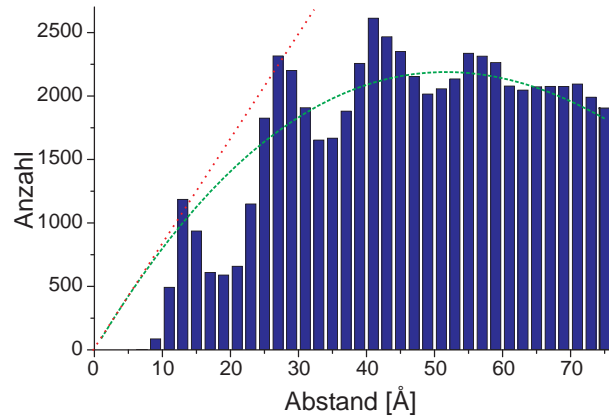


Abbildung 5.10: Histogramm der gemessenen Abstandsverteilung zwischen je zwei Cu-Adatomen. Man erkennt deutliche Minima und Maxima in der Verteilung. Die gepunktete Kurve zeigt den linearen Anstieg der möglichen Adsorptionsplätze für einen bestimmten Abstand d , während die gestrichelte Kurve zusätzlich eine geometrische Korrektur aufgrund der endlichen Größe der Rastertunnelmikroskopbilder beinhaltet.

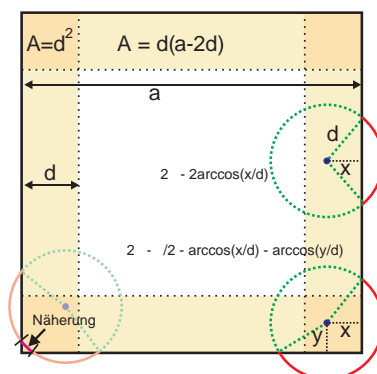


Abbildung 5.11: Geometrisches Modell zur Berechnung des Einflusses der endlichen Größe der STM-Bilder auf die gemessene Abstandsverteilung (weitere Erläuterungen im Text).

dius d um dieses Atom liegt zu einem Anteil $2 \cdot \arccos(x/d)/2\pi$ außerhalb des Bildes (siehe Kreis am rechten Rand in Abbildung 5.11). Dies entspricht der Wahrscheinlichkeit, daß sich ein zweites Adatom für diesen Abstand außerhalb des Bildes befindet. Für den gesamten Randbereich für $d \geq x \geq 0$ ist die Wahrscheinlichkeit, daß das ein zweites Adatom innerhalb des Bildes ist,

$$P_{Rand} = 1 - \int_0^d \frac{\arccos(x/d)}{d\pi} dx = 1 - 1/\pi. \quad (5.9)$$

Falls sich das Adatom in einer Ecke des Bildes befindet, d. h. zu einem Bildrand den Abstand $x < d$ und zu einem anderen Bildrand den Abstand $y < d$ besitzt (siehe Kreis in der rechten, unteren Ecke in Abbildung 5.11), dann gilt ganz analog

$$P_{Ecke} = 1 - \int_0^d \int_0^d \left(\frac{\arccos(x/d)}{2d^2\pi} + \frac{\arccos(y/d)}{2d^2\pi} + \frac{\pi/2}{2d^2\pi} \right) \cdot dx \cdot dy = 1 - 1/\pi - 1/4. \quad (5.10)$$

Diese Gleichung für die Ecke des Bildes beinhaltet eine kleine Näherung für Adatompositionen, für die gilt $x < d, y < d$ aber $\sqrt{(x^2 + y^2)} > d$ (siehe Kreis in der linken, unteren Ecke in Abbildung 5.11). Die Näherung besteht darin, daß vereinfachend angenommen wird, daß die in Abbildung 5.11 durchgezogen eingezeichneten Teilbereiche der Kreise komplett außerhalb des STM-Bildes liegen. Diese Näherung wirkt sich für die Funktion $P(d)$ (siehe unten) nur sehr geringfügig aus. Wenn man außerdem zur Berechnung von $P(d)$ die Bildgröße a etwas größer wählt (in unserem Fall +2%), kann man den Fehler dieser Näherung zum großen Teil kompensieren. In diesem konkreten Fall beträgt die dann verbleibende Abweichung weniger als 1%, was deutlich kleiner ist als die statistisch bedingten Abweichungen im Histogramm.

Für das gesamte quadratische Bild mit der Kantenlänge a müssen nun diese Werte mit dem jeweiligen Flächenanteil des Bildrandes bzw. der Ecke multipliziert werden. Zusätzlich muß man diesen Korrekturfaktor wegen des linearen Anstiegs der Adsorptionsplätze mit dem Abstand d multiplizieren

$$P(d) = d \cdot \underbrace{\left(1 - \frac{d(4a - 4d + \pi d)}{\pi a^2} \right)}_{\text{endliche Bildgröße}}. \quad (5.11)$$

Dieser Faktor ist im Histogramm (Abbildung 5.10) als gestrichelte Kurve eingezeichnet. Wäre keine Wechselwirkung vorhanden, müßte die Abstandsverteilung $g(d)$ dieser Kurve folgen.

Das Paarpotential $E(d)$ kann nun mit

$$E(d) = -kT \ln \left(\frac{g(d)}{P(d)} \right) \quad (5.12)$$

berechnet werden.

Das Paarpotential, das in Abbildung 5.12 zu sehen ist, oszilliert mit der halben Fermiwellenlänge $\lambda_F/2$ und fünf Potentialminima können aufgelöst werden. Die Potentialminima befinden sich bei 12,5, 27, 41,5, 56,5 und 71 Å. Die Einhüllende fällt für große Abstände mit $\sim 1/d^2$ ab, wie man am Fit im Inset (gepunktete Kurve) erkennen kann. Während der Fit für Abstände größer 20 Å mit den Meßdaten sehr gut übereinstimmt, kann man erkennen, daß für kleinere Abstände das Paarpotential von dem asymptotischen Verhalten abweicht. Insbesondere erkennt man, daß das erste Minimum nicht tiefer ist als das zweite und außerdem für Abstände unter 10 Å eine starke repulsive Kraft einsetzt. Diese repulsive Kraft verhindert, daß sich aus einzelnen Cu-Adatomen Dimere und größere Inseln bilden. Die Analyse der Abstandsverteilung erlaubt die Bestimmung des Paarpotentials bis herunter zu 7 Å Abstand, kleinere Abstände werden bei dieser Temperatur zu selten angenommen. Die Potentialbarriere für kleinere Abstände kann aber aus der Temperatur abgeschätzt

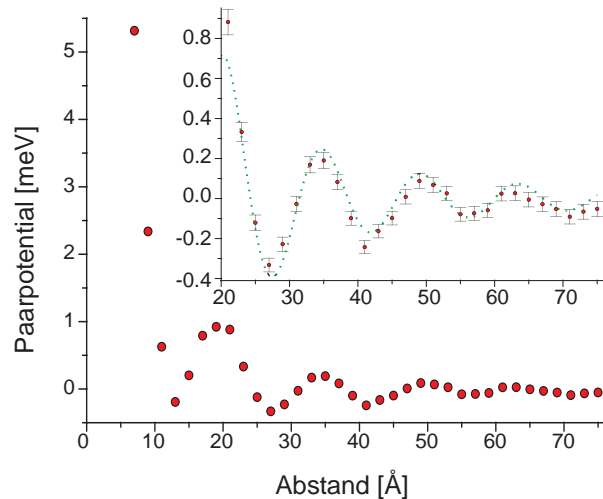


Abbildung 5.12: Paarpotential zwischen zwei Cu-Adatomen. Im Inset sieht man dieses Paarpotential für größere Abstände in einer anderen Skala. Die gepunktete Linie zeigt einen Fit gemäß Gleichung 5.22 aus Abschnitt 5.4 mit den Parametern $A = 0.08$ und $\phi_F = 0.3\pi$

werden, bei der sich Dimere formen. Dimerbildung kann man bei einer Temperatur zwischen 19K und 21K beobachten, was bedeutet, daß die Barriere (55 ± 5) meV groß ist (inklusive der 37 meV Diffusionsbarriere). Um das Paarpotential für Abstände kleiner 20 \AA zu verstehen, muß man die substratvermittelte elastische [LK77], die elektrostatische und den nicht-asymptotischen Teil der indirekten elektronischen Wechselwirkung berücksichtigen. Diese Wechselwirkungen wurden sowohl experimentell mit Rastertunnelmikroskopie [ÖPS⁺99] als auch theoretisch mit Dichte-Funktional-Theorie [FS00, BOH⁺00] untersucht.

Um diesen repulsiven Anteil genauer zu charakterisieren, kann der Abstand d_B , bei dem die Barriere für die Dimerbildung ihr Maximum hat, wie folgt abgeschätzt werden. Auch bei einer Depositionstemperatur deutlich unterhalb 20K bilden sich einige Dimere schon während des Aufdampfens. Setzt man voraus, daß die Adatome einzeln verdampft werden und beim Auftreffen auf das Substrat ihre kinetische Energie sehr schnell ans Substrat abgeben, d. h. thermalisieren, so kann man aus dem Verhältnis der Anzahl der Dimere zur Anzahl der Monomere eine capture region bestimmen: Die Adatome, die innerhalb dieser Fläche um ein anderes Adatom herum auf die Oberfläche treffen, bilden mit diesem Adatom einen Dimer. Für geringe Bedeckung ist diese Fläche gegeben durch [VSH84]

$$\text{capture region} = \frac{2 \cdot n_2}{n_1 \cdot \theta}, \quad (5.13)$$

mit der Monomerdichte n_1 , der Dimerdichte n_2 und der Bedeckung θ , die in \AA^{-2} und nicht in Monolagen angegeben werden muß. Diese Fläche läßt sich leicht in einen Radius umrechnen. Aus Auswertungen von unterschiedlichen, großen STM-Bildern ergibt sich ein Radius von $(5.2 \pm 0.7) \text{ \AA}$. Unter den genannten Voraussetzungen kann man diesen Radius als den Abstand betrachten, an dem die Potentialbarriere ihr erstes Maximum hat. Dies liegt somit bei etwa dem Doppelten des nächsten Nachbarabstandes. Sind die oben genannten Voraussetzungen nicht erfüllt, so ist die tatsächliche capture region kleiner und der Abstand von $(5.2 \pm 0.7) \text{ \AA}$ ist eine obere Grenze.

5.3 Lokale Zustandsdichte für unterschiedliche Adatomabstände

Eine Besonderheit der hier untersuchten Wechselwirkung ist, daß sowohl die wechselwirkenden Teilchen, nämlich die Adsorbate, als auch die Vermittler der Wechselwirkung, d. h. das 2D-Elek-

tronengas, mit dem STM gleichzeitig abgebildet werden können. Welches Verhalten zeigt also das 2D-Elektronengas für unterschiedliche Abstände der Adsorbate?

Um dies zu untersuchen, wurde die Proben temperatur des STM auf ca. 8K eingestellt, damit die Adatome nicht diffundieren. Zwei Adatome wurden dann mit Hilfe lateraler Manipulation in unterschiedlichen Abständen plaziert. Um die lokale Zustandsdichte am Fermi-niveau zu messen, wurden STM-Bilder bei einer sehr geringen Proben spannung von nur +5mV aufgezeichnet. Um zu erreichen, daß das in diesen STM-Bildern sichtbare, stehende Wellenfeld wirklich von den beiden im Bild befindlichen Streuern dominiert wird, wurden wie in den Diffusionsmessungen mittels lateraler Manipulation alle anderen Adsorbate in einem Umkreis von 75Å entfernt.

Die STM-Bilder in Abbildung 5.13 stellen einen direkten Zusammenhang zwischen dem Paarpotential und der lokalen Zustandsdichte zwischen den Adatomen her. Für Abstände entsprechend dem ersten und zweiten Potentialminimum zeigen die STM-Bilder eine Vertiefung zwischen den Adsorbaten, während sich für den Abstand am ersten Potentialmaximum eine Erhöhung zeigt.

Bei STM-Bildern, die, wie jene in Abbildung 5.13, mit sehr kleiner Tunnelspannung aufgezeichnet wurden, ist das Bild nach Tersoff und Hamann [TH85] näherungsweise eine Kontur konstanter lokaler Zustandsdichte am Fermi-niveau (siehe auch Abschnitt 2.2). Die lokale Zustandsdichte ist zwischen den Adatomen im Falle eines Potentialmaximums/-minimums erhöht/verringert.

Um ein besseres Verständnis des Zusammenhangs zwischen der LDOS und der Wechselwirkung zu bekommen, kann man mit Kenntnis der Streueigenschaften der Adatome die lokale Zustandsdichte am Fermi-niveau ausrechnen, die zumindest qualitativ den STM-Bildern in Abbildung 5.13 entsprechen sollte. In theoretischen Modellen werden die Adatome als δ -Streuer mit Absorption behandelt [HCLE94]. Dies ist dann gerechtfertigt, wenn die positive Ladung der Adatome durch die Volumenelektronen vollständig abgeschirmt wird. Die Abschirmlänge ist dabei kurz im Vergleich zur Wellenlänge der Oberflächenelektronen. Dadurch ist das Streupotential der Adatome für die Oberflächenelektronen δ -förmig. Ein punktförmiges Potential streut in alle Richtungen gleichmäßig, d. h., es handelt sich um einen sogenannten s-Streuer.

Zur Charakterisierung eines solchen Streuers gibt es zwei Parameter: seine Streuphase und Absorption. Die Streuphase ist dem Experiment leicht zugänglich, da die Streuung an einem einzelnen Adatom kreisförmige Modulationen der lokalen Zustandsdichte um das Adatom erzeugt [CLE93b, HCLE94]. Für die Berechnung des stehenden Wellenfeldes wählten Heller und seine Mitarbeiter einen Ansatz mit dem anschaulichen Bild, daß vom Ort der Spitze eine Kreiswelle ausgeht, diese an den unterschiedlichen Streuern einfach und mehrfach gestreut wird und am Ort der Spitze wieder mit sich selbst interferiert. Das stehende Wellenfeld existiert natürlich für besetzte Zustände auch ohne die Präsenz der Spitze, dieses Bild veranschaulicht aber die Herangehensweise der Streutheorie. Heller et al. geben folgende Gleichung als gute Näherung (für $kx > \frac{1}{2}$) der von der Tunnelspitze ausgehenden Welle an

$$a_T(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi kx}} e^{i(kx - \pi/4)}, \quad (5.14)$$

wobei k die Wellenzahl und x der Abstand zur Spitze ist. Für jeden Streuprozess an einem Adatom wird der Term

$$a(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi kx}} \frac{(r \cdot e^{i2\delta} - 1) \cdot e^{i(kx + \pi/4)}}{2i} \quad (5.15)$$

mit Gleichung 5.14 multipliziert. δ ist hierbei die Streuphase und r die Reflektionsamplitude. Die Änderung der lokalen Zustandsdichte ist dann bei Einfachstreuung an einem Adatom im Abstand r_1 durch $\Delta\rho = 2\Re(a_T(r_1)a(r_1))$ und bei Zweifachstreuung durch $\Delta\rho = 2\Re(a_T(r_1)a(d)a(r_2) + a_T(r_2)a(d)a(r_1))$ gegeben, wobei hier r_1 und r_2 die Abstände zu den beiden Adatomen sind und d

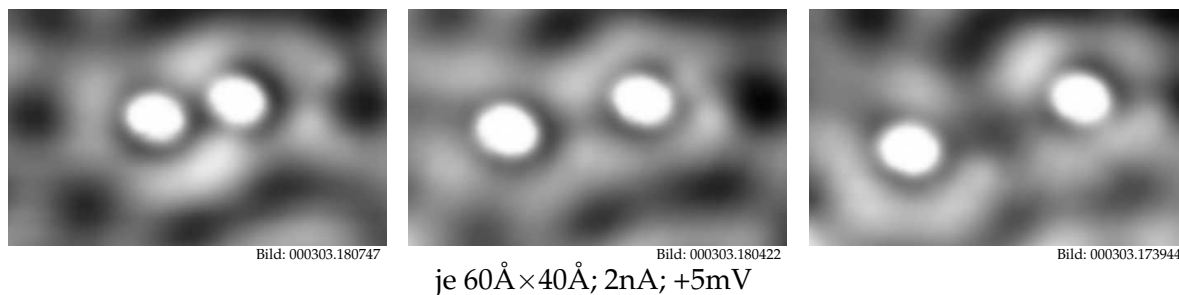


Abbildung 5.13: STM-Bilder für drei unterschiedliche Abstände der Adatome von 13\AA (links), 21\AA (mitte) und 27\AA (rechts). Diese Abstände entsprechen einem Potentialminimum, -maximum und -minimum. Die lokale Zustandsdichte ist zwischen den Adatomen im Falle eines Potentialmaximums/-minimums erhöht/verringert.

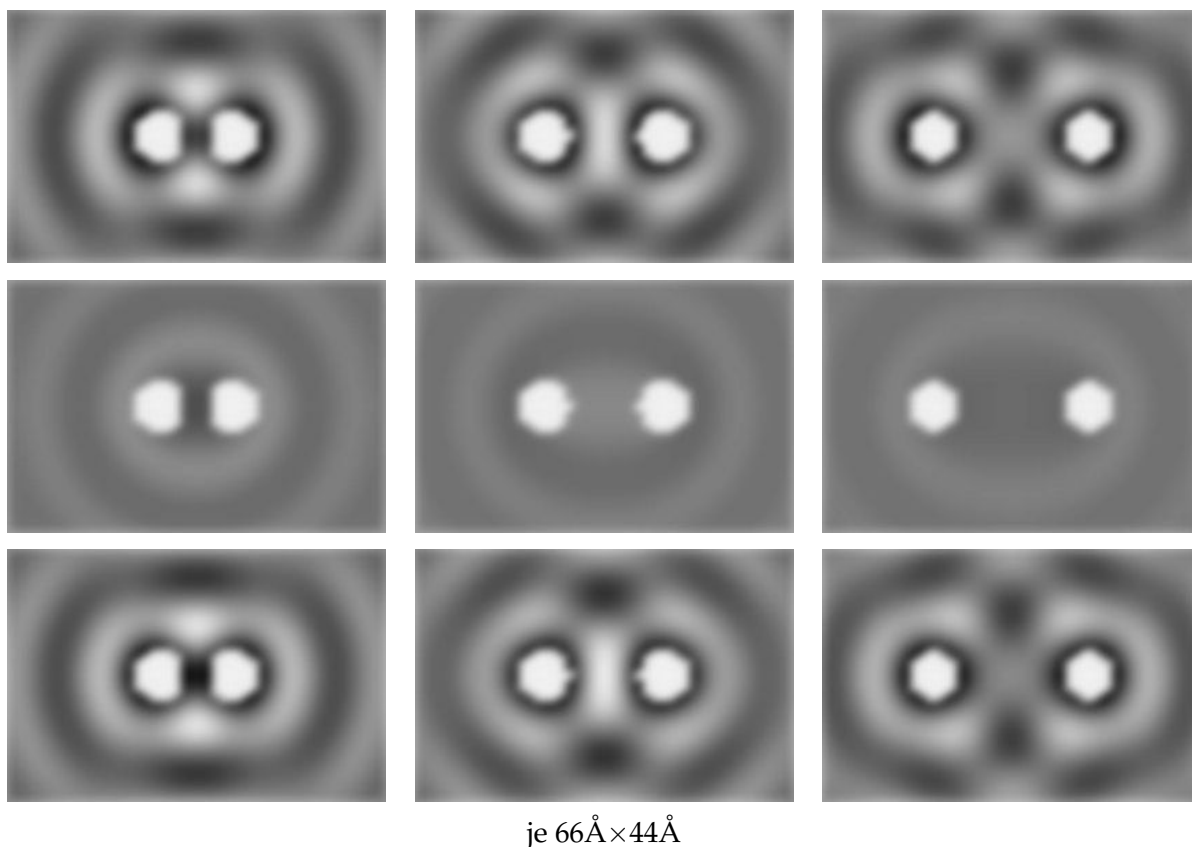


Abbildung 5.14: Berechnete LDOS-Bilder für die Adatom-Abstände von 13\AA (links), 21\AA (mitte) und 27\AA (rechts). Es wurde jeweils unterschieden in die Anteile der Einfachstreuung (oben), der Zweifachstreuung (mitte) und der Einfach- und Zweifachstreuung zusammen (unten). Alle Bilder sind mit der gleichen Graustufenskala dargestellt. Die weißen Kreisflächen sind als Adsorbate zusätzlich eingefügt, um besser mit Abbildung 5.13 vergleichen zu können.

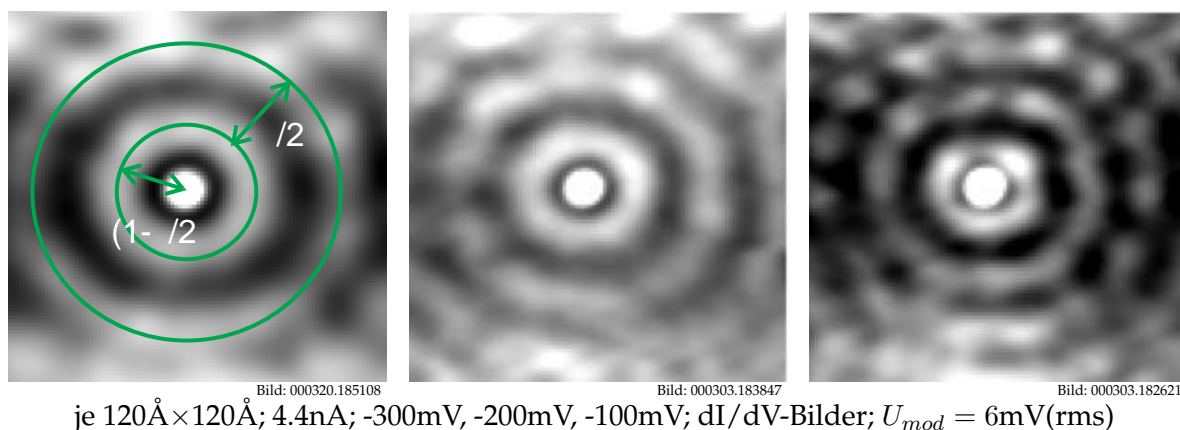


Abbildung 5.15: dI/dV -Bilder, aufgenommen im constant-height-mode, zur Bestimmung der Streuphase für unterschiedliche Energie, d. h. Tunnelspannungen.

der Abstand der Adatome untereinander ist. Diese beiden Terme lassen sich vereinfachen zu:

$$\Delta\rho(r_1, E) = 4\sqrt{A(\delta, r)} \frac{\cos(2kr_1 + \phi)}{\pi kr_1} \quad (5.16)$$

für die Einfachstreuung und

$$\Delta\rho(r_1, r_2, d, E) = 4A(\delta, r) \cdot \left(\frac{2}{\pi k}\right)^{3/2} \cdot \frac{\cos(k(d + r_1 + r_2) + \pi/4 + 2\phi)}{\sqrt{dr_1 r_2}} \quad (5.17)$$

für den Anteil der Zweifachstreuung mit

$$A(\delta, r) = \frac{1}{4}|1 - re^{i2\delta}|^2 = \frac{1}{4}(r^2 + 1 - 2r \cos(2\delta)) \quad (5.18)$$

und

$$\phi = \arctan\left(\frac{r \sin(2\delta)}{r \cos(2\delta) - 1}\right) + \frac{\pi}{2}. \quad (5.19)$$

Man sieht hier, daß die Kreiswellen für die Einfachstreuung durch die Phase ϕ und nicht direkt durch die eigentliche Streuphase δ gekennzeichnet sind. Insbesondere hat für eine Reflektionsamplitude $r = 0$ die Streuphase δ gar keinen Einfluß auf das Wellenfeld. Aus experimenteller Sicht scheint daher die Verwendung von ϕ zweckmäßiger, da diese Phase im direkten Zusammenhang zu den STM-Bildern steht.

Mit Hilfe von Gleichung 5.16 lassen sich die Wellenzahl k und die Phase ϕ in STM-Bildern bestimmen. Um dies für unterschiedliche Energie machen zu können, wurden dI/dV -Bilder im constant-height-mode aufgenommen. Diese geben näherungsweise die lokale Zustandsdichte um die angelegte Probenspannung wieder (siehe Abschnitt 2.3). Drei solcher Bilder sind in Abbildung 5.15 zu sehen. Zur Bestimmung der Phase wurden jedoch nicht nur, wie in Abbildung 5.15 suggeriert, die Radien der Kreiswellen ins Verhältnis gesetzt, sondern es wurden die dI/dV -Bilder numerisch an die Streufunktion (Gleichung 5.16) angefitet. Der Bildbereich direkt um die Adatome wurde bei dieser Prozedur nicht mit in Betracht gezogen, da die Korrugation in diesem Bildbereich durch die Adatome selber und nicht durch die Oberflächenelektronen dominiert ist. Außer der Phase ϕ erhält man aus dem Fit die Wellenzahl k in Abhängigkeit der Energie, was direkt die Dispersionsrelation des Oberflächenzustandsbandes ergibt [Hö94].

Die Phase für unterschiedliche Energie und die Dispersionsrelation ist in Abbildung 5.16 gezeigt. Die Absorption (durch Streuung in Volumenzustände) zu bestimmen, ist schwieriger. Dazu muß man das Wellenfeld von mindestens zwei Streuern untersuchen und dieses in Anteile der Einfach-

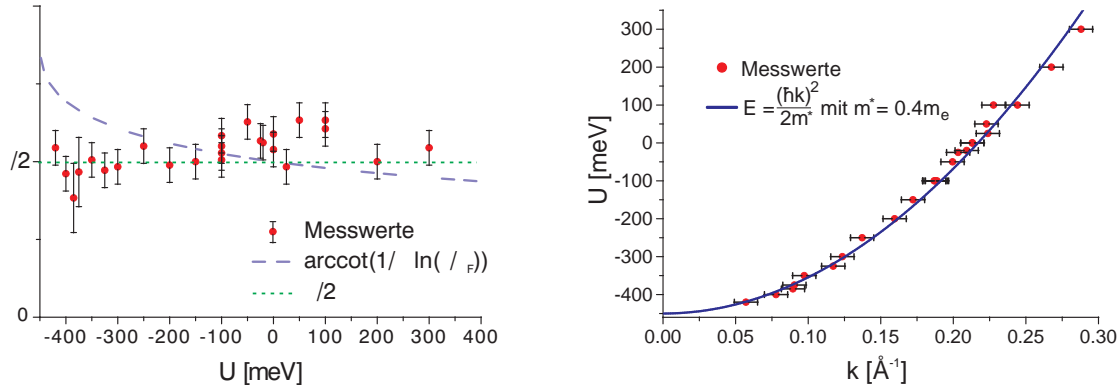


Abbildung 5.16: Links: Phase in Abhängigkeit der Probenspannung. Eine Phase gemäß $\text{arccot}(1/\pi \ln(\epsilon/\epsilon_F))$ erwartet man für einen Punktstreuer mit $\phi_F = \pi/2$ und $r \simeq 1$, eine konstante Phase von $\pi/2$ für einen schwarzen Streuer ($r = 0$). ϵ und ϵ_F sind hierbei die Energie und Fermienergie relativ zum Bandminimum. Rechts: Die Analyse der stehenden Wellen um die Streuer ergibt eine Dispersionsrelation mit einer Masse von $m^* = 0.40m_e$.

und Zweifachstreuung zerlegen. Anhand des Amplitudenverhältnisses der beiden Anteile kann man die Streuamplitude bestimmen.

Ein weiteres Kriterium für die Reflektionsamplitude ist aber der Verlauf der Phase mit der Energie: Für einen Punktstreuer mit einer Reflektionsamplitude $r \simeq 1$ erwartet man für $k \rightarrow 0$ ein Ansteigen der Phase ϕ [HP00], während man für einen schwarzen Streuer mit $r = 0$ eine konstante Streuphase von $\pi/2$ erwartet. Die in Abbildung 5.16 gezeigte, konstante Phase von $\phi \simeq \pi/2$ ist konsistent mit der eines schwarzen Streuers, der sehr stark in Volumenzustände streut. Einzelne Eisen-Adatome auf Cu(111) konnten außerdem durch schwarze Streuer ($r = 0$, $\phi = \pi/2$) gut modelliert werden [HCLE94]. In einer anderen Studie an einer Nanostruktur aus einzelnen Silber-Adatomen auf Ag(111) wurden anhand der gemessenen stehenden Wellenfeldern die Streuparameter gefittet und es zeigte sich, daß r zwar klein ist, aber nicht ganz verschwindet, und daß ϕ nicht konstant $\pi/2$ ist [BR02].

Abbildung 5.14 zeigt die berechnete lokale Zustandsdichte am Fermineiveau, wie sie durch die Streuung der Oberflächenelektronen an schwarzen Streuern zustande kommen würde. Die Abstände der Adsorbate wurden analog zu Abbildung 5.13 so gewählt, daß sie einem Potentialminimum, -maximum und -minimum entsprechen. Es wurden die Anteile der Einfach- und Zweifachstreuung getrennt und beide Anteile zusammen dargestellt. Es fällt zunächst auf, daß der Anteil der Zweifachstreuung sehr gering ist. Es wird daraus auch verständlich, daß es schwierig ist, diesen schwachen Anteil aus den STM-Bildern zu extrahieren und dann noch dessen Amplitude aussagekräftig zu interpretieren, um die Absorption unabhängig zu messen (siehe oben). Qualitativ zeigen die Berechnungen der Einfach- und Zweifachstreuung zusammen eine grobe Übereinstimmung mit den STM-Bildern. Dies bedeutet, daß die Phase von $\pi/2$ das Streuverhalten recht gut modelliert. Genau zwischen den Adsorbaten weichen aber die berechneten Bilder erheblich von dem Aussehen der gemessenen Bilder ab. Dies wird vor allem für den größten der Abstände von 27\AA sehr deutlich. Dort zeigt die lokale Zustandsdichte zwischen den Adsorbaten ein viel deutlicheres Minimum, als es berechnet wurde. Für einen Streuer, mit einer Reflektionsamplitude von $r \simeq 1$, wäre der Anteil der Zweifachstreuung im Verhältnis zur Einfachstreuung im Vergleich zu $r \simeq 0$ doppelt so hoch. Man sieht aber qualitativ an den Bildern, daß eine doppelt so starke Beimischung des Anteils der Zweifachstreuung keine wesentliche Verbesserung bringen würde. Die Annahme einer anderen Phase würde in diesem Fall die Übereinstimmung noch verschlechtern. Betrachtet man die Abweichung der gemessenen lokalen Zustandsdichte vom theoretisch erwarteten

teten Anteil der Einfachstreuung, so kann man erahnen, wie der Anteil der Mehrfachstreuung aussehen muß. Er hat praktisch nur in einem sehr kleinen Bereich zwischen den Adsorbaten einen signifikanten Anteil, der wie $\cos(2kd + \pi/4 + 2\phi)$ mit dem Abstand der Adsorbate oszilliert.

Eine mögliche Erklärung dafür ist, daß die Streuung nicht s-artig und somit winkelabhängig ist. Dies entspräche der Annahme, daß die Adsorbate ein Potential mit einer nicht vernachlässigbaren Ausdehnung darstellen. Wenn man weiter annimmt, daß die Streuung für Rückstreuung besonders stark ist und dort die Phasenlage $\phi = \pi/2$ hat, so würde dies die beobachtete lokale Zustandsdichte voll erklären: Bei dem Anteil des stehenden Wellenfeldes, der durch Einfachstreuung zustande kommt, handelt es sich um Rückstreuung, was bei dem Ansatz von Heller und seinen Mitarbeitern besonders deutlich wird, da dort die Elektronenwelle von der Spitze zum Adsorbat und wieder zurück läuft. Für ein einzelnes Adsorbat beobachtet man also lediglich Rückstreuung mit $\phi = \pi/2$. Der Anteil der Zweifachstreuung würde unter diesen Voraussetzungen auf der Verbindungslinie zwischen den Adsorbaten gemäß Gleichung 5.17 tatsächlich wie $\cos(2kd + \pi/4 + 2\phi)$ oszillieren und wäre nur in einem kleinen Bereich zwischen den Adsorbaten dominant, da nur dort bei Zweifachstreuung bezüglich beider Adsorbate Rückstreuung vorliegt.

5.4 Zur Theorie dieser Wechselwirkung

Die von einem zweidimensionalen Elektronengas vermittelte langreichweitige Wechselwirkung wurde 1978 von Lau und Kohn erstmals theoretisch untersucht [LK78]. Diese Untersuchung basiert auf dem Ansatz, daß die Wechselwirkung der beiden Adsorbate über virtuelle Elektronengasanregungen vermittelt wird. Als ungestörtes System wird die Oberfläche ganz ohne Adsorbate angenommen, und die zweite Ordnung Störungstheorie entspricht dem Bild, daß ein Adsorbat das Elektronengas anregt und das zweite Adsorbat die Anregung wieder zerfallen läßt. Die Störungstheorie liefert in der ersten Ordnung keinen Beitrag, was analog zur Feststellung ist, daß nur Mehrfachstreuung zu einer Abstandsabhängigkeit der Energie führt (siehe unten). Lau und Kohn kommen für den Fall, daß das Oberflächenband teilweise gefüllt ist, zu dem Ergebnis

$$\Delta E = -\frac{m^* B \cos(2k_F d)}{\pi^2 d^2}, \quad (5.20)$$

mit der Wechselwirkungsamplitude B , die sich aus dem Überlapp der Wellenfunktionen mit den Adsorbat-Potentialen berechnet, der effektiven Masse m^* und der Wellenzahl am Fermi-niveau k_F . Um die Störungstheorie anwenden zu können, muß die Störung durch die Streuer gering, d. h. die Streuung schwach sein. Dies entspricht einer sehr kleinen Streuphase $\phi \rightarrow 0$, so daß die Phase ϕ nicht in die Gleichung eingeht. Die Hauptmerkmale sind aber, daß die Wechselwirkung mit der halben Fermiwellenlänge $\lambda_F/2$ oszilliert und die Einhüllende für große Abstände d mit $\sim 1/d^2$ abfällt. Dies stimmt mit unseren experimentellen Daten hervorragend überein.

Hyldgaard und Persson [HP00] wählten einen anderen Ansatz, um das Potential zu berechnen: Die Adsorbate auf der Oberfläche verändern die lokale und damit auch die gesamte Zustandsdichte der Elektronen im Oberflächenband. Aus der Änderung der Zustandsdichte $\Delta\rho(\epsilon, d)$ der Elektronen im Oberflächenband als Funktion der Energie ϵ und des Abstandes der Adsorbate d kann man die Änderung der Gesamtenergie des Systems ΔE aus

$$\Delta E(d) = E(d) - E(\infty) = 2 \int_{-\infty}^{\epsilon_F} (\epsilon - \epsilon_F) \Delta\rho(\epsilon, d) \cdot d\epsilon \quad (5.21)$$

berechnen. Diese Gleichung beschreibt folgenden Sachverhalt: Wird die Zustandsdichte $\Delta\rho(\epsilon, d)$ durch Anwesenheit der Adsorbate für eine bestimmte Energie ϵ erhöht, so können Elektronen aus

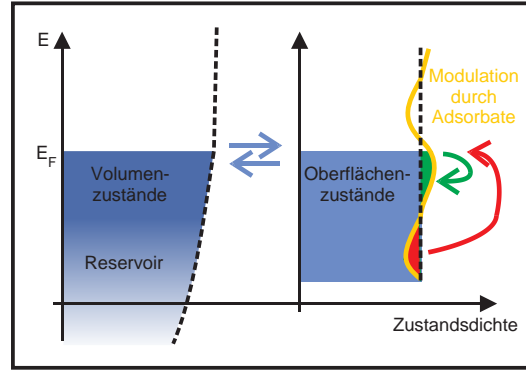


Abbildung 5.17: Schematische Darstellung der Veränderung der Gesamtenergie durch die Streuer (Erläuterungen im Text).

dem Volumen diese zusätzlichen Zustände besetzen. Da die Volumenzustände wie ein unendliches Reservoir wirken, kommen diese Elektronen aus Zuständen am Fermienergie, ohne dieses merklich zu verschieben. Diese zusätzliche Zustandsdichte bewirkt also eine Absenkung der Gesamtenergie von $\epsilon - \epsilon_F$. Umgekehrt, wenn sich die Zustandsdichte verringert, steigt die Energie der Elektronen. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 5.17 schematisch dargestellt.

Sind die Streueigenschaften der Streuer bekannt, kann die Änderung der lokalen und damit auch der totalen Zustandsdichte berechnet werden. Integriert man damit obige Gleichung über die Energie, so erhält man als Wechselwirkungspotential bzw. als Änderung der Gesamtenergie [HP00]

$$E(d) \simeq -A(\delta_F, r) \frac{4\epsilon_F}{\pi^2} \cdot \frac{\sin(2k_F d + 2\phi_F)}{(k_F d)^2} \quad (5.22)$$

mit der Wechselwirkungsstärke $A(\delta_F, r)$, die in Gleichung 5.18 definiert ist. Alle Parameter, d. h. der Abstand d , die Wellenzahl an der Fermienergie k_F , die Fermienergie ϵ_F , die Phase an der Fermienergie ϕ_F und die Streuamplitude r , können durch das Experiment bestimmt werden (siehe Abschnitt 5.3). δ_F ist dabei mit ϕ_F und r durch die Beziehung 5.19 verknüpft.

Die drei Hauptkriterien des Potentialverlaufes stimmen in dieser Theorie sowohl mit der früheren Theorie von Lau und Kohn [LK78] als auch mit den experimentellen Daten sehr gut überein: Das Potential ist oszillatorisch mit der halben Fermiwellenlänge $\lambda_F/2$, die Phase ändert sich nicht mit dem Abstand d und die Einhüllende fällt mit $\sim 1/d^2$ ab. Diese Theorie vermag aber zusätzlich die Streueigenschaften der Adsorbate mit dem Paarpotential zu verknüpfen. Die Phase ϕ_F wurde zu $\pi/2$ bestimmt und die Streuamplitude r ist mit der Annahme, daß es sich um schwarze Streuer handelt, zu $r \simeq 0$ festgelegt (siehe Abschnitt 5.3). Damit erhält man eine theoretische Wechselwirkungsstärke von $A = 1/4$, die etwa um den Faktor 3 stärker ist, als die gemessene (vgl. Abbildung 5.12). Auch die Lage der Potentialminima bei 11, 25.5, 40, und 54.5 Å ist etwas kleiner als jene der gemessenen Potentialkurve.

Bei einer Phase von $\phi_F = 0.3\pi$ würde die Lage der Minima perfekt übereinstimmen, jedoch ist der Wert nicht mit dem gemessenen von $\phi_F = 0.5\pi$ zu vereinbaren, selbst wenn man experimentell bedingte Ungenauigkeiten berücksichtigt.

Um mögliche Ursachen dieser Abweichung zu verstehen, sollte man qualitativ nachvollziehen, wie Gleichung 5.22 zustande kommt. Wie bereits erwähnt, integriert man die Änderung der lokalen Zustandsdichte durch die Streuer zunächst über die Oberfläche, um das Ergebnis dann in Gleichung 5.21 einzusetzen und über die Energie zu integrieren. Einfachstreuung liefert keinen abstandsabhängigen Beitrag zur Änderung der gesamten Zustandsdichte $\Delta\rho$, da dieser Anteil gerade die Summe aus beiden einzelnen Streuereignissen und somit unabhängig von d ist. Außerdem fällt

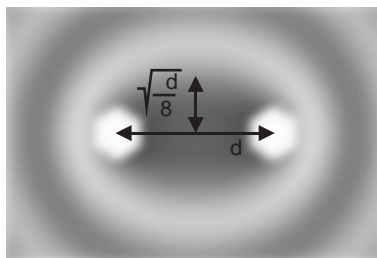


Abbildung 5.18: Anteil der Zweifachstreuung für $d = 27$ und $\phi = \pi/2$. Man erkennt zwischen den Adsorbaten eine Fläche, in der der Beitrag näherungsweise konstant ist. Diese Fläche ist elliptisch mit den Halbachsen $d/2$ und $\sqrt{\lambda d/8}$.

die Intensität der Streuung höherer Ordnung sehr schnell ab, so daß man sich auf Zweifachstreuung beschränken kann.

Die Modulation der lokalen Zustandsdichte durch Zweifachstreuung wird gut durch Gleichung 5.17 genähert. Zur Berechnung der Änderung der gesamten Zustandsdichte soll diese Funktion über die Oberfläche integriert werden, was nicht auf einfache Weise möglich ist. Hier wollen wir uns daher auf qualitative Argumente beschränken. Betrachtet man die Funktion für gegebene Parameter wie in Abbildung 5.18, so erkennt man zwischen den Adsorbaten eine elliptische Fläche, in der der Beitrag der Zweifachstreuung näherungsweise konstant ist. Mit den Halbachsen $d/2$ und $\sqrt{\lambda d/8}$ ist der Flächeninhalt proportional zu $d^{3/2}/\sqrt{k}$. Exakt zwischen den Adsorbaten wird das Argument im Kosinus $(2kd + \pi/4 + 2\phi)$ und aus dem Nenner $\sqrt{dr_1 r_2}$ wird $\frac{1}{2}d^{3/2}$. Nach außen wächst das Argument im Kosinus an. Außerhalb der Fläche oszilliert die Funktion, wodurch sich diese Anteile bei der Integration zum großen Teil aufheben. Durch die Integration erhält man im Kosinus das Argument $(2kd + \pi/4 + 2\phi + \pi/4)$, und man erwartet aus obigen Überlegungen einen Nenner proportional zu $d^{3/2}$ und einen zusätzlichen Faktor proportional zur Fläche der Ellipse

$$\Delta\rho(d, E) \sim \frac{\cos(2kd + \pi/4 + 2\phi + \pi/4)}{(dk)^{3/2}} \cdot d^{3/2}/\sqrt{k} = \frac{-\sin(2kd + 2\phi)}{k^2}. \quad (5.23)$$

Die Integration von Gleichung 5.21 über die Energie ist mit diesem Ergebnis ebenfalls nicht analytisch lösbar, da das Integral als Folge der Näherung des Beitrags der Zweifachstreuung für $k \rightarrow 0$ divergiert. Die Integration liefert jedoch ohne diese Näherung im wesentlichen den Faktor $1/d^2$. Zusammenfassend erhält man also

- die Phase 2ϕ aus der Zweifachstreuung,
- die zusätzliche Phase $\pi/4$ aus der Integration über die Fläche und
- die Proportionalität $1/d^2$ aus der Integration über die Energie.

Durch Vergleich der STM-Bilder für unterschiedliche Abstände zweier Adsorbate mit der theoretischen Erwartung in Abschnitt 5.3 stellt man fest, daß der Anteil der Zweifachstreuung nur schlecht durch Gleichung 5.17 wiedergegeben wird. Einerseits wurde festgestellt, daß der Anteil von $\Delta\rho$, der auf Mehrfachstreuung zurückzuführen ist, tatsächlich zwischen den Adsorbaten mit $\cos(2kd + \pi/4 + 2\phi)$ oszilliert. Andererseits scheint aber die Mehrfachstreuung nur in einem sehr kleinen Bereich zwischen den Adsorbaten einen wesentlichen Beitrag zu liefern. Dadurch wird der Beitrag dominant, in dem das Argument im Kosinus $(2kd + \pi/4 + 2\phi)$ ist, und die Integration über die Fläche würde eine bedeutend kleinere zusätzliche Phase als $\pi/4$ ergeben, wodurch sich eine bessere Übereinstimmung zum Experiment ergäbe.

Einen zusätzlichen Beitrag kann die elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem Wellenfeld

des einen Adatoms mit dem effektiven, abgeschirmten Potential des anderen Adatoms geben: Wenn z. B. das auf Grund des Smoluchowski-Effektes positive Adatom mit einer negativen Ladungsverteilung des Wellenfeldes umgeben ist, wird die Gesamtenergie gesenkt. Da die Streuer jedoch selbst das Wellenfeld in ihrer direkten Umgebung erheblich stören, ist dieser Betrag nicht einfach zu berechnen. In der Theorie von Hyldgaard und Persson wurde dies vernachlässigt, da angenommen wurde, daß die Volumenelektronen die Streuer so effektiv abschirmen, daß dieser Effekt keinen signifikanten Beitrag leistet.

5.5 Kinetische Monte-Carlo-Simulationen

Die Bestimmung des Paarpotentials nach der in Abschnitt 5.2 beschriebenen Methode ist nur gültig, wenn die drei folgenden Forderungen erfüllt sind:

1. Die Bedeckung muß niedrig genug sein, so daß die Abstandsverteilung nur durch das Paarpotential zwischen zwei Adatomen bestimmt wird.
2. Aufeinanderfolgende Bilder der Serie zur Bestimmung der Abstandsverteilung müssen in ausreichendem Maße statistisch voneinander unabhängig sein.
3. Das Gitter von möglichen Adsorptionsplätzen darf nicht schon dadurch zu einer Modulation in der Abstandsverteilung führen, daß die Anzahl möglicher Adsorptionsplätze von Intervall zu Intervall im Histogramm der Abstandsverteilung variiert.

Um die Einhaltung dieser drei Punkte zu verifizieren, wurden kinetische Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt. Beim ersten Punkt muß noch differenziert werden: Für eine zu große Bedeckung kann die Abstandsverteilung von der für niedrige Bedeckung aus zwei Gründen abweichen: Es kann Vielfachstreuung an mehr als zwei Adsorbaten zu einer Multi-Adatom-Wechselwirkung führen. Das Verhältnis dieser Multi-Adatom-Wechselwirkung zur reinen paarweisen Wechselwirkung kann mittels Streutheorie abgeschätzt werden. Wie man in Abschnitt 5.3 sehen konnte, ist der Anteil der Zweifachstreuung am gesamten Wellenfeld bereits für Abstände um 20\AA sehr klein, der Anteil der Dreifachstreuung ist entsprechend noch einmal wesentlich kleiner. Insbesondere fällt dieser Anteil mit einer höheren Potenz mit dem Abstand d ab. Daher kann dieser Anteil für die hier verwendete Bedeckung vernachlässigt werden (siehe dazu auch Abschnitt 5.6).

Zusätzlich können aber zwei Adsorbate auch indirekt durch ihre Paarpotentiale über ein drittes Adatom wechselwirken. Dieser Anteil tritt auch in einer Monte-Carlo-Simulation auf, die nur die Paarpotentiale berücksichtigt.

In der Simulation konnte eine feste Anzahl fiktiver Adatome auf einem hexagonalen Gitter mit insgesamt $110^2 = 12100$ Gitterplätzen diffundieren. Die mittlere Sprungrate wurde so wie im Experiment gewählt. Für die Simulation wurde ein Paarpotential vorgegeben, mit dessen Hilfe für jeden möglichen nächsten Diffusionsschritt die Potentialbarriere aus der Summe der Diffusionsbarriere plus des vorgegebenen Paarpotentials bezüglich aller anderen Adatome berechnet wird. Die Ermittlung des jeweils nächsten Diffusionsschrittes erfolgte dann stochastisch unter Berücksichtigung der ermittelten Potentialbarrieren. Es wurden bezüglich des Potentials und der Diffusion periodische Randbedingungen realisiert, d. h., ein Adatom am Rand der Simulationszelle wechselwirkt auch mit einem Adatom am gegenüberliegenden Rand der Simulationszelle. Diffundiert ein Adatom aus der Simulationszelle hinaus, wird es am gegenüberliegenden Rand wieder eingesetzt, so daß eine konstante Adatomanzahl in der Gesamtsimulationszelle gewährleistet ist.

Zunächst wurden die Adatome zufällig auf der Oberfläche verteilt. Dann konnten die fiktiven

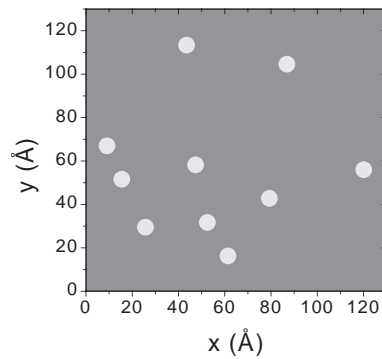


Abbildung 5.19: Typisches Bild aus der Simulation, das qualitativ eine ähnliche Adatomverteilung zeigt, wie die STM-Bilder aus dem Experiment.

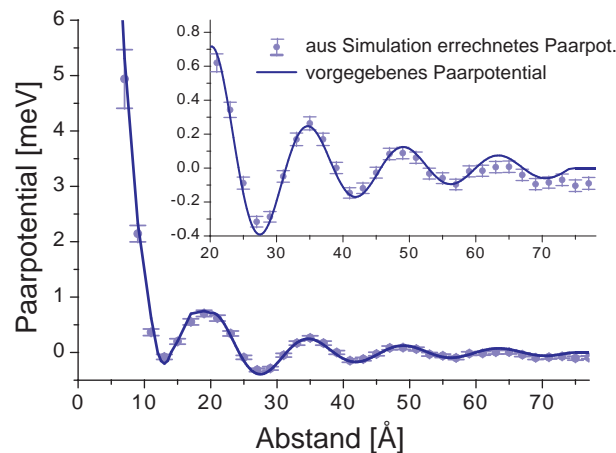


Abbildung 5.20: Das sich aus der Auswertung der Simulationsdaten ergebende Paarpotential (Punkte mit Fehlerintervall) stimmt im Rahmen des Fehlerintervalls mit dem Paarpotential überein, das als Vorgabe in die Simulation einging (durchgezogene Linie).

Adatome diffundieren, zunächst ohne daß deren Abstände ausgewertet wurden. Erst nach einer Simulationszeit, die im Experiment einer Stunde entspräche, nach der anzunehmen ist, daß sich die Adatome bezüglich ihrer Position im thermischen Gleichgewicht befinden, wurde mit der Registrierung der Abstände begonnen. In festen Zeitabständen wurden alle Abstände zwischen je zwei Adatomen berechnet, die sich innerhalb eines vorgegebenen quadratischen Fensters mit der Kantenlänge a befinden. Dies entspricht der Aufnahme eines quadratischen STM-Bildes und der Auswertung der Abstände in diesem Bild. Ein solches Bild mit $a = 130\text{\AA}$ ist in [Abbildung 5.19](#) gezeigt. Die Größe des Fensters wurde zur Bestimmung des Paarpotentials mit $110\text{\AA} \times 110\text{\AA}$ so groß wie der ausgewertete Bereich der STM-Bilder gewählt. Die Simulationszelle ist damit mehr als viermal so groß wie dieses Fenster. Die Anzahl der ausgewerteten Abstände betrug wie im Experiment etwas mehr als 65000, so daß die Größe der Fehlerintervalle auf Grund der Stochastik ebenfalls wie im Experiment ausfallen. Aus der ermittelten Abstandsverteilung wurde dann, in exakt der gleichen Vorgehensweise wie im Experiment, das Paarpotential berechnet und schließlich mit dem vorgegebenen Paarpotential verglichen. [Abbildung 5.20](#) zeigt das aus der Simulation gewonnene sowie das in die Simulation eingegangene Paarpotential für ein Zeitintervall und eine Bedeckung, wie sie im Experiment verwendet wurden. Das vorgegebene Paarpotential wird gut reproduziert, und auch das Verhalten der Adatome in den einzelnen Bildern ähnelt qualitativ dem beim Experiment (siehe [Abbildungen 5.9](#) und [5.19](#)).

1. Zunächst wurde die Simulation für drei unterschiedliche Bedeckungen durchgeführt. Die

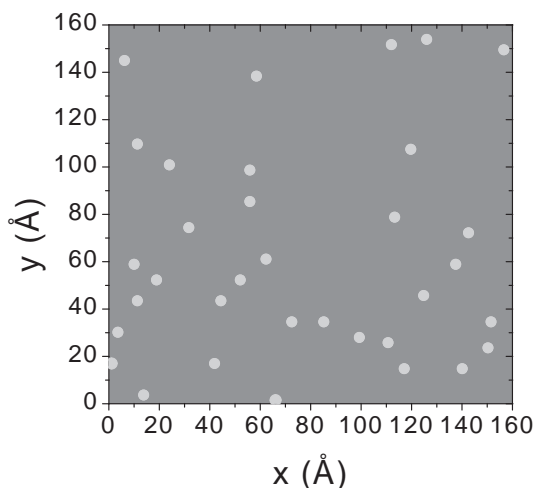


Abbildung 5.21: Adatomanordnung nach einem simulierten Herunterkühlen der Probe von anfänglich $T = 13\text{K}$ auf $T = 10\text{K}$. Man erkennt die Tendenz, kurze Ketten von Adatomen auszubilden, die auch im Experiment beobachtet wurde (Abbildung 5.2).

Gesamtanzahl der Adatome in der Simulationszelle war 2, 36 bzw. 126. Der Bedeckung im Experiment von $\theta = 0.003\text{ML}$ entsprechen $12100 \times 0.003 = 36$ Adatome. In allen drei Fällen entsprach das durch die Auswertung der Simulation ermittelte Paarpotential sehr gut dem der Simulation vorgegebenen Paarpotential. Dies bedeutet, daß die im Experiment gewählte Bedeckung niedrig genug ist.

2. Um die statistische Unabhängigkeit aufeinanderfolgender STM-Bilder zu überprüfen, wurde das Bild-zu-Bild-Zeitintervall zu 10s, 30s und 100s gewählt. Wieder entspricht der mittlere Wert dem des Experiments. Eine nicht ausreichende statistische Unabhängigkeit der Bilder sollte nicht insgesamt den Verlauf des Paarpotentials verändern, wie etwa die Position der einzelnen Minima, sondern die statistisch bedingten Fehlerintervalle vergrößern, d. h., die ermittelte Kurve sollte stärker um die vorgegebenen Werte streuen. Tatsächlich beobachtet man genau dies für das um den Faktor drei kürzere Zeitintervall von 10s. Jedoch für die Zeitintervalle von 30s und 100s erhält man keinen signifikanten Unterschied. Dies zeigt, daß das vorgegebene Zeitintervall ausreichend lang gewählt wurde.
3. Die Variation der möglichen Adsorptionsplätze von Abstandsintervall zu Abstandsintervall führt tatsächlich zu einer leichten Modulation des ermittelten Paarpotentials. Die Modulation ist jedoch nicht mit der langreichweitigen Wechselwirkung zu verwechseln, da sie sehr unregelmäßig ist. Dieses Problem tritt aber nur dann stark in Erscheinung, wenn man die Abstandsauswertung wie in der Simulation absolut exakt machen kann. Wir führten deshalb in der Simulation eine künstliche, stochastische Ungenauigkeit in der Abstandsbestimmung ein. Die Variationsbreite wurde der Ungenauigkeit des Experiments angepaßt ($\pm 0.5\text{Å}$). Dadurch war die Modulation durch das Substratgitter bereits kleiner als der statistische Fehler aufgrund der endlichen Anzahl ausgewerteter Abstände. Eine rechnerische Korrektur der Werte zur Elimination dieser Modulation ist deshalb nicht sinnvoll, da diese Modulation sehr empfindlich von der Längeneichung abhängt, die nicht so exakt gemacht werden kann, daß man wirklich sicher sein kann, in die richtige Richtung zu korrigieren. Da diese Modulation, wie bereits erwähnt, nicht größer ist als die statisch bedingten Fehlerintervalle, wurde diese nicht korrigiert, sondern durch größere Fehlerintervalle berücksichtigt.

In einer weiteren Simulation wurde das Verhalten der Adatome beim simulierten Abkühlen der Probe über einen Zeitraum von 12 Stunden von $T = 13\text{K}$ auf $T = 10\text{K}$ untersucht. Hierbei war die Simulationszelle 103×103 Gitterplätze groß, und das untersuchte Fenster, das dem STM-Bild entspricht, war $160\text{\AA} \times 160\text{\AA}$. Die Bedeckung betrug mit 80 Adatomen in der gesamten Simulationszelle $\theta = 80/103^2 = 0.0075\text{ML}$. Die Adatomanordnung nach der Simulation zeigt Abbildung 5.21. Es bilden sich wie im Experiment kleinere Ketten von Adatomen aus, in denen der Adatomabstand typischerweise 12.5\AA beträgt. In der Simulation treten jedoch keine größeren Anhäufungen von Adatomen auf, wie sie im Experiment beobachtet wurden. Bei dieser lokal dann relativ hohen Bedeckung treten möglicherweise Multi-Adatom-Wechselwirkungen auf, die in der Simulation nicht berücksichtigt werden.

5.6 Das reine Paarpotential

Wie im Abschnitt 5.5 bereits dargestellt, beinhaltet die Extraktion eines Paarpotentials aus einem Ensemble von Adatomen immer eine Näherung. In den vorangegangenen Abschnitten wurden diese Näherungen ausführlich diskutiert, und es wurde festgestellt, daß das experimentell bestimmte Potential sehr exakt dem reinen Paarpotential entsprechen dürfte.

Um wirklich das reine Paarpotential direkt zu bestimmen, müßte man die Abstandsverteilung von nur zwei einzelnen, diffundierenden Adsorbaten bestimmen. Ein solches Experiment ist natürlich nicht durchführbar, da die Wahrscheinlichkeit, daß sich die beiden Adsorbate während eines Experimentes einmal nahe genug kommen, verschwindend gering ist.

Mit der Möglichkeit der lateralen Manipulation kann man jedoch ein Experiment durchführen, was der oben beschriebenen Paarpotentialbestimmung sehr nahe kommt: Die Manipulation diene zunächst wieder dazu, Adsorbate in einen Bereich mit ca. 200\AA Durchmesser zu entfernen. Dann wurden zwei Adsorbate in die Mitte des Bereiches gesetzt und deren Diffusion durch aufeinanderfolgende Bilder aufgezeichnet. Eine solche Anordnung ist in Abbildung 5.22 gezeigt.

Die Adatome verweilen dabei vielleicht für etwa Hundert Diffusionsschritte in dem jeweiligen Potentialminimum, in das sie gesetzt wurden. Dann wechseln sie das Potentialminimum irgendwann einmal, bleiben wieder für viele Diffusionsschritte darin, aber schließlich verlieren sich die Adatome. Dies ist nicht erstaunlich, da doch ein linearer Anstieg im Abstandshistogramm erwartet wird – große Abstände sind viel wahrscheinlicher. Dies zeigt, daß ein in diesem Experiment gewonnenes Abstandshistogramm für unterschiedliche Potentialminima *keine* Gleichgewichtssituation widerspiegelt. Es kann aber lokal jedes Potentialminimum für sich ausgewertet werden, da innerhalb eines Minimums die Adsorbate häufig genug ihren Abstand geändert haben und damit in einem lokalen thermischen Gleichgewicht waren.

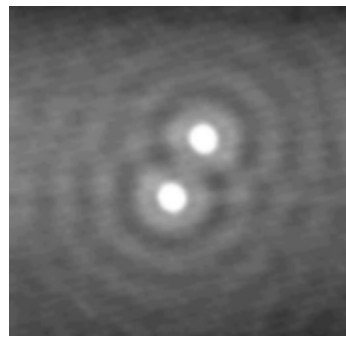
Das Paarpotential $E(d)$ wurde analog mit

$$E(d) = -kT \ln \left(\frac{g(d)}{d} \right) \quad (5.24)$$

bestimmt, wobei hier der geometrische Korrekturfaktor aufgrund der endlichen Größe des Bildes entfällt (siehe dazu Abschnitt 5.2). Das so gewonnene Paarpotential wird in Abbildung 5.23 mit dem aus Abschnitt 5.2 verglichen und zeigt eine sehr gute Übereinstimmung.

5.7 Die Wechselwirkung zwischen Monomeren und Adatom-Ketten

Auch zwischen einem einzelnen Adatom und einer Stufenkante ist eine Wechselwirkung vorhanden, die noch wesentlich stärker ist als die zwischen zwei einzelnen Adatomen. Dies führt unter



135Å × 135Å; 200pA; +105mV

Abbildung 5.22: Die Diffusion zweier einzelner Adsorbate bei $T = 13\text{K}$ wurde durch über 1250 solcher Bilder aufgezeichnet.

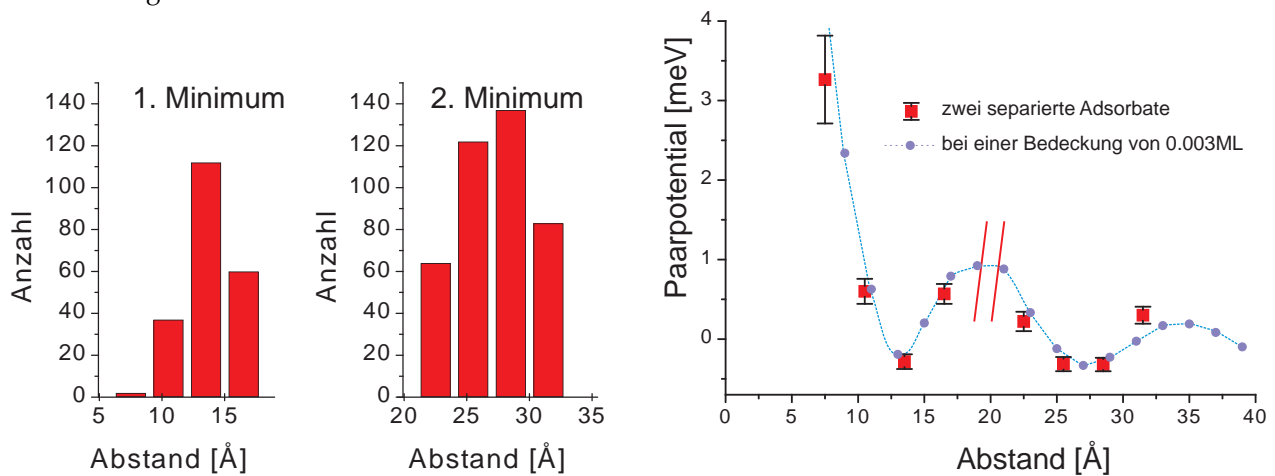


Abbildung 5.23: Anhand der Abstandverteilung (links) zweier einzelner, diffundierender Adsorbate wurde das Paarpotential (rechts) im ersten und zweiten Minimum lokal bestimmt (der Doppelstrich zeigt an, daß das Potential in beiden Minima getrennt bestimmt wurde). Das Paarpotential ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem Potential aus Abbildung 5.12, das anhand der Diffusion mehrerer Adsorbate bestimmt wurde und das zum Vergleich ebenfalls hier eingezeichnet ist.

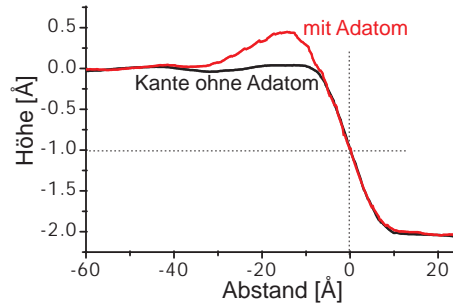


Abbildung 5.24: Einzelnes Cu-Adatom vor einer absteigenden Defektstufe als Höhenprofil senkrecht zur Stufenkante. Die exakte Phase läßt sich nicht bestimmen, da aufgrund der Asymmetrie die Position der Kante und das Zentrum des Adatoms nicht eindeutig sind.

anderem dazu, daß sich die Adatome nicht an die Stufenkanten anlagern können. Nach der ausführlichen Diskussion des Paarpotentials und des Zustandekommens der Phase stellt sich hier die Frage, welche Phase das Potential im Fall einer Kante hat.

Abbildung 5.24 zeigt ein einzelnes Adatom vor einer absteigenden Stufenkante. Man erkennt deutlich, daß das Adatom nicht direkt vorne an der Kante sitzt, sondern ein paar Adatomplätze entfernt ist. Allerdings läßt sich die Position nicht exakt bestimmen, da durch die Kante das Adatom unsymmetrisch erscheint und so nicht eindeutig ist, wo sich sein Zentrum befindet. Auch die exakte Position der Kante selbst ist unklar, da das langsame Abfallen der Elektronendichte die Kante im STM relativ breit erscheinen läßt.

Um dieses Problem zu umgehen, kann man statt dessen die Wechselwirkung zwischen einem Adatom und einer Kette aus Cu-Adatomen untersuchen. Eine solche Kette aus Adatomen wurde durch laterale Manipulation Atom für Atom aufgebaut (siehe Abbildung 5.25). Die Adatome innerhalb der Kette wurden parallel zur dicht gepackten $[01\bar{1}]$ -Richtung plaziert, so daß sich die Adatome auf nächsten Nachbarplätzen befinden. Die abschirmende Ladungsverteilung könnte bei einer solchen dicht gepackten Kette von der einfachen Summe der Ladungsverteilung der Einzeldatome abweichen.

Um dies genauer zu untersuchen, wurde zusätzlich eine Kette aus einzelnen Cu-Adatomen aufgebaut, die den dreifachen Abstand zueinander haben (siehe Abbildung 5.25). Von diesen wurde angenommen, daß sie tatsächlich wie einzelne Streuer streuen. Um die Streuphase am Fermineveau zu messen, wurde jeweils ein STM-Bild bei geringer Probenspannung aufgezeichnet, wie in Abbildung 5.26 gezeigt. In beiden Fällen ist die Phase gleich. Integriert man Gleichung 5.16 über eine Reihe von Streuern, so erhält man

$$\Delta\rho(x, E) \sim \frac{\cos(2kx + \phi + \pi/4)}{\sqrt{x}} \quad (5.25)$$

mit dem Abstand x senkrecht zu Reihe. Man erhält also eine zusätzliche Phase von $\pi/4$ im Argument des Kosinus. Die Positionen der Maxima sollten damit um $\lambda_F/8$ näher am Streuzentrum sein als für ein einzelnes Adsorbat und sind in Abbildung 5.26 als gestrichelte Linien eingezeichnet. Dies stimmt mit der tatsächlichen Lage der Maxima überein. Ein numerischer Fit der Gleichung 5.25 an Bilder wie in Abbildung 5.26 liefert ebenfalls $\phi + \pi/4 = (0.78 \pm 0.05)\pi$.

Um den Potentialverlauf vor einer dicht gepackten Kette zu bestimmen, wurde ein einzelnes Adatom davor plaziert und alle anderen Adatome in der Umgebung entfernt (siehe Abbildung 5.27). Über einen Zeitraum von 32 Stunden bei einer Temperatur von $T = 12.5\text{K}$ wurden über 950 Bilder aufgezeichnet, um die Diffusion des einzelnen Adatoms zu verfolgen. Die Wechselwirkung zwischen dem Adatom und der Kette war so stark, daß das Adatom stets in dem Potentialminimum

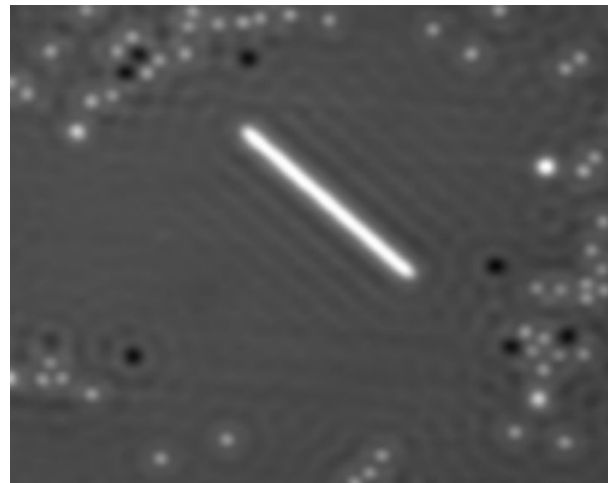


Bild: 000303.141050

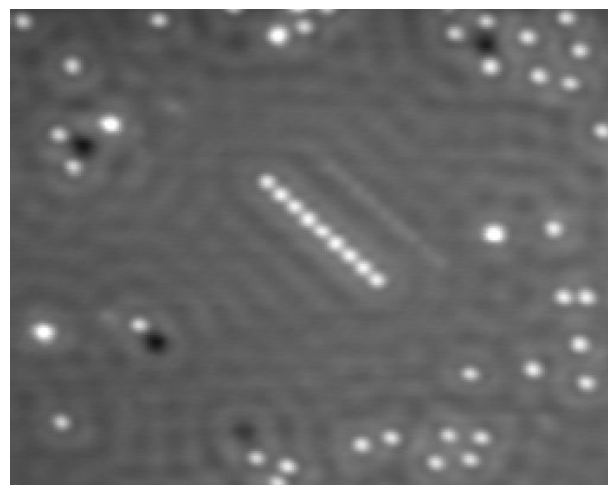
 $365\text{\AA} \times 285\text{\AA}; 2.0\text{nA}; +10\text{mV}$ 

Bild: 000303.185115

 $260\text{\AA} \times 210\text{\AA}; 2.0\text{nA}; +105\text{mV}$

Abbildung 5.25: Mittels lateraler Manipulation wurde je eine Adatom-Kette aufgebaut, in der die Cu-Adatome auf nächsten Nachbarplätzen sitzen (oben) und in der die Adatome den dreifachen Abstand zueinander haben (unten). Das Streuverhalten dieser Ketten ist in [Abbildung 5.26](#) gezeigt.

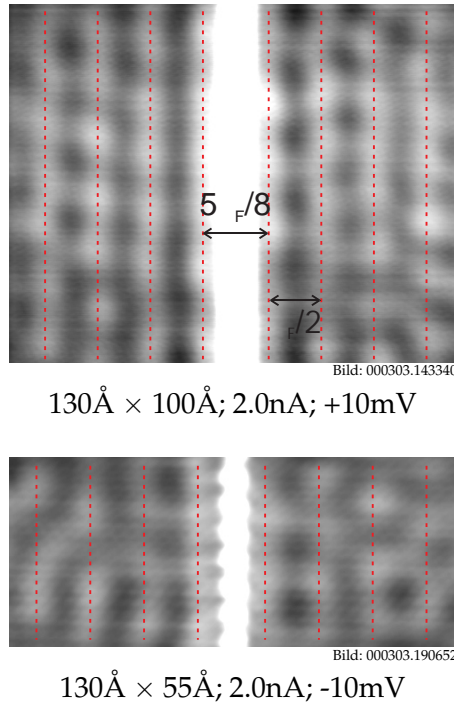


Abbildung 5.26: Streuverhalten einer Kette aus Cu-Adatomen für den Fall, daß die Cu-Adatome auf nächsten Nachbarplätzen sitzen (oben) und daß die Adatome den dreifachen Abstand zueinander haben (unten). In beiden Fällen ist die lokale Zustandsdichte in guter Übereinstimmung mit Gleichung 5.25.

blieb, in das es anfangs plaziert worden war. Dadurch läßt sich nicht der gesamte Potentialverlauf bestimmen, aber immerhin konnte das zweite Potentialminimum vermessen und somit die Phase bestimmt werden.

Abbildung 5.28 zeigt den Abstand des einzelnen Adatoms zur Kette für alle aufeinanderfolgenden Bilder. Dadurch, daß die Kette parallel zur $[01\bar{1}]$ -Richtung verläuft, ist die Differenz der Abstände senkrecht dazu immer ein Vielfaches von $a_0 \cdot \sqrt{3/8} = 2.2\text{\AA}$. Das Potential $U(d)$ wird analog wie in Abschnitt 5.2 durch

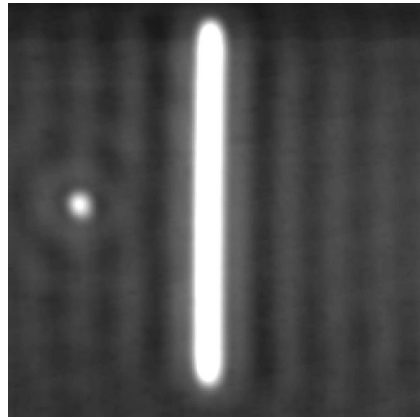
$$U(x) = -kT \ln(g(x)) \quad (5.26)$$

bestimmt, wobei $g(x)$ die Häufigkeitsverteilung ist. Der geometrische Korrekturfaktor entfällt, da hier die Anzahl der Adsorptionsplätze nicht mit x ansteigt und stets das gleiche Adatom betrachtet wurde. Die Diskretisierung im Histogramm der Häufigkeitsverteilung muß diesmal so gewählt werden, daß sie den diskreten Abständen durch das Gitter entspricht. Man erhält damit das zweite Minimum des Potentialverlaufs, wie in Abbildung 5.29 gezeigt.

Durch Summation von Gleichung 5.22 über eine Reihe von Adatomen erhält man wiederum eine zusätzliche Phase von $\pi/4$ und ein langsames Abklingen der Einhüllenden mit dem Abstand x zur Adatom-Kette

$$E(x) \simeq -A(\delta_F, r) \frac{10\epsilon_F}{a_0\pi^2\sqrt{2k_F}} \cdot \frac{\sin(2k_F d + \overbrace{2\phi_F + \pi/4}^{=: \beta})}{k_F^2 x^{3/2}} \quad (5.27)$$

mit dem Abstand der Streuer $a_0 = 2.55\text{\AA}$. Diese Funktion fittet gut den Potentialverlauf für $\beta = (1.1 \pm 0.1)\pi$ und eine Wechselwirkungsstärke von $A = 0.043 \pm 0.008$. Unter Berücksichtigung der aus dem Paarpotential bestimmten Phase von $\phi_F = 0.3\pi$ ist nun β nicht um $\pi/4$, sondern um $\pi/2$ größer als $2\phi_F$. Auch die Wechselwirkungsstärke A ist nur etwas mehr als halb so groß wie bei



$130\text{\AA} \times 130\text{\AA}; 0.5\text{nA}; +100\text{mV}$

Abbildung 5.27: Dieses Bild zeigt die Anordnung, an der die Diffusion eines einzelnen Adatoms vor einer Kette von Adatomen untersucht wurde.

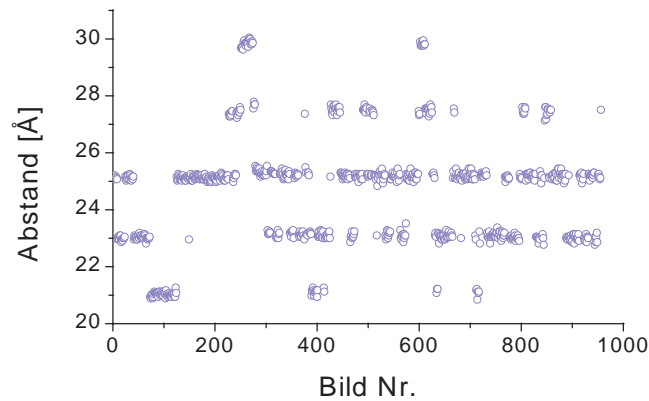


Abbildung 5.28: Der Abstand zwischen einem einzelnen Cu-Adatom und einer Kette von Cu-Adatomen (siehe Abbildung 5.27) wurde während der Diffusion des einzelnen Adatoms verfolgt. Man erkennt, daß die Differenz der Abstände durch das Substratgitter immer ein Vielfaches von $a_0 \cdot \sqrt{3}/8 = 2.2\text{\AA}$ ist.

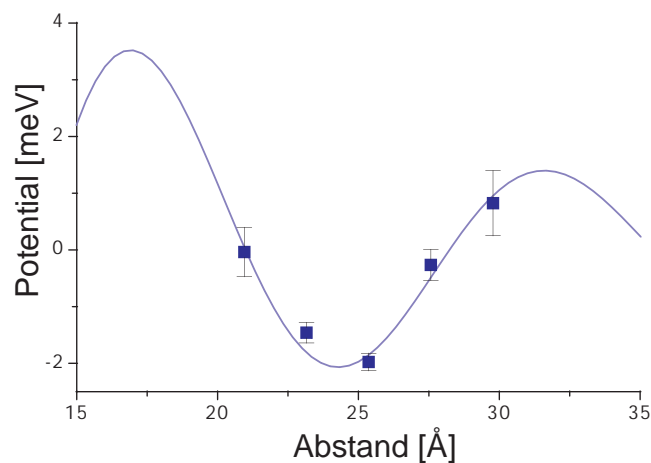
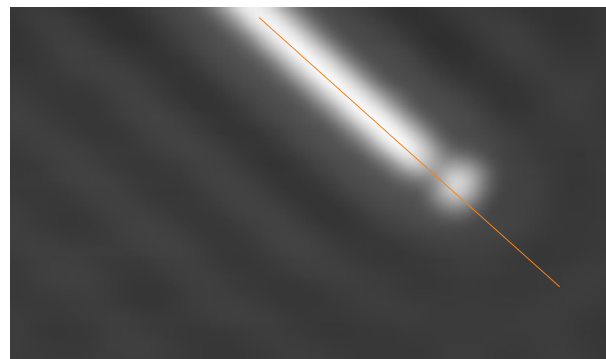
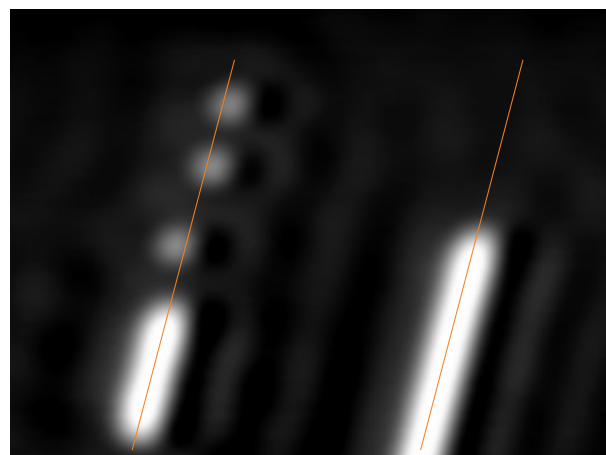


Abbildung 5.29: Aus der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Abstände des einzelnen Adatoms vor der Kette läßt sich der Potentialverlauf im zweiten Minimum bestimmen. Die durchgezogene Kurve entspricht einem Fit an Gleichung 5.27 mit der Phase $\beta = (1.1 \pm 0.1)\pi$.



$105\text{\AA} \times 65\text{\AA}; 2\text{nA}; +105\text{mV}$



$120\text{\AA} \times 90\text{\AA}; 70\text{pA}; +105\text{mV}$

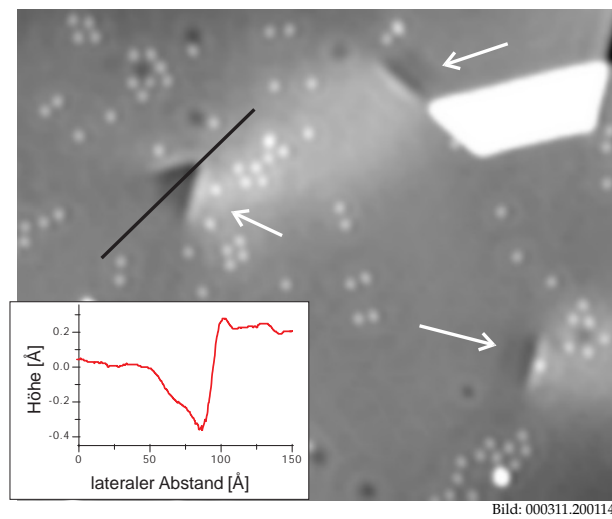
Abbildung 5.30: Einzelne Adatome vor einer Kette von Adatomen lassen sich nicht so plazieren, daß sie auf einer gedachten Verlängerung der Adatomkette liegen. Dies zeigt, daß die Adatome in der Kette einen anderen Platz besetzen als einzelne Adatome.

dem experimentell bestimmten Paarpotential zwischen einzelnen Adatomen. Die Längeneichung geht hier in die Bestimmung der Phase besonders kritisch ein, da nur ein kleiner Teil des gesamten Potentialverlaufes bestimmt werden konnte. Allerdings lassen sich die Längen an den vielen, diskreten Werten des Abstandes mit einem relativen Fehler von weniger als 1% sehr genau kalibrieren, so daß diese Abweichung nicht mit einer ungenauen Längeneichung erklärbar ist.

Die Abweichung zeigt also, daß sich der Potentialverlauf für ein Adatom vor einer Kette nicht einfach als Summe aus Paarpotentialen ergibt. Dies ist nicht so erstaunlich, wenn man bedenkt, daß beim Ansatz von Hyldgaard und Persson das gesamte Wellenfeld in die Berechnung der Energie eingeht, wobei nur Mehrfachstreuung eine Rolle spielt. Für eine Kette von Adatomen könnte zum einen Dreifachstreuung wichtig werden und zum anderen ist das Wellenfeld im Halbraum jenseits der Kette kaum durch das einzelne Adatom beeinflusst. Diese spezifischen Abweichungen von den bisherigen Theorien könnten als Prüfstein für zukünftige Theorien dienen.

5.8 Platzbestimmung von Cu-Monomeren und -Dimeren

Die genaue Längeneichung an den diskreten Abständen im Abschnitt 5.7 ermöglicht indirekt eine Platzbestimmung für ein einzelnes Adatom: In der Abstandsbestimmung, die in Abbildung 5.28 gezeigt ist, sind, wie bereits erwähnt, die Differenzen der Abstände immer ein Vielfaches von



$435\text{Å} \times 375\text{Å}; 360\text{pA}; -257\text{mV}$

Abbildung 5.31: Durch gezielte Berührungen zwischen Spitze und Probe können Versetzungen im Kristall erzeugt werden. Insbesondere können auch Versetzungen auftreten, bei denen der Versetzungsvektor kein ganzzahliges Vielfaches der primitiven Gittervektoren ist. Anhand dieser Stufen mit nur $1/3$ der gewöhnlichen Höhe kann die Kristallorientierung bestimmt werden. Der Inset zeigt einen Höhenschnitt entlang der schwarzen Linie im Bild.

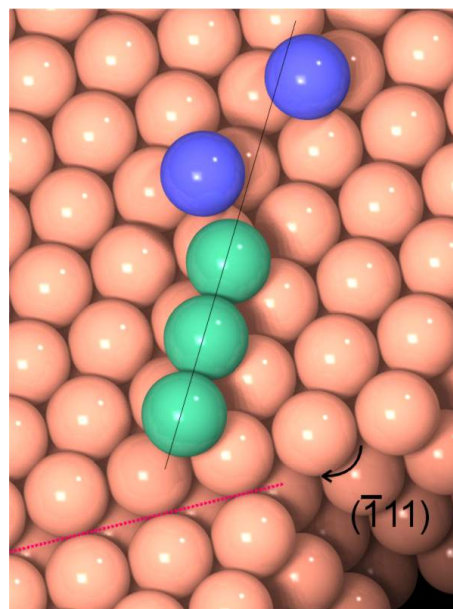


Abbildung 5.32: Dieses Kugelmodell der Cu-Oberfläche zeigt im oberen Bereich eine Kette von Ad-Atomen auf fcc-Gitterplätzen und zwei einzelne Adsorbate auf hcp-Gitterplätzen in Analogie zu Abbildung 5.30. Im unteren Bereich erkennt man eine Versetzungsstufe (gestrichelte Linie), wie sie auch im STM-Bild aus Abbildung 5.31 zu sehen ist. Der Pfeil zeigt, wie die Atome im unteren Bereich gegenüber denen im oberen Bereich verschoben sind.

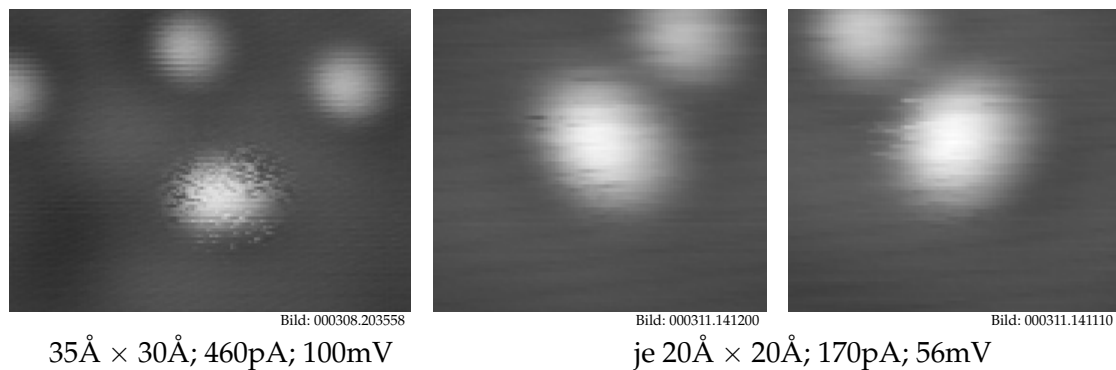


Abbildung 5.33: STM-Bilder eines Dimers. Um die Instabilität der Abbildung zu zeigen, wurden diese Bilder nicht gefiltert. Links: Ein Dimer wird unruhig abgebildet. Seine Abbildungseigenschaften lassen sich durch Diffusion innerhalb einer Zelle erklären (siehe Abbildung 5.34). Mitte und rechts: Durch einen nahen Monomer kann ein Dimer in unterschiedlichen Positionen stabilisiert werden.

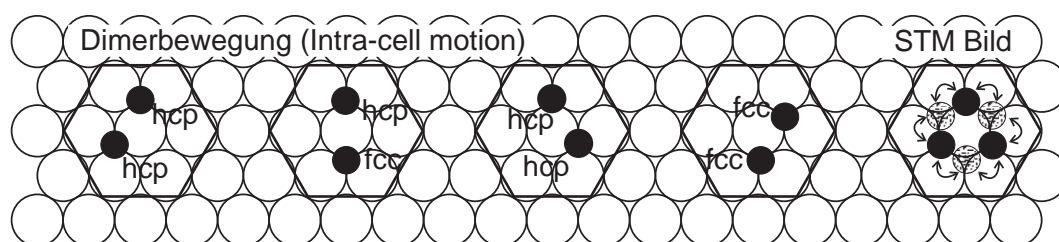


Abbildung 5.34: Schematisches Modell zur Abbildung eines Dimers. Bei der gegebenen Temperatur von 8K kann sich ein Dimer innerhalb einer Zelle bewegen (Intra-cell motion), diese aber nicht verlassen. Rechts: Während der Abbildung eines Dimers werden die Adatome durch die Tunnelspitze auf hcp-Plätzen stabilisiert. Auf fcc-Plätzen verursacht das Springen der Adatome während des Abbildungsvorgangs ein instabiles Abbild. Schema nach Bogicevic et al. [BHWL98]

$a_0 \cdot \sqrt{3/8}$. Die Abstände selbst sind aber nicht ein Vielfaches dieser Größe. Diese Tatsache ist auch nicht mit der Ungenauigkeit der Längeneichung erklärbar, da diese weniger als 1% beträgt, während die relative Abweichung der Abstände von einem Vielfachen von $a_0 \cdot \sqrt{3/8}$ etwa 4% beträgt. In Abschnitt 5.1 blieb die Frage offen, ob einzelne Cu-Adatome auf hcp- oder auf fcc-Gitterplätzen sitzen [WE90, FNK94, SS96, HSDW00]. Es wurde aber gezeigt, daß sie sich immer nur auf einem der beiden Plätze befinden. Aufgrund der beobachteten Abstände zwischen einem einzelnen Adatom und der Kette von Adatomen kann man vermuten, daß die Adatome in der Kette auf anderen Gitterplätzen sitzen als einzelne Adatome. Um dies zu verifizieren, wurde versucht, einzelne Adatome auf eine gedachte Verlängerung einer Kette von Adatomen zu plazieren. Dies gelingt nicht. Die Adatome sind immer senkrecht zur Kette versetzt, wie Abbildung 5.30 für zwei unterschiedliche Adatomketten zeigt. Die Adatome in einer dicht gepackten Kette befinden sich also tatsächlich auf einem anderen Platz als einzelne Adatome.

Adatome in einer Kette sollten bevorzugt auf fcc-Gitterplätzen sitzen, da man eine solche Kette als Beginn einer neuen Atomlage betrachten kann und der Kristall weiter in seiner fcc-Kristallstruktur wächst. Unphysikalisch wäre daher die Vorstellung, daß einzelne Adatome bevorzugt fcc-Plätze einnehmen, sich aber zu hcp-Ketten anordnen lassen. Mit dem oben Gezeigten verbleibt also nur die Möglichkeit, daß einzelne Adatome hcp-Gitterplätze bevorzugen, im Verbund mit anderen Adatomen jedoch fcc-Plätze einnehmen.

Dies läßt sich durch ein Experiment überprüfen, in dem man gezielt die Spitze ein bißchen in die Probe führt. Dadurch entstehen Versetzungen im Kristall. Bei solchen Versetzungen gleitet ein Teil des Kristalls auf einer $(\bar{1}11)$ -Fläche auf. Dabei kann es passieren, daß der Versetzungsvektor kein

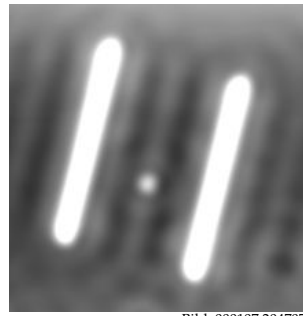
ganzzahliges Vielfaches der primitiven Gittervektoren ist, d. h., bezüglich der Aufgleitfläche ist die ABC-Stapelfolge des fcc-Kristalls gebrochen. Dadurch treten Stufenhöhen auf, die ein Bruchteil ($1/3$, $2/3$) der gewöhnlichen Defektstufenhöhen sind. In diesem Fall beträgt die Stufenhöhe der drei durch Pfeile in Abbildung 5.31 markierten Stufen $1/3$ der gewöhnlichen Stufenhöhe von $a_0/\sqrt{3} = 2.08\text{\AA}$. Wie man erkennen kann, ist durch diese Stufen die sechsfache Rotationssymmetrie der obersten Atomlage gebrochen, da diese Stufen nur in der dreifachen Rotationssymmetrie des Kristalls auftreten. Damit läßt sich die Kristallorientierung eindeutig so festlegen, wie sie im Kugelmodell in Abbildung 5.32 dargestellt ist. Die relative Lage von einzelnen Cu-Adatomen auf hcp-Gitterplätzen zu einer Kette aus Cu-Adatomen, die sich auf fcc-Gitterplätzen befinden, ist in diesem Kugelmodell in Übereinstimmung mit dem Experiment, da wie auch in Abbildung 5.30 ein nach links versetztes Adatom weiter von der Verlängerungslinie der Kette entfernt ist als ein nach rechts versetztes. Damit ist die Platzbestimmung eindeutig.

Die Dimere scheinen den Übergang von hcp-Adsorptionsplätzen bei Monomeren zu fcc-Plätzen bei Ketten zu bilden: Cu-Dimere werden im STM sehr unruhig abgebildet (siehe Abbildung 5.33). Dies kann dadurch erklärt werden, daß die Dimere während des Abbildungsvorganges innerhalb einer festen Zelle diffundieren können (Intra-cell motion). Dieses Verhalten wurde mit DFT (Density Functional Theory) von Bogicevic et al. für Al/Al(111) detailliert untersucht [BHWL98]. Sie fanden heraus, daß es für Diffusion innerhalb einer Zelle nur sehr kleine Diffusionsbarrieren gibt, die beim System Al/Al(111) etwa 30meV betragen. Die Adatome im Dimer können dabei sowohl hcp- als auch fcc-Plätze einnehmen. Bei einer solchen Diffusionsbarriere sollte die Bewegung bei 8K beobachtbar sein. Unterschiedliche Konfigurationen dieser intra-cell motion sind in Abbildung 5.34 schematisch gezeigt.

Um die Zelle zu verlassen, müssen die Adatome wesentlich höhere Diffusionsbarrieren überwinden. Dies wird intuitiv verständlich, wenn man sich überlegt, welche Diffusionsschritte zu einem Verlassen der Zelle führen könnten. Man kann ausschließen, daß die Adatome in einem Dimer auf direkt benachbarte Muldenplätze (fcc und hcp) springen können. Damit verbleibt nur die Möglichkeit, daß sich die Adatome zeitweilig weiter voneinander entfernen, um die Zelle zu verlassen, oder aber, daß die Adatome eine synchrone Diffusionsbewegung vollführen. Da die Adatome im Dimer relativ stark gebunden sind, ist die erste Variante mit einer sehr hohen Diffusionsbarriere verbunden. Die synchrone Diffusionsbewegung sollte in erster Näherung eine etwa doppelt so hohe Barriere besitzen, wie ein Diffusionsschritt eines einzelnen Adatoms. Tatsächlich ist für Al/Al(111) dies diejenige Bewegung aus einer Zelle heraus mit der geringsten Diffusionsbarriere. Unabhängig davon, wie dies für Cu/Cu(111) im Detail ist, verdeutlicht diese Betrachtung, daß die Diffusion aus einer Zelle heraus erst bei einer wesentlich höheren Temperatur einsetzt.

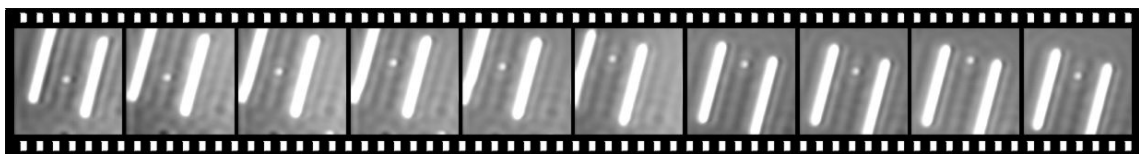
Wie bereits erwähnt, lassen sich die unruhigen STM-Bilder von Dimeren durch intra-cell motion erklären. Im Detail zeigen die Abbildungseigenschaften, daß die Adatome auf hcp-Plätzen durch die Spitze während des Abbildungsvorgangs stabilisiert werden, denn über diesen Plätzen ist die Abbildung klar. Über den fcc-Plätzen ist die Abbildung verrauscht, hier werden die Adatome nicht durch die Anwesenheit der Spitze stabilisiert. Es ist daher plausibel anzunehmen, daß die Adatome in Dimeren hcp-Plätze bevorzugen, wobei aber der Energieunterschied zwischen beiden Plätzen sehr klein sein muß ($\Delta E \ll 30\text{meV}$). Aufgrund der Abbildungseigenschaften kann man außerdem ausschließen, daß die gemischte Konfiguration, in der beide Adatome auf unterschiedlichen Plätzen sind, die energetisch günstigste ist. Für Tunnelströme über 10nA kann man auch Adatome auf fcc-Plätzen stabilisieren, und die Dimere zeigen ein klares Abbild.

Durch einen nahen Monomer kann man einen Dimer in unterschiedlichen Positionen stabilisieren, was in Abbildung 5.33 gezeigt ist. Hierbei sorgt bei einem Abstand etwas unterhalb von 10\AA die repulsive Wechselwirkung zwischen dem Monomer und den Adatomen im Dimer für die Stabi-



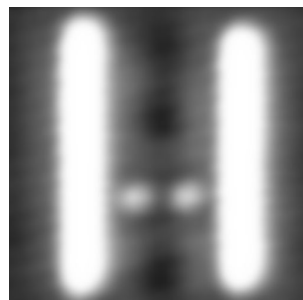
$115\text{\AA} \times 130\text{\AA}; 70\text{pA}; +105\text{mV}$

Abbildung 5.35: Zwei parallele Reihen aus dicht gepackten Cu-Adatomen in einem Abstand von 55\AA bilden eine Quantenbox für das zweidimensionale Elektronengas.



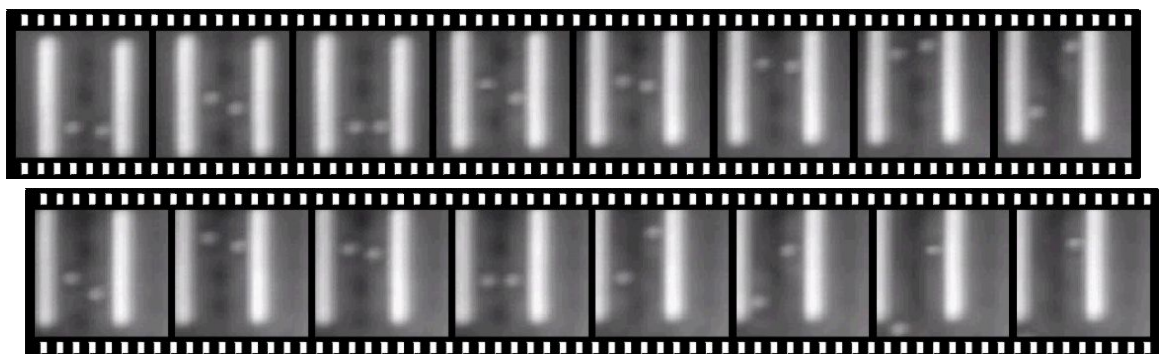
je $100\text{\AA} \times 100\text{\AA}; 70\text{pA}; +105\text{mV}$

Abbildung 5.36: Ein einzelnes Cu-Adatom diffundierte über 19 Stunden bei einer Proben temperatur von 12K nur innerhalb der Potentialmulde in der Mitte zwischen den Adatomreihen.



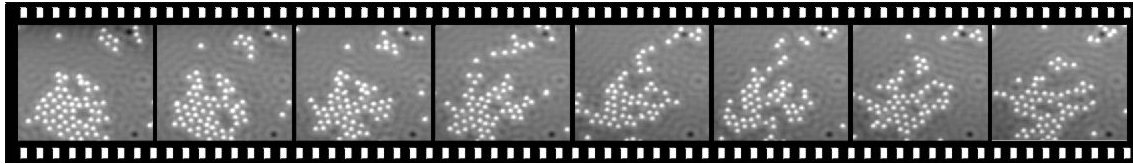
$65\text{\AA} \times 65\text{\AA}; 200\text{pA}; +105\text{mV}$

Abbildung 5.37: Zwei parallele Reihen aus dicht gepackten Cu-Adatomen in einem Abstand von 35\AA bilden eine Quantenbox mit zwei Diffusionskanälen.



je $65\text{\AA} \times 65\text{\AA}; 200\text{pA}; +105\text{mV}$

Abbildung 5.38: Zwei einzelne Cu-Adatome diffundierten über 30 Stunden bei einer Proben temperatur von 13K , jedes in seinem Diffusionskanal.



je $200\text{\AA} \times 180\text{\AA}$; 2.0nA ; $+103\text{mV}$

Abbildung 5.39: Eine Anhäufung vieler Adatome bleibt bei der Diffusion bei $T = 12\text{K}$ nicht zusammen. Man erkennt, wie die Anhäufung immer mehr ihre geschlossene Form verliert und einige Adatome den Verband zeitweilig verlassen. Insbesondere sieht man hier wieder die Tendenz, kleinere Ketten statt Inseln von einzelnen Adatomen zu bilden.

lisierung. Dies zeigt klar, daß die Instabilität in den Abbildungen der Dimere tatsächlich auf eine Bewegung innerhalb einer Zelle zurückzuführen ist. Es eignet sich aber nicht, um festzustellen, ob innerhalb des Dimers der fcc- oder hcp-Adsorptionsplatz bevorzugt wird, da möglicherweise das energetische Gleichgewicht zwischen beiden Zuständen durch den nahen Monomer verschoben wird.

5.9 Diffusion in künstlichen Nanostrukturen

Im letzten Abschnitt konnte gezeigt werden, daß die Wechselwirkung zwischen einem Adatom und einer Adatom-Kette schon so stark sein kann, daß das Adatom bei etwa $T = 12\text{K}$ immer innerhalb eines Potentialminimums bleibt. Zwei parallel verlaufende Ketten aus dicht gepackten Kupferadatom bilden für das zweidimensionale Elektronengas im Oberflächenband eine Quantenbox, in der sich ein noch stärker moduliertes, stehendes Wellenfeld ausbildet (siehe Abbildung 5.35). Entsprechend verstärkt sollten dann auch die Potentialminima und -maxima für ein einzelnes Kupferatom in einer solchen Quantenbox sein. Daß dies tatsächlich der Fall ist, zeigt die Serie von STM-Bildern in Abbildung 5.36. Hier wurden durch laterale Manipulation einzelne Kupfer-Adatome auf der Oberfläche so angeordnet, daß sie eine solche Quantenbox ergeben. Die Diffusion eines in der Box platzierten Adatoms wurde über einen Zeitraum von 19 Stunden durch Aufnahme einer Serie von STM-Bildern bei einer Probertemperatur von 12K verfolgt. Tatsächlich diffundierte das Adatom nur innerhalb der Potentialmulde in der Mitte zwischen den beiden Adatomreihen.

Man hat also in den Potentialminima vordefinierbare Diffusionskanäle. In Abbildung 5.37 ist z. B. eine Quantenbox aufgebaut worden, in der zwei parallele Diffusionskanäle vorhanden sind. In jeden dieser Kanäle wurde ein Adatom gesetzt, die in ihrem Kanal diffundieren konnten. Die Wechselwirkung zwischen den beiden Adatomen war dabei sichtlich erhöht (siehe Abbildung 5.38). Nach ca. 30 Stunden verließ eines der Adatome die Quantenbox, wobei aber keines der beiden Adatome während der gesamten Zeit den Diffusionskanal wechseln konnte.

Anhand einer weiteren STM-Bilderserie wurde untersucht, wie stabil lokale Anhäufungen von einzelnen Adatomen bei der Diffusion sind. Man erkennt in Abbildung 5.39, wie die Anhäufung von Adatomen, die mit lateraler Manipulation anfangs gebildet wurde, ihre Form mit der Zeit verliert und wie sich bevorzugt kleinere Ketten von Adatomen bilden.

Kapitel 6

Grenzflächenzustände von NaCl(100) auf Cu(111)

Das Wachstum von ultradünnen NaCl-Filmen auf Cu(111) wurde bereits mit LEED (Low Energy Electron Diffraction) und AFM (Atomic Force Microscopy) untersucht [BBB⁺99, BBG⁺99, BFK⁺00]. Bei einer Depositionstemperatur um Zimmertemperatur und darüber erhält man Filme, die einerseits eine gewisse Rauigkeit aufweisen, so daß man nebeneinander unbedeckte Bereiche und unterschiedlich dicke NaCl-Inseln finden kann, andererseits jedoch ist die Rauigkeit gering genug, daß bei einer Bedeckung von bis zu 2ML die lokale Filmdicke nicht vier Lagen überschreitet. Letzteres ist eine notwendige Voraussetzung, um das System mit dem Rastertunnelmikroskop untersuchen zu können.

Die Untersuchung des Systems mit dem STM erschließt einige neue Aspekte des Wachstums von NaCl auf Cu(111), auf die in diesem Kapitel eingegangen werden soll. Insbesondere ermöglicht die erstmalige Untersuchung des Systems mit Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie die Beobachtung stehender Wellen von Elektronen, die sich in einem Grenzflächenzustandsband des Systems befinden. Dabei bewirkt ein Moiré-Muster über eine Modulation des Potentials eine Bandlücke in der Dispersion dieses Bandes. An Cl-Fehlstellen findet man einen gebundenen Zustand unterhalb des Bandminimums. An NaCl-Stufenkanten kann darüber hinaus Brechung von Elektronen im Grenzflächenzustandsband beobachtet werden.

6.1 Wachstum von NaCl(100) auf Cu(111)

Bei einer Depositionstemperatur zwischen 300K und 350K ist aus früheren Untersuchungen bekannt [BBB⁺99, BFK⁺00], daß NaCl auf dem Kupfersubstrat (100)-terminierte Inseln bildet, die Abmessungen im Bereich von einem μm haben. Die NaCl-Inseln überwachsen Defektstufenkanten des Substrates wie ein Teppich im sogenannten „carpet-mode“ [SSP93].

Diese Inseln haben ausschließlich unpolare Kanten, an denen man direkt unterschiedliche Domänen erkennen kann, wie in den Abbildungen 6.1 und 6.2 gezeigt. Auf den Inseln bilden sich während des Wachstums weitere NaCl-Lagen mit einer typischen Kantenlänge von wenigen 100Å. Die Kanten dieser zusätzlichen Lagen sind vorzugsweise unipolar, zeigen aber immer wieder Abweichungen von den streng unpolaren Richtungen (siehe Abbildung 6.3). Die μm großen NaCl-Inseln beginnen am Rand zunächst mit zwei Lagen und werden zur Mitte hin sukzessive dicker.

Es ist von Untersuchungen an NaCl/Ge(100) [GSSU96] bekannt, daß NaCl auf dem Substrat keine Einfachlagen, sondern direkt eine Doppellage bildet. Dies ist jedoch nicht für alle Substrate gleich, wie eine frühere Arbeit [Heb97, HRH⁺99] am System NaCl/Al(111) gezeigt hat.

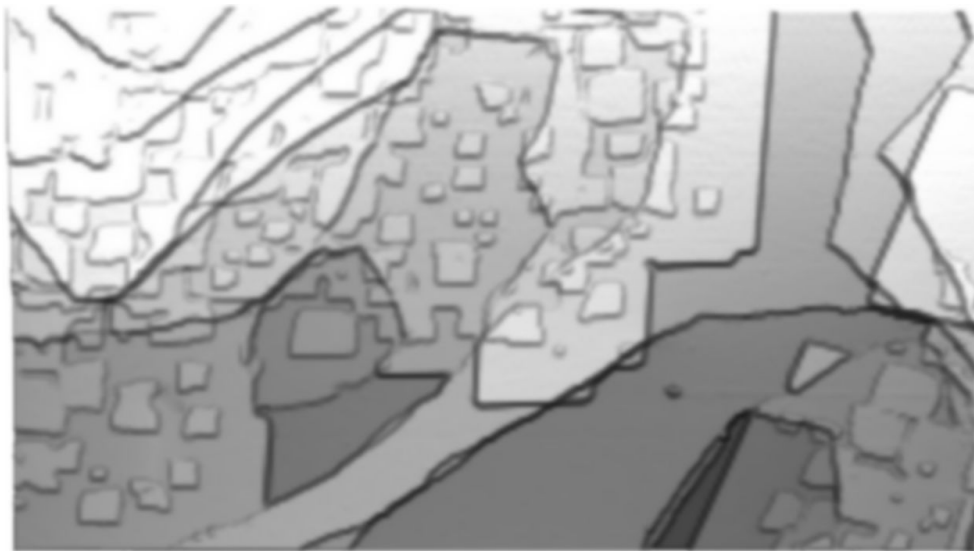


Bild: 000830.144620

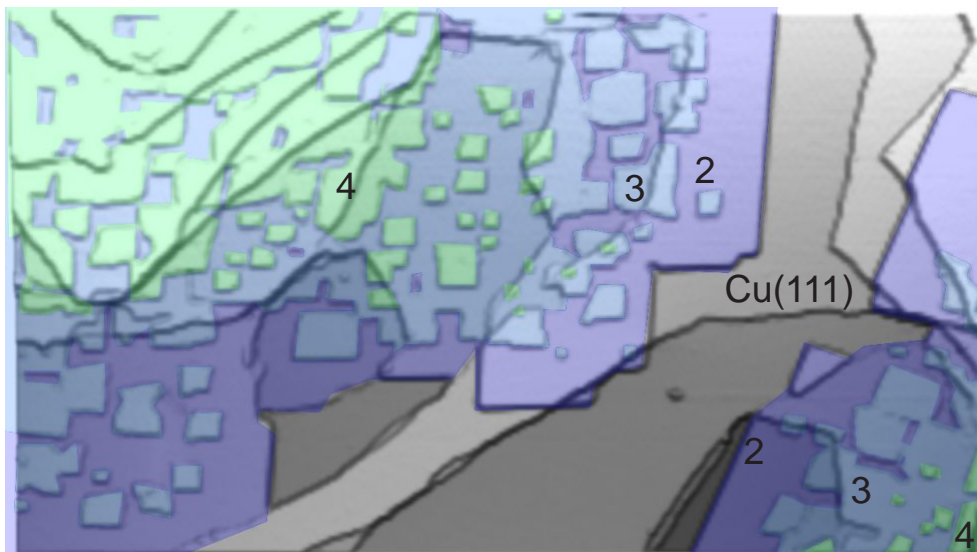


Bild: 000830.144620

 $7600\text{\AA} \times 3800\text{\AA}; 230\text{pA}; -1.26\text{V}$

Abbildung 6.1: NaCl auf Cu(111). Oben: Bild in dreidimensionaler Draufsicht mit Beleuchtung, die die Kanten besser hervorhebt. Da NaCl wie ein Teppich Substratstufenkanten überwächst, ist es nicht ganz einfach zu erkennen, welche Stufenkanten im Substrat und welche im NaCl-Film sind. Unten: Hier wurden unterschiedlich viele NaCl-Lagen farblich unterschieden. Dadurch erkennt man, daß NaCl μm große Inseln bildet, die am Rand zweilagig beginnen und zum Zentrum dicker werden.

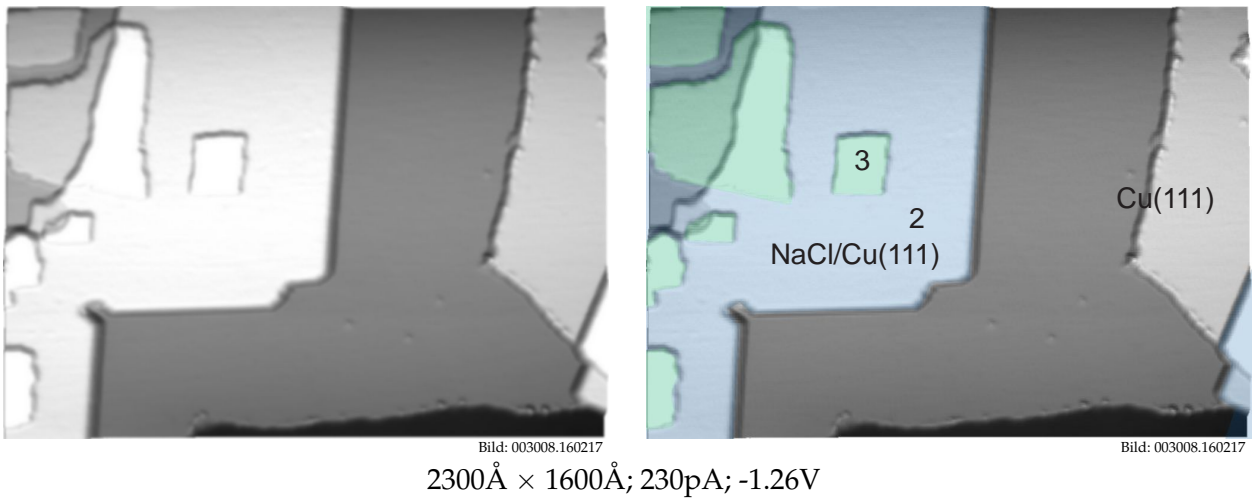


Abbildung 6.2: NaCl auf Cu(111). Wieder wurden unterschiedlich viele NaCl-Lagen farblich unterschieden. Außerdem geben die Zahlen die lokale Dicke des Films in NaCl-Lagen an. An der streng unpolaren Kante am Rand der NaCl-Inseln erkennt man zwei unterschiedliche Rotationsdomänen. An den Substratstufenkanten, die nicht von einer NaCl-Insel überwachsen sind, lagern sich einzelne NaCl Moleküle an.

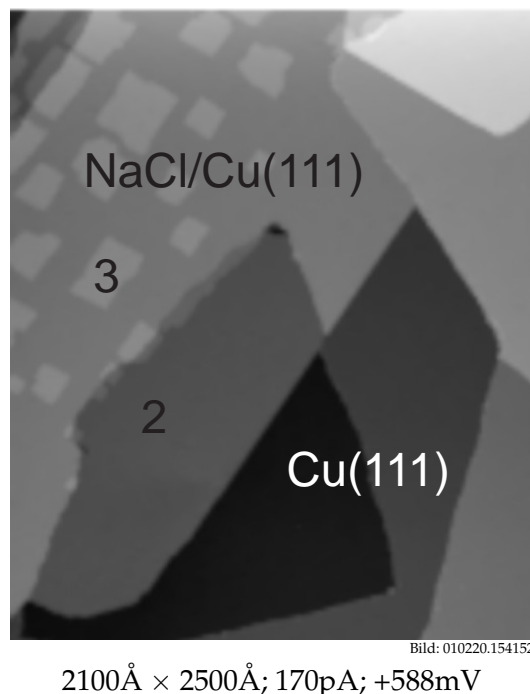


Abbildung 6.3: Die doppelte NaCl-Stufenkante am Rand einer Insel ist glatt und streng unpolar, während die monoatomaren Stufenkanten der weiteren NaCl-Lagen auf einer Insel zwar tendenziell unpolar, aber bei weitem nicht so glatt sind. Die Zahlen geben die lokale Dicke des Films in NaCl-Lagen an.

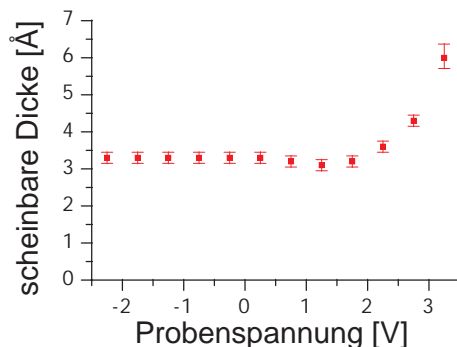


Abbildung 6.4: Scheinbare Dicke zweier NaCl-Lagen in Abhängigkeit der Probenspannung für einen konstanten Strom von $I = 250\text{pA}$. Für einen weiten Spannungsbereich ist die scheinbare Dicke um 3.2Å , aber ab Probenspannungen von $+2.5\text{V}$ steigt die scheinbare Dicke stark an.

Hier kann gezeigt werden, daß NaCl auf Cu(111) als Doppellage wächst: Die in Abbildung 6.4 gezeigte, scheinbare Dicke einer zweilagigen NaCl-Insel ist weitgehend von Strom und Spannung unabhängig und beträgt $\simeq 3.2\text{Å}$. Nur für positive Probenspannungen ab etwa 2.5V steigt die scheinbare Dicke stark an. 3.2Å sind bereits mehr als die geometrische Dicke einer einzelnen NaCl-Lage. Die Annahme, daß es sich um nur eine Lage handelt, wäre daher mit der isolierenden Eigenschaft von NaCl nicht vereinbar. Von den von uns durchgeführten Untersuchungen von NaCl auf Cu(311) [Rep99, RFMR01] kennt man außerdem die scheinbaren Schichtdicken der ersten beiden Lagen NaCl, die mit 1.8Å bzw. 1.6Å in der Summe etwa die beobachteten 3.2Å ergeben. Auch für dieses System steigt die scheinbare Dicke für positive Probenspannungen ab ca. 2.5V stark an und erreicht bei $+3\text{V}$ in der Summe wie hier etwa 6.0Å .

Am System NaCl/Cu(311) wurden spektroskopische Messungen durchgeführt, die belegen, daß die Unterkante des Leitungsbandes des NaCl-Filmes ($2.4 \pm 0.2\text{V}$) oberhalb des Fermi-niveaus des Substrates liegt. Für Probenspannungen ab etwa 2.4V liegen damit besetzte Zustände der Spitze im Bereich des Leitungsbandes des NaCl-Films, so daß die Elektronen in diesen Zuständen innerhalb des NaCl-Films nicht mehr tunneln müssen. Dies führt zu einem schnell mit der Spannung ansteigenden Tunnelstrom und damit für eine Spannung größer $+2.5\text{V}$ zu einer scheinbaren Dicke, die im Bereich der geometrischen Dicke der Schicht liegt. Die in diesem System ebenfalls im gleichen Spannungsbereich stark ansteigende scheinbare Dicke zeigt, daß auch in diesem Fall das Leitungsband des NaCl etwa 2.4V oberhalb des Fermi-niveaus des Cu-Substrates liegen muß.

Das Wachstum ist inkommensurabel, was schon allein aufgrund der unterschiedlichen Symmetrieeigenschaften von Substrat und Adsorbat plausibel ist und durch unterschiedliche Moiré-Strukturen belegt wird (siehe unten). Für eine Depositionstemperatur von 175K ist bekannt [BBB+99, BFK+00], daß ein Großteil der NaCl-Inseln ohne bevorzugte Orientierung auf dem Cu(111)-Substrat aufwächst. Für eine Depositionstemperatur um Zimmertemperatur und darüber bildet sich eine Vorzugsorientierung aus, die aufgrund der unterschiedlichen Symmetrien von Adsorbat und Substrat drei Rotationsdomänen besitzt.

Bei Tunnelströmen von wenigen pA kann durch bis zu fünf Lagen NaCl getunnelt werden, ohne daß die Spitze Schaden nimmt. Mit deutlich größeren Tunnelströmen im Bereich von etwa 0.1nA bis 10nA konnte auf zwei bis drei Lagen getunnelt und dabei atomare Auflösung erzielt werden. Die atomare Korrugation ist dabei in Übereinstimmung mit allen früheren STM-Arbeiten auf NaCl [SSP93, Heb97, HRH+99, Rep99, FHZ+00, RFMR01] unabhängig von der Polarität der Tunnelspannung und zeigt nur eine Spezies als Erhebung. Durch ab-initio Rechnungen von Hebenstreit et al. [Heb97, HRH+99] wurde am System NaCl auf Al(100) erstmals gezeigt, daß es die Cl-Ionen sind, die im NaCl Film als Erhebungen abgebildet werden. In unserer Untersuchung des Systems

NaCl/Cu(311), konnten wir dafür auch experimentelle Belege finden [Rep99, RFMR01].

In einer neueren, bisher unveröffentlichten theoretischen Arbeit von Fredrik Olsson und Mats Persson von der Chalmers University in Göteborg, Schweden, wurde die Abbildung von einer und zwei Lagen NaCl auf Cu(311) untersucht [OP02]. Hierzu wurde mit Hilfe von Kohn-Sham-Wellenfunktionen, die aus DFT-Rechnungen (Density Functional Theory) extrahiert werden, ein Tunnelstrom in der Tersoff-Hamann-Näherung berechnet [HR00, Ols01]. Auch in dieser Untersuchung sind es die Cl-Ionen, die als Erhebungen abgebildet werden.

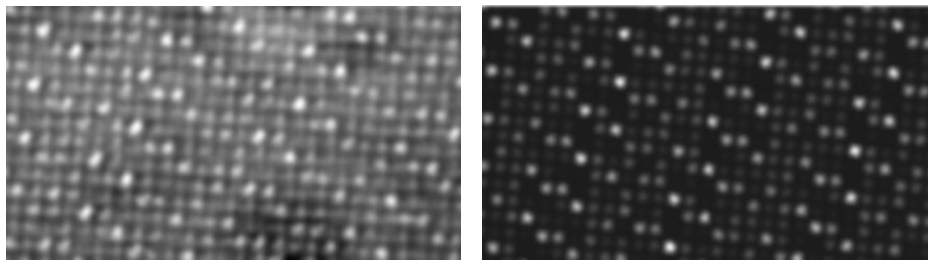
Atomar aufgelöste STM-Bilder des Systems NaCl/Cu(111) zeigen häufig ein deutliches Moiré-Muster, das je nach Orientierung unterschiedlich aussieht. Vier solche ausgeprägten Moiré-Muster sind in Abbildung 6.5 gezeigt. Anhand der unterschiedlichen Moiré-Muster lassen sich sowohl die Gitterkonstante des NaCl als auch die jeweilige Orientierung relativ zum Substrat bestimmen. Da die Moiré-Muster jedoch wegen der Inkommensurabilität des Wachstums keine strenge Periodizität besitzen, kann man diese beiden Parameter nicht direkt an den Mustern ablesen. Es wurden daher mit einem Programm solche Muster erzeugt und mit den STM-Bildern verglichen. Das Programm zeichnet dabei ein quadratisches Gitter, das über einem unsichtbaren hexagonalen Gitter liegt. Die Helligkeit der Punkte im quadratischen Gitter wird dabei mit dem Abstand des jeweiligen Gitterpunktes des quadratischen Gitters zum nächstgelegenen Gitterpunkt des hexagonalen Gitters skaliert. Der Winkel zwischen Substrat- und Adsorbattgitter und die Gitterkonstante des NaCl wurden variiert und die Werte mit der besten Übereinstimmung ermittelt. Für alle zehn unterschiedlichen Moiré-Muster, die im Experiment gefunden wurden, ergab sich mit diesem Hilfsmittel stets die gleiche NaCl Gitterkonstante von

$$\frac{a_{NaCl}}{\sqrt{2}} = (3.90 \pm 0.02)\text{Å}. \quad (6.1)$$

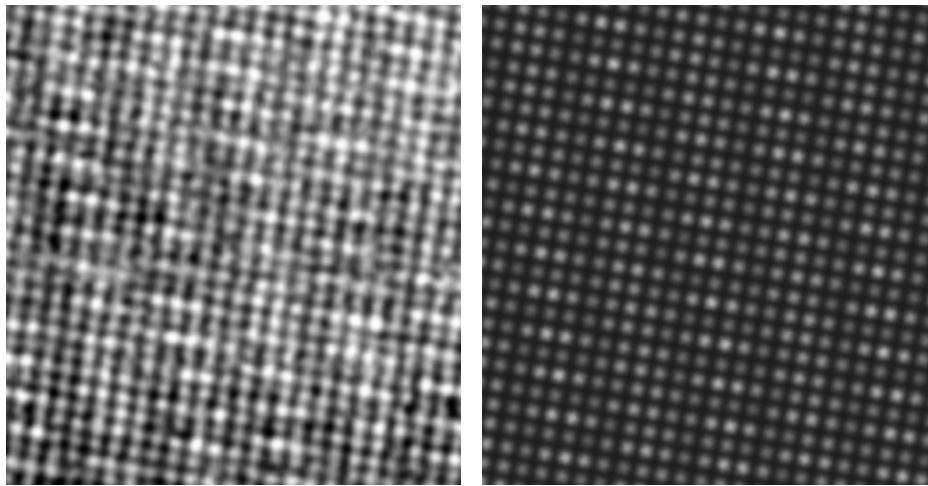
Dies entspricht einer Kontraktion des Gitters um 2% relativ zu den Volumenwerten bei Zimmertemperatur. Die Kontraktion des Gitters allein durch eine Abkühlung auf $T \simeq 8\text{K}$ beträgt 0.8% [LB71]. Die Auswertung des Moiré-Musters erlaubt dabei zunächst nur die Bestimmung des Verhältnisses zwischen den Gitterkonstanten von NaCl und Cu zu 1.533 ± 0.005 . Erst mit der Gitterkonstante des Cu von 3.60Å ergibt sich der oben angegebene Wert. Dieser Wert für die Gitterkonstante von Cu ergibt sich aus dem Wert für Zimmertemperatur von 3.61Å unter Berücksichtigung einer erwarteten Kontraktion bei $T \simeq 8\text{K}$ von 0.3% [LB71].

Für eine Lage NaCl/Cu(311) wurde die Gitterkonstante parallel zur $[01\bar{1}]$ -Richtung des Substrates $a_{NaCl}/\sqrt{2} = (3.89 \pm 0.02)\text{Å}$ gemessen. Für eine Lage NaCl auf Al wurde eine Kontraktion von 2 – 5% gemessen bzw. 5.7% berechnet. Gemäß dieser Rechnung soll sich die Kontraktion für drei Lagen aber auf 3.5% reduzieren [Heb97, HRH+99]. Diese Werte stimmen qualitativ mit den hier bestimmten überein.

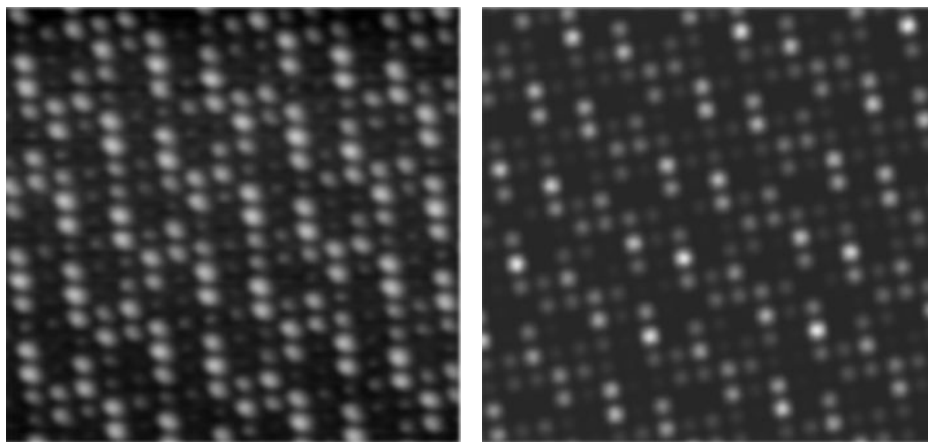
Zur Beschreibung der jeweiligen Rotation der Gitter gegeneinander wurde der Winkel zwischen einer dicht gepackten $\langle 01\bar{1} \rangle$ -Richtung des Substrates und einer polaren $\langle 011 \rangle$ -Richtung des NaCl angegeben. Ein positiver Winkel entspricht dabei einer Drehung des NaCl-Gitters in mathematisch positiver Zählrichtung. Bei einer Depositionstemperatur oberhalb Zimmertemperatur dominieren Domänen mit kleinen Winkeln ($|\alpha| < 2^\circ$). Dies ließ sich nicht nur an den Moiré-Mustern selber, sondern auch an der Richtung der unpolaren Stufenkanten bestimmen. Die hier gefundene Vorzugsorientierung ist in Einklang mit LEED-Bildern aus der Arbeit von Bennewitz et al. [BBB+99], wenn auch in dieser Arbeit eine andere Struktur vorgeschlagen wurde.



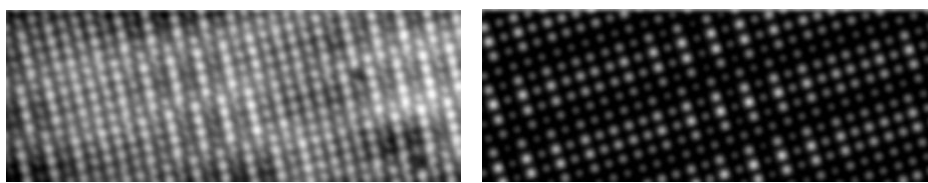
$100\text{\AA} \times 55\text{\AA}; 130\text{pA}; -415\text{mV}; \alpha = 10.0^\circ$



$95\text{\AA} \times 105\text{\AA}; 29\text{pA}; -266\text{mV}; \alpha = 2.0^\circ$



$65\text{\AA} \times 70\text{\AA}; 810\text{pA}; -100\text{mV}; \alpha = 5.9^\circ$



$130\text{\AA} \times 47\text{\AA}; 15\text{nA}; -311\text{mV}; \alpha = -0.2^\circ$

Abbildung 6.5: Je nach Winkel α zwischen einer der dicht gepackten $\langle 01\bar{1} \rangle$ -Richtungen des Substrates und einer polaren $\langle 011 \rangle$ -Richtung des NaCl treten unterschiedliche Moiré-Strukturen in den STM-Bildern (links) auf. Mit einem Programm wurden die Moiré-Muster nachgebildet (rechts) und an die gemessenen Muster angefügt. Anhand dieser Muster lässt sich die Gitterkonstante des NaCl recht genau bestimmen.

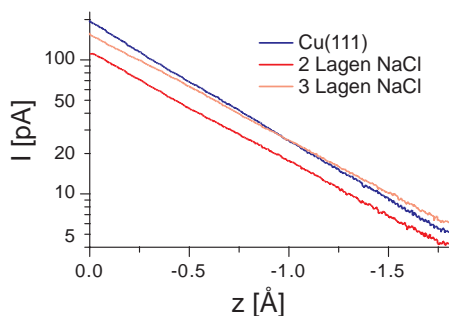


Abbildung 6.6: $I(z)$ -Spektroskopie über einem Bereich der sauberen Cu(111)-Oberfläche, 2 Lagen NaCl und 3 Lagen NaCl bei einer Probenspannung von $U = +100\text{mV}$. Über NaCl ist die Kurve deutlich flacher, was auf eine Senkung der Austrittsarbeit durch das NaCl schließen läßt. Ein numerischer Fit an die Kurven ergibt $\kappa = 1.01\text{\AA}^{-1}$ für die saubere Cu-Oberfläche und $\kappa = 0.93\text{\AA}^{-1}$ bzw. $\kappa = 0.92\text{\AA}^{-1}$ für 2 und 3 Lagen NaCl.

6.2 $I(z)$ -Spektroskopie

Es ist durch frühere Messungen bekannt, daß eine NaCl-Adschicht die Austrittsarbeit des Metallsubstrates senkt. Mittels AFM wurde eine Senkung der Austrittsarbeit am System NaCl/Cu(111) [BBG⁺99] um 1eV gemessen. Mit Hilfe des Rastertunnelmikroskopes kann nicht direkt die Austrittsarbeit gemessen werden. Es kann aber durch Aufnahme einer $I(z)$ -Kurve die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstromes vom Abstand zwischen Spitze und Probe bestimmt werden. Dafür wird die Regelung des constant-current-mode abgeschaltet, die Spitze von der Probe weg bewegt und dabei der Strom aufgezeichnet. Es gilt näherungsweise (siehe Abschnitt 2.3)

$$I(\Delta z) \sim U e^{-2\kappa\Delta z} \quad \text{mit} \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} V_0}, \quad (6.2)$$

wobei V_0 die mittlere Barrierenhöhe darstellt. Der absolute Wert des Abstandes z zwischen Spitze und Probe muß dabei nicht bekannt sein. In V_0 geht die Austrittsarbeit der Probe und der Spitze ein, die Werte für κ können aber nicht direkt in eine Austrittsarbeit der Probe umgerechnet werden. Abbildung 6.6 zeigt solche $I(z)$ -Kurven für das System NaCl/Cu(111). Man erkennt deutlich den flacheren Verlauf der Kurven über zwei und drei Lagen NaCl im Vergleich zum sauberen Substrat. Ein Anfiten ergibt $\kappa = (1.01 \pm 0.03)\text{\AA}^{-1}$ für das saubere Substrat und $\kappa = (0.93 \pm 0.03)\text{\AA}^{-1}$ bzw. $(0.92 \pm 0.03)\text{\AA}^{-1}$ für zwei und drei Lagen NaCl. Dies bedeutet also eine Senkung von κ um rund 10% durch die NaCl-Schicht. Wegen der Wurzel in Gleichung 6.2 wird die Barrierenhöhe um etwa 20% gesenkt. Bei einer Austrittsarbeit von 4.94eV [Lid99] für die saubere Cu(111)-Oberfläche entspräche dies einer Verringerung um ca. 1eV.

Für NaCl/Al wurde über der sauberen Al-Oberfläche $\kappa = 0.95\text{\AA}^{-1}$ und über einer Lage NaCl $\kappa = 0.85\text{\AA}^{-1}$ gemessen [Heb97]. Am System NaCl/Cu(311) wurde ebenfalls eine Absenkung von $\kappa = 0.81\text{\AA}^{-1}$ über der sauberen Substratoberfläche auf $\kappa = 0.74\text{\AA}^{-1}$ bzw. 0.69\AA^{-1} für eine bzw. zwei Lagen NaCl ermittelt. Darüber hinaus wurde für eine dritte Lage NaCl keine weitere Erniedrigung von κ festgestellt [Rep99]. Insgesamt sind die hier bestimmten Werte wegen der höheren Austrittsarbeit von Cu(111) höher als für Cu(311), aber die relative Senkung von κ und der effektiven Barrierenhöhe stimmt sehr gut mit den früheren Messungen überein.

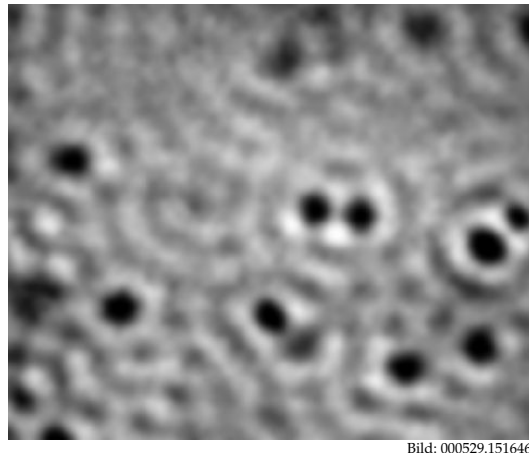


Bild: 000529.151646

 $230\text{\AA} \times 190\text{\AA}; 450\text{pA}; -20\text{mV}$

Abbildung 6.7: Zwei Lagen NaCl auf Cu(111). Man erkennt deutlich die Ringe stehender Wellen, die durch Streuung der Elektronen an den Defekten zustande kommen. Die Wellenlänge des Wellenmusters ist mit $\lambda_F/2 = 19\text{\AA}$ deutlich größer als für eine saubere Cu(111)-Oberfläche.

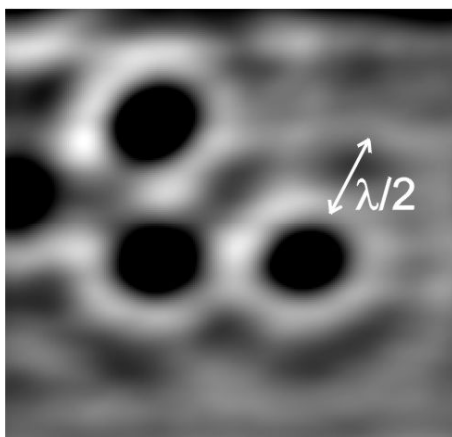


Bild: 010615.131657

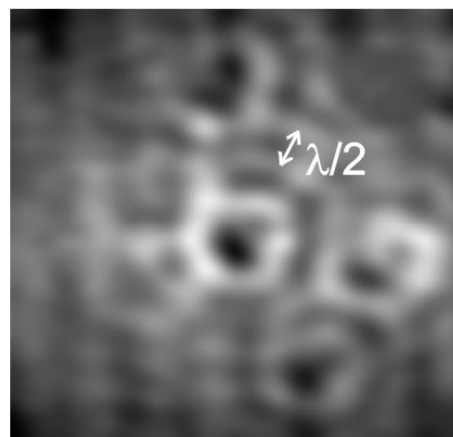


Bild: 000531.003248

je $140\text{\AA} \times 140\text{\AA}; 1.5\text{nA}, 430\text{pA}; -150\text{mV}, 375\text{mV}; dI/dV\text{-Bilder}; U_{mod} = 6\text{mV (rms)}$

Abbildung 6.8: dI/dV -Bilder, aufgenommen im constant-height-mode auf zwei Lagen NaCl auf Cu(111). Man erkennt die Ringe stehender Wellen nur sehr schwach, was die Bestimmung der Wellenlänge erschwert.

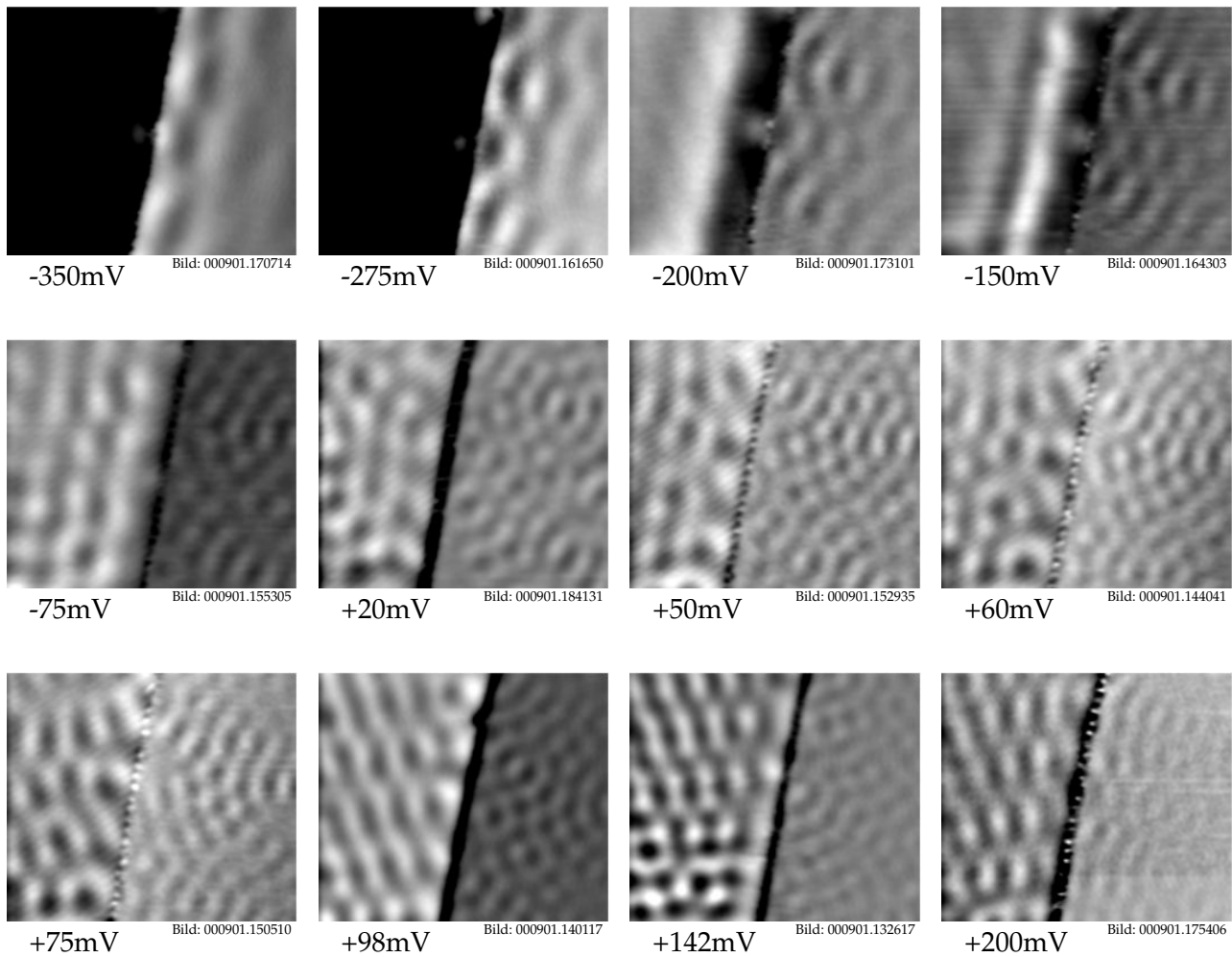
6.3 Elektronische Grenzflächenzustände

Je nach Tunnelbedingungen, d. h., abhängig von Strom, Spannung und insbesondere den Eigenschaften der Tunnelspitze, erhält man manchmal mit dem STM atomare Auflösung, während in anderen Fällen die STM-Bilder mehr die elektronischen Eigenschaften des Systems wiedergeben. Im zweiten Fall kann man insbesondere für kleine Tunnelspannungen und in der Nähe von Defekten deutlich ein stehendes Wellenfeld von Grenzflächenzuständen erkennen.

Abbildung 6.7 zeigt ein solches stehendes Wellenfeld um Defekte für einen zweilagigen NaCl-Film auf Cu(111). Die Wellenlänge des Wellenmusters entspricht der Hälfte der Fermiwellenlänge und beträgt hier $\lambda_F/2 = (19 \pm 1) \text{ \AA}$. Dies ist deutlich mehr als im Fall einer sauberen Cu(111)-Oberfläche ($\lambda_F/2 = 15 \text{ \AA}$).

Da NaCl als Isolator im Bereich um die Fermienergie keine elektronischen Zustände besitzt, liegt die Vermutung nahe, daß es sich um Elektronen in einem Grenzflächenzustandsband handelt, das in der Oberfläche des Substrates und damit unter der NaCl-Oberfläche lokalisiert ist. Dieses Grenzflächenzustandsband leitet sich vom Oberflächenzustandsband der sauberen Cu(111)-Oberfläche ab. Analog wie bei der sauberen Cu(111)-Oberfläche sollte sich auch hier die Dispersionsrelation mit Hilfe der Rastertunnelspektroskopie vermessen lassen (siehe auch Abschnitte 2.3 und 5.3) [Hö94]. Während sich die lokale Zustandsdichte direkt am Fermienergielevel näherungsweise in üblichen STM-Bildern widerspiegelt, die bei sehr niedriger Spannung im constant-current-mode aufgezeichnet wurden, müssen zur Abbildung der lokalen Zustandsdichte bei einer anderen Energie dI/dV -Bilder im constant-height-mode aufgezeichnet werden (siehe Abschnitt 2.3). In diesen Bildern ist die Intensität der stehenden Wellen bei einem ähnlichen Tunnelstrom viel schwächer als in üblichen Topographie-Bildern. Dies kann auch nicht durch eine Erhöhung des Stromes ausgeglichen werden, da sonst die Spitze zu stark mit dem NaCl-Film wechselwirkt und während der Messung Schaden nimmt. Zwei solche Bilder sind in Abbildung 6.8 gezeigt. Durch numerisches Anfitzen der dI/dV -Bilder kann trotz sehr schwacher Intensität die jeweilige Wellenlänge bestimmt werden, wenn auch mit einem größeren Fehlerintervall als für die saubere Cu-Oberfläche.

Eine Möglichkeit, um die Intensität der Oszillationen des stehenden Wellenfeldes zu erhöhen, ist, das Wellenfeld in der Nähe von Stufenkanten zu untersuchen. Dazu wurde eine gerade, doppelte NaCl-Stufenkante am Rand einer NaCl-Insel gewählt. Dies ermöglicht außerdem die vergleichende Untersuchung des Wellenfeldes in der NaCl/Cu(111)-Grenzschicht und in der sauberen Cu(111)-Oberfläche. Allerdings kann in diesem Fall nicht der constant-height-mode verwendet werden, da wegen des Höhenunterschiedes auf der sauberen Cu(111)-Oberfläche der Strom viel zu schwach wäre, um auch in diesem Bereich eine Abbildung zu erhalten. Die dI/dV -Bilder, die in Abbildung 6.9 gezeigt sind, lassen sich also nicht direkt als LDOS um die Energie der angelegten Probenspannung interpretieren. Da die Übergangswahrscheinlichkeit $|M_{\mu\nu}|^2$ empfindlich vom Abstand zwischen Spitze und Probe abhängt, sind die dI/dV -Bilder, die im constant-current-mode aufgezeichnet wurden, eine Überlagerung der lokalen Zustandsdichte um die Energie der angelegten Probenspannung mit dem z -Signal. Trotzdem kann aus ihnen die Wellenlänge der stehenden Wellen in Abhängigkeit von der Energie extrahiert werden: In den STM-Bildern aus Abbildung 6.9 ist in beiden Bereichen fast keine geometrisch bedingte Korrugation vorhanden. Die üblichen STM-Bilder werden in diesem Abschnitt zur besseren Abgrenzung zu dI/dV -Bildern auch z -Bilder genannt. Die Korrugation ist also lediglich auf Modulationen in der Zustandsdichte zurückzuführen. Für eine tiefe Temperatur, eine konstante Zustandsdichte in der Spitze und den Fall, daß sich die Übergangswahrscheinlichkeiten $|M_{\mu\nu}|^2$ zu einer mittleren Übergangswahrscheinlichkeit M pro



je $120\text{\AA} \times 100\text{\AA}$; $220\text{pA} - 1.6\text{nA}$; $U_{mod} = 10\text{mV (rms)}$

Abbildung 6.9: dI/dV -Bilder im constant-current-mode für eine Stufenkante, die zwei Lagen NaCl/Cu(111) (jeweils links in den Bildern) von der unbedeckten Cu(111)-Oberfläche (jeweils rechts in den Bildern) trennt. An diesen Bildern lassen sich die Wellenlängen des Oberflächen- bzw. Grenzflächenzustandsbandes auf beiden Seiten der Stufenkante entnehmen.

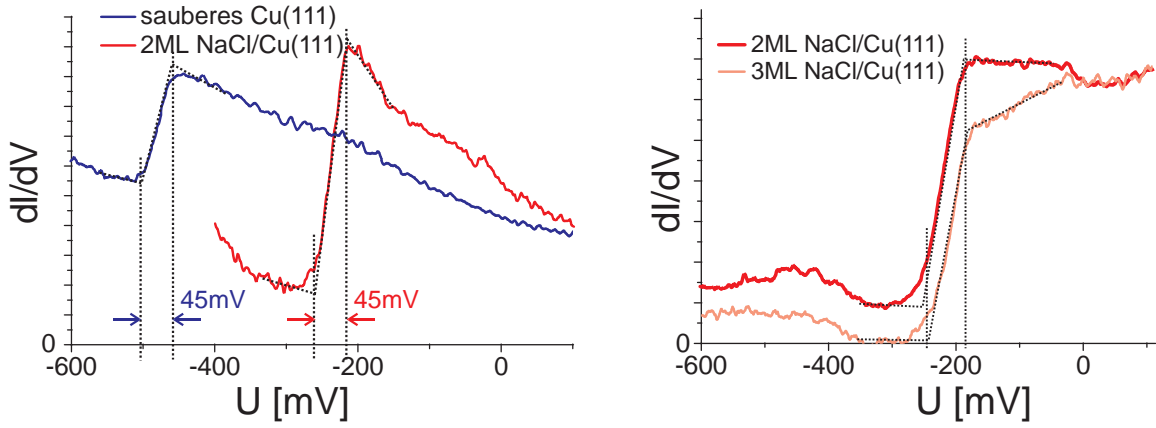


Abbildung 6.10: dI/dV -Spektren in willkürlichen Einheiten über der sauberen Cu(111)-Oberfläche und zwei Lagen NaCl auf Cu(111) (links) bzw. über zwei und drei Lagen NaCl/Cu(111) (rechts) mit einer Modulationsspannung von $U_{mod} = 4\text{mV}$ (rms). Man erkennt den deutlichen Anstieg an der Unterkante des jeweiligen Oberflächen- bzw. Grenzflächenzustandsbandes. Durch die NaCl-Adsicht wird die Unterkante des Bandes nach oben verschoben, wobei von zwei zu drei Lagen NaCl keine weitere Verschiebung festzustellen ist.

Zustand auf beiden Seiten der Barriere aufaddieren (siehe auch Abschnitt 2.3), gilt näherungsweise

$$I \sim \int_{E_F}^{E_F+eU} \rho(E, \vec{r}) dE \quad (6.3)$$

mit der lokalen Zustandsdichte $\rho(E, \vec{r})$. Ein z -Bild beinhaltet also das stehende Wellenfeld $\Delta\rho(E, \vec{r})$, integriert über die Wellenlängen von der halben Fermiwellenlänge $\lambda_F/2$ bis zur Hälfte der Wellenlänge der jeweiligen angelegten Spannung $\lambda(eU)/2$ [Fee94]. In den z -Bildern sind daher nur diese beiden Wellenlängen der Grenzen des Integrals enthalten. Die im constant-current-mode aufgezeichneten dI/dV -Bilder enthalten, wie bereits erwähnt, die Information der lokalen Zustandsdichte bei der angelegten Tunnelspannung, überlagert mit dem z -Signal. Es dominiert also die Wellenlänge $\lambda(eU)/2$, und zu einem kleineren Anteil ist auch die Fermiwellenlänge $\lambda_F/2$ enthalten. Dadurch ist es möglich, die Wellenlänge $\lambda(eU)/2$ aus den Bildern zu extrahieren [LSBC98], obwohl sich diese nicht quantitativ als lokale Zustandsdichte interpretieren lassen.

Es gibt auch die Möglichkeit, die dI/dV -Bilder mit Hilfe der STM-Bilder, die die z -Position in Abhängigkeit von der lateralen Position enthalten, in constant-height dI/dV -Bilder umzurechnen, indem man die dI/dV -Bilder mit $e^{-2\kappa\Delta z}$ reskaliert [LSB97]. Diese Technik wurde exemplarisch an einzelnen dI/dV -Bildern angewendet, wobei die aus diesen Bildern extrahierten Wellenlängen mit den Wellenlängen aus den nicht reskalierten Bildern übereinstimmt. Für die Bestimmung der Fermiwellenlänge λ_F ist es zweckmäßig, nicht dI/dV -Bilder, sondern STM-Bilder, die bei geringer Tunnelspannung von maximal 20mV aufgezeichnet wurden, zu verwenden.

An der unteren Bandkante ist es schwierig, die Dispersion auf diese Weise zu vermessen, da dort die Wellenlänge divergiert. Mittels dI/dV -Spektroskopie läßt sich aber sehr gut die energetische Lage der Bandunterkante bestimmen. Dazu wird das dI/dV -Signal als Funktion der angelegten Spannung U gemessen, das näherungsweise zur lokalen Zustandsdichte bei der durch die angelegte Spannung vorgegebenen Energie ist. Für eine Energie oberhalb der Bandunterkante tragen die Elektronen im Oberflächenzustandsband zusätzlich zum Tunnelstrom bei, und die lokale Zustandsdichte steigt an der Bandunterkante stark an. Dies ist für eine saubere Cu-Oberfläche bereits mehrfach gemessen worden [CLE93b, Hö94], wobei sich die Unterkante des Oberflächenzustandsbandes bei $(-450 \pm 10)\text{meV}$ befindet.

Abbildung 6.10 zeigt eine solche Messung für die saubere Cu(111)-Oberfläche und für eine Dop-

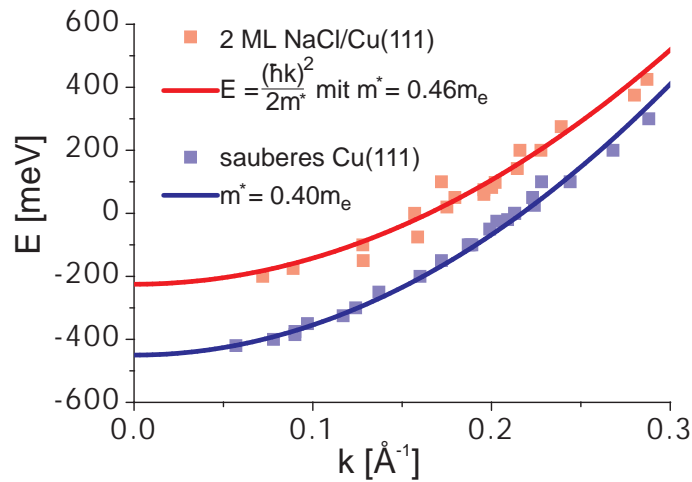


Abbildung 6.11: Dispersionsrelation des Oberflächen- bzw. Grenzflächenzustandsbandes. Im wesentlichen ist das Band durch die Adsorption von NaCl zu höherer Energie verschoben.

pellage NaCl auf Cu(111). Um Spitzeneffekte auszuschließen, wurden mehrere solche Messungen durchgeführt und die Bandunterkante des Grenzflächenzustandes wurde zu $(-225 \pm 10)\text{meV}$ bestimmt. Zusätzlich erkennt man in Abbildung 6.10, daß für zwei und drei Lagen NaCl die energetische Position der Bandunterkante gleich bleibt.

Damit wird auch verständlich, daß in den beiden ersten dI/dV -Bildern in Abbildung 6.9 über zwei Lagen NaCl nur ein viel schwächeres dI/dV -Signal (schwarze Fläche links) vorhanden ist, da für die dort angelegten Spannungen keine Oberflächenzustände vorhanden sind.

Die Breite des Anstieges Δ , die ebenfalls in Abbildung 6.10 bestimmt wurde, ist umgekehrt proportional zur Lebensdauer der Elektronen τ [LSB+98, KBC+00]. Die Größe Δ ist in Abbildung 6.10 für die saubere Cu(111)-Oberfläche und für zwei Monolagen NaCl/Cu(111) mit 45meV identisch. Allerdings ist dieser Wert größer als bei früheren Messungen für die saubere Cu(111)-Oberfläche mit $\Delta = 30\text{meV}$ [KBC+00]. Dies ist vermutlich darin begründet, daß die Bereiche, in denen die Oberflächenzustände nicht gestreut werden, bedingt durch das Wachstum der NaCl-Inseln, kleiner sind als bei einer Präparation einer unbedeckten Cu(111) Oberfläche [LSBC98, LSCB99]. Dieser Effekt ist noch stärker für vergleichende Messungen auf zwei und drei Lagen NaCl zu sehen: Die Strukturen der zusätzlichen Lagen NaCl auf der ersten Doppellage sind in den Abmessungen deutlich kleiner als die defektfreien Flächen am Rand der NaCl-Inseln. Dementsprechend sieht man in Abbildung 6.10, daß bei der entsprechenden Messung (links) der Anstieg noch etwas flacher ist und das Zentrum des Anstiegs leicht zu höherer Energie verschoben ist. Da ein solcher confinement-Effekt bekannt ist, wurden die Spektren, die miteinander verglichen wurden, an Positionen auf der Probe genommen, die ähnlich weit von Stufenkanten und Defekten entfernt waren.

Die Halbwertsbreite Δ läßt sich aus den oben diskutierten Gründen nicht direkt in eine Lebensdauer umrechnen. Da man aber keinerlei Veränderung der Breite Δ erkennen kann, kann man annehmen, daß sich die Lebensdauer der Elektronen durch die Adsorption des NaCl nicht drastisch ändert.

Nun kann man zusammen mit der Energieabhängigkeit der Wellenlänge die Dispersionsrelation des Grenzflächenzustandes erstellen. Abbildung 6.11 zeigt diese Relation wieder im Vergleich zu der sauberen Cu-Oberfläche. Man erkennt, daß das Band insgesamt um 225meV zu höherer Energie verschoben ist. Darüber hinaus scheint sich die effektive Masse in dem Band von $m^* = (0.40 \pm 0.02)m_e$ durch Adsorption von NaCl auf $m^* = (0.46 \pm 0.04)m_e$ geringfügig erhöht zu haben.

Die Dispersion eines solchen Grenzflächenzustandes wurde erstmals am System Xe/Cu(111) im Jahr 2000 mit dem STM vermessen [PHK⁺00]. Durch die Adsorption von Xenon wurde die Bandunterkante um (130 ± 20) meV zu höherer Energie verschoben und die effektiven Masse auf $m^* = (0.42 \pm 0.03)m_e$ leicht erhöht. Die Ursache hierfür wurde jedoch nicht diskutiert.

6.4 Zur Theorie des Grenzflächenzustandsbandes

In Abschnitt 2.4 wurde detailliert auf Oberflächenzustände eingegangen. Insbesondere wurde auch die Wellenfunktion im Kristall in Abhängigkeit der Energie explizit angegeben. Ist die Wellenfunktion außerhalb des Kristalls ebenfalls in Abhängigkeit der Energie bekannt, so ergeben sich bestimmte, zulässige Zustände für Energiewerte, bei denen die logarithmische Ableitung Ψ'/Ψ an der Grenzfläche auf beiden Seiten gleich ist. Der energetisch niedrigste dieser Zustände ist der Schockley-Zustand ($n = 0$), und die dazugehörige Energie für $\vec{k}_{\parallel} = 0$ gibt die energetische Position der Bandunterkante an.

Damit sollte es möglich sein, die beobachtete Veränderung der Dispersion durch die Adsorption von NaCl zu verstehen. Es ist von früheren Messungen bekannt, daß durch eine Senkung der Austrittsarbeit, etwa durch Adsorption von Alkalimetall, die Oberflächenzustände zu geringerer Energie verschoben werden [LW78b, LW80]. Dies ist in Übereinstimmung mit der Theorie: Durch eine Senkung des Potentials außerhalb des Kristalls fällt die Wellenfunktion dort langsamer ab, und man muß an der Grenzfläche mit einem vom Betrag kleineren Ψ'/Ψ anschließen. Dies wiederum bedeutet, daß die passende Wellenfunktion im Kristall bei einer geringeren Energie liegt.

Dies gilt nicht nur für eine Verringerung der Austrittsarbeit, sondern ganz allgemein verschieben sich die Grenzflächenzustände zu geringerer Energie, wenn außerhalb des Kristalls das Potential geringer ist.

Nun wurde aber in den Abschnitten 6.1 und 6.2 gezeigt, daß NaCl die Austrittsarbeit signifikant senkt und außerdem das Potential innerhalb des NaCl mit etwa $E_F + 2.4$ eV deutlich niedriger, d. h. attraktiver, ist als im Vakuum. Dies steht im Widerspruch dazu, daß sich die Grenzflächenzustände zu höherer Energie verschieben.

Die Feststellung, daß das Potential im NaCl unter dem im Vakuum liegt, wird noch durch eine andere Beobachtung gestützt: NaCl erscheint im STM immer mit einer positiven scheinbaren Höhe. Dies bedeutet, daß die elektronischen Zustände durch die Adsorption des NaCl weiter herausreichen als für die saubere Cu(111)-Oberfläche. Da NaCl um das Fermi-niveau selbst keine Zustandsdichte besitzt, läßt sich obiges nur dadurch erklären, daß das effektive Potential im NaCl attraktiver ist als im Vakuum. Diesen scheinbaren Widerspruch gilt es zu lösen.

Einen Lösungsansatz bietet hier die Einbeziehung des Potentialanteils durch Abschirmladungen im Metall. Für den Fall einer sauberen Metalloberfläche ist bekannt, daß durch diese Abschirmladungen das Potential im Bereich von wenigen Å vor der Oberfläche erheblich gesenkt wird [Jac62]. Durch Adsorption von NaCl wird, wegen der Polarisierbarkeit des NaCl, dieser attraktive Anteil des Potentials stark geschwächt. Damit ist dann die durch Adsorption von NaCl hervorgerufene Potentialveränderung ΔV direkt vor der Grenzfläche positiv, während ΔV weiter entfernt negativ wird. Beachtet man dabei die Änderung der Energie ΔE gemäß erster Ordnung Störungstheorie

$$\Delta E = \int \Psi^*(\vec{r}) \Delta V(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) d^3 r \quad (6.4)$$

und berücksichtigt außerdem, daß die Grenzflächelektronen direkt an der Grenzfläche eine ungleich höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeit $\Psi^*(\vec{r})\Psi(\vec{r})$ besitzen als weiter im Vakuum, so wird deutlich, daß der positive Teil der Potentialänderung ΔV bezüglich der Energie der Grenzflächelektronen überwiegt.

Anders ist es für den Tunnelprozeß: hier ist der Potentialverlauf im ganzen Bereich zwischen Spitze und Probe relevant, insbesondere jedoch im Bereich, in dem die Barriere ihr Maximum besitzt. Für das Herausreichen der Wellenfunktionen wird durch die Adsorption von NaCl die Barriere verkleinert.

Damit ist der scheinbare Widerspruch aufgehoben, und man versteht qualitativ, wie es zu der energetischen Anhebung der Grenzflächenzustände kommen kann. Nun soll dies detaillierter in einem einfachen Modell erfaßt werden, wobei wieder zunächst die energetische Position der Bandunterkante, d. h. $\vec{k}_{\parallel} = 0$, untersucht werden soll. Damit beschränkt sich die Betrachtung wie in Abschnitt 2.4 auf eine Dimension.

Zur Bestimmung von Oberflächenzuständen hat sich das sogenannte „phase-accumulation“-Modell durchgesetzt. Dabei wird an der Grenzfläche nicht die logarithmische Ableitung, sondern eine Reflektionsphase ϕ betrachtet [EP78, Smi85]: Da sich ein Grenzflächenzustand nicht senkrecht zur Grenzfläche ausbreitet, kann man ihn als stehende Welle in der Grenzfläche betrachten, d. h. als Welle, die sowohl auf der Vakuumseite als auch im Kristall mit der Reflektionsamplitude $r = 1$ reflektiert wird. In Abhängigkeit von der Energie ergibt sich für jede Seite eine Reflektionsphase ϕ . Nur wenn die Summe beider Reflektionsphasen ein Vielfaches von 2π ergibt, kann sich eine stehende Welle und damit ein stationärer Zustand ausbilden.

Diese Betrachtungsweise ist in völliger Analogie zu der wave-matching Methode, und die logarithmische Ableitung Ψ'/Ψ und die Reflektionsphase ϕ lassen sich direkt ineinander umrechnen. Schreibt man Ψ an der Grenzfläche als eine nach rechts ins Vakuum laufende Welle e^{ikz} und läßt diese dort mit der Phase ϕ_V reflektieren, so erhält man

$$\Psi = e^{ikz} + e^{i\phi_V} e^{-ikz} = 2e^{i\phi_V/2} \cdot \frac{e^{i(kz-\phi_V/2)} + e^{-i(kz-\phi_V/2)}}{2} = 2e^{i\phi_V/2} \cos\left(kz - \frac{\phi_V}{2}\right) \quad (6.5)$$

und

$$\left. \frac{\Psi'}{\Psi} \right|_{z=0} = -k \tan(\phi_V/2) \quad \text{mit} \quad k = \sqrt{2mE/\hbar^2}. \quad (6.6)$$

Analoges gilt für die Reflektionsphase im Kristall ϕ_K .

Im Kristall ist die Wellenfunktion mit

$$\Psi(z) = e^{qz} \sin\left(\frac{\pi}{a}z + \delta\right) \quad (6.7)$$

bekannt (hier soll $z = 0$ in der Grenzfläche liegen). Die Abhängigkeiten der reziproken Abklinglänge q und der Phase δ sind in Abschnitt 2.4 hergeleitet worden. Die notwendigen Parameter für die Cu(111)-Oberfläche sind dabei [Smi85] $V_{2\pi} = 2.55\text{eV}$, $E_F = 8.6\text{eV}$, $a = 2.08\text{\AA}$, $E_g = 10.3\text{eV}$, wobei E_g die Energie in der Mitte der Bandlücke angibt und benötigt wird, um die effektive Masse $m = (\hbar\pi/a)^2/2E_g$ zu bestimmen. Dies ist die effektive Masse m der Volumenzustände bezüglich \vec{k}_{\perp} senkrecht zur Oberfläche und nicht zu verwechseln mit der effektiven Masse m^* des Grenzflächenzustandsbandes bezüglich \vec{k}_{\parallel} . Die Phase ϕ_K erhält man, indem man diese Wellenfunktion in Gleichung 6.6 einsetzt:

$$\phi_K = 2 \arctan\left(\frac{p \cot(\delta) + q}{k}\right). \quad (6.8)$$

Nun gilt es noch die Phase auf der Vakuumseite zu bestimmen. Für ein konstantes Potential im Vakuum ist dies einfach. Wie jedoch oben diskutiert, muß man die Verringerung des Potentials durch Bildladungen berücksichtigen. Das Bildladungspotential ist gegeben durch

$$V_{Bild} = -\frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{4z}. \quad (6.9)$$

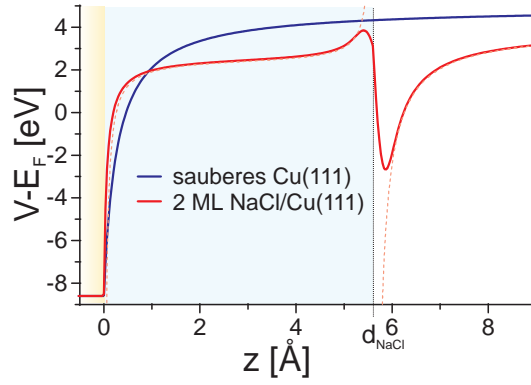


Abbildung 6.12: Die durchgezogenen Linien zeigen die Potentialverläufe außerhalb des Kristalls, wie sie zur Berechnung der Bandunterkante verwendet wurden. Die gepunktete Linie zeigt den Potentialverlauf für 2ML NaCl/Cu(111) im elektrostatischen Kontinuumsmodell mit seinen unphysikalischen Divergenzen.

Für $z \rightarrow 0$ divergiert dieses Potential, was unphysikalisch ist, da sich für sehr kleine z die Bildladungen im Kristall nicht vollständig ausbilden. Für große z ist V_{Bild} eine gute Näherung, wobei für diesen Bereich die Spiegelebene etwas außerhalb der Kristalloberfläche liegt. Hier soll jedoch letztere Korrektur vernachlässigt werden, auch, um nicht zu viele Parameter in die Gleichung für das Potential einzuführen. Die Divergenz für $z \rightarrow 0$ soll jedoch beseitigt werden. Dazu wird die Spiegelebene geringfügig in den Kristall verschoben, so daß das Potential für $z = 0$ dem mittleren Potential innerhalb des Kristalls entspricht. Analog wie bei der Herleitung der Oberflächenzustände in Abschnitt 2.4 soll das mittlere Potential im Kristall als Potentialnullpunkt angesetzt werden:

$$V = V_{Vak} - \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{4(z - z_0)} \quad \text{für } z > 0 \quad \text{mit} \quad z_0 = -\frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{4V_{Vak}}. \quad (6.10)$$

Diese Wahl des Potentials hat den Vorteil, daß kein Parameter vorgegeben werden muß.

Die saubere Cu(111)-Oberfläche hat dabei ein Vakuumniveau von $E_F + 4.94\text{eV}$ [Smi85, Lid99].

Für den Potentialverlauf mit NaCl muß für den Bildladungsanteil die Polarisierbarkeit von $\epsilon = 5.45$ in der NaCl-Schicht berücksichtigt werden. Dies ist auf atomarer Skala sicher nicht ganz gerechtfertigt, da fraglich erscheint, ob die Polarisierung der NaCl-Schicht tatsächlich das Potential gemäß einer makroskopischen Theorie schwächt. Es stellt jedoch eine einfache Möglichkeit dar, die Polarisierbarkeit des NaCl überhaupt zu berücksichtigen und ist auch schon in einem ähnlichen Fall erfolgreich angewendet worden [HMI⁺99]. Polarisierungsladungen an der Oberfläche der NaCl-Schicht tragen zusätzlich zum Potentialverlauf bei. Dieser zusätzliche Anteil beträgt:

$$V(z) = \frac{1}{4\pi\epsilon^*\epsilon_0} \cdot \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1} \cdot \frac{e^2}{4(d_{NaCl} - z)} \quad \text{mit} \quad \epsilon^* = \begin{cases} \epsilon & \text{für } 0 < z < d_{NaCl} \\ 1 & \text{für } z > d_{NaCl} \end{cases}. \quad (6.11)$$

Diese Gleichung divergiert an der Oberfläche der NaCl-Schicht. Diese unphysikalische Divergenz kann unterdrückt werden, indem Gleichung 6.11 mit

$$\left(1 - \exp\left(-\left(\frac{z - d_{NaCl}}{l_0}\right)^2\right)\right) \quad (6.12)$$

multipliziert wird. Dies hat den Nachteil einer frei wählbaren Konstante l_0 . Sie hat die physikalische Bedeutung eines Abstandes, unterhalb dessen sich Polarisationsladungen nicht ausbilden können. Diese Länge sollte im Bereich eines Bruchteils der Atomradien sein. Es zeigt sich aber

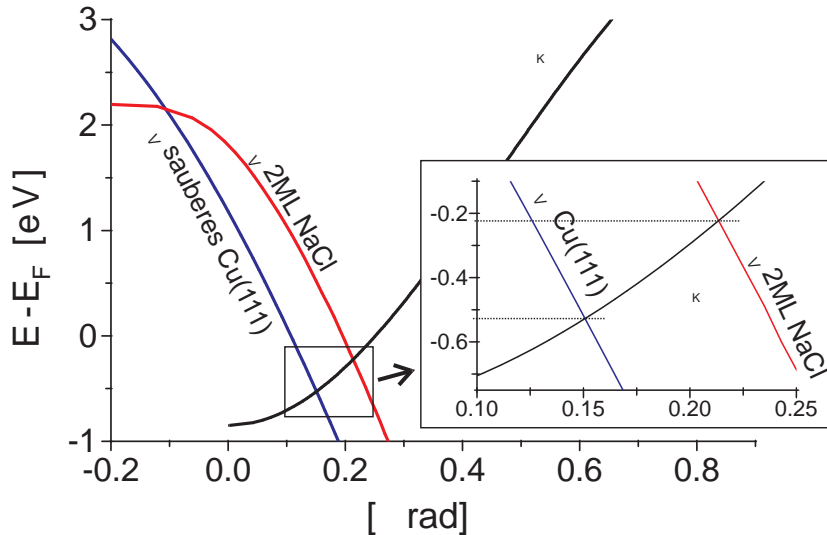


Abbildung 6.13: Energieabhängige Reflektionsphasen im Vakuum $-\phi_V$ und im Kristall ϕ_K . Die Schnittpunkte der Kurven geben die Energie der Shockley-Zustände an. Der Bereich um die Schnittpunkte ist im Inset vergrößert dargestellt.

durch die Rechnung, daß die Wahl von l_0 innerhalb dieses sinnvollen Bereiches kaum einen Einfluß auf das Ergebnis hat.

Die Polarisationsladungen im NaCl bzw. Metall polarisieren außerdem wiederum das Metall bzw. die NaCl-Schicht und so fort. Diese Effekte höherer Ordnung sind jedoch so gering, daß sie hier nicht berücksichtigt werden müssen. In der NaCl-Schicht ist der Potentialoffset für die Rechnung $E_F + 2.5\text{eV}$. Durch das attraktive Bildpotential an der Metalloberfläche ist das Potential im Mittel etwas kleiner als diese $E_F + 2.5\text{eV}$ (siehe Abbildung 6.12), was der Unterkante des Leitungsbandes entspricht. Das Vakuumniveau wird in der Rechnung auf $E_F + 4\text{eV}$ gesenkt, um der Senkung der Austrittsarbeit um rund 1eV durch die NaCl-Schicht Rechnung zu tragen (siehe Abschnitt 6.2). Es wird mit einer zweilagigen NaCl-Schicht mit einer Dicke von $d_{\text{NaCl}} = 5.6\text{\AA}$ gerechnet. Die Abklinglänge l_0 wurde zunächst auf 0.25\AA gesetzt. Der Potentialverlauf für die saubere Cu-Oberfläche und die mit NaCl bedeckte ist in Abbildung 6.12 dargestellt. Die gepunktete Linie zeigt dabei den Potentialverlauf aus dem elektrostatischen Kontinuumsmodell mit den unerwünschten Divergenzen und allen Termen der gegenseitigen Polarisierungen von Metall und NaCl.

Leider läßt sich aus dem Potentialverlauf außerhalb des Kristalls nicht analytisch die entsprechende Phase ϕ_V bestimmen. Numerisch kann ϕ_V aber durch Integration der Schrödingergleichung errechnet werden [MK81]. Dazu werden $\Psi(z_1) = 1$ und $\Psi'(z_1) = -\sqrt{(V_{\text{vak}} - E)2m/\hbar^2}$ als Randbedingung vorgegeben, wobei z_1 im Bereich von $10\text{--}20\text{\AA}$ im Vakuum liegen sollte. Damit hat dort die Wellenfunktion die richtige Steigung um für $z \rightarrow +\infty$ weiter abzufallen. Von z_1 aus werden Ψ und Ψ' mit Hilfe der Schrödingergleichung bis $z = 0$ aufintegriert. Das Einsetzen der Werte in Gleichung 6.6 ergibt die Energieabhängigkeit von ϕ_V .

In Abbildung 6.13 sind die Phasen ϕ_V und ϕ_K aufgetragen. An den Schnittpunkten, die im Inset besser zu erkennen sind, liegen die Shockley-Zustände für die saubere und die mit zwei Lagen NaCl bedeckte Cu(111)-Oberfläche bei einer Energie von $E = E_F - 527\text{meV}$ bzw. $E = E_F - 221\text{meV}$. Die auf diese Weise bestimmte Energie der Bandunterkanten stimmt nicht genau mit der experimentell gefundenen überein. Bedenkt man aber die Einfachheit des Modells und setzt die Abweichung ins Verhältnis zur Größe der Bandlücke $2V_{\frac{2\pi}{a}} = 5.1\text{eV}$, so ist die Übereinstimmung erstaunlich gut. Insbesondere aber gibt das Modell die Verschiebung der Bandunterkante in die richtige Richtung und in der richtigen Größenordnung an. Variiert man nun den Parameter l_0 im Bereich

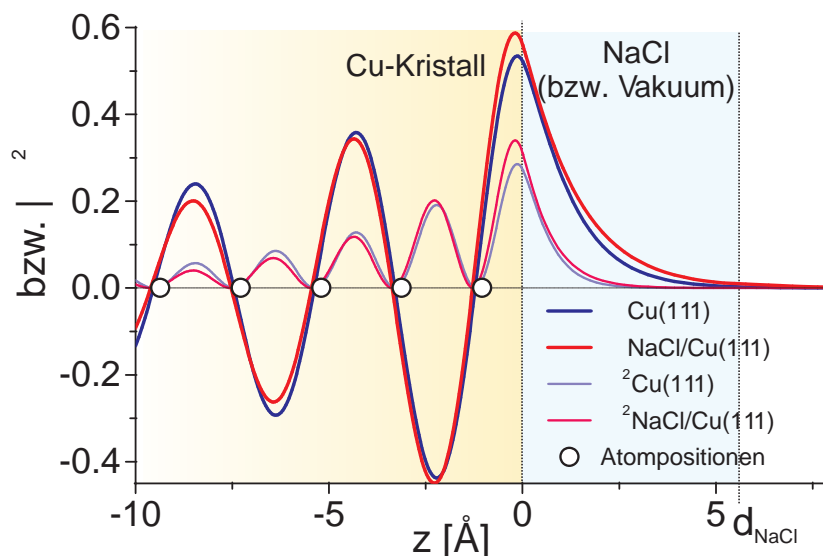


Abbildung 6.14: Die Wellenfunktionen Ψ und die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten $|\Psi|^2$ für die Shockley-Zustände mit $k_{\parallel} = 0$ der unbedeckten und mit NaCl bedeckten Cu(111)-Oberfläche.

zwischen 0.1\AA und 1\AA , so zeigt die gefundene Energie der Bandunterkante Änderungen um weniger als 1meV . Mehr Einfluß hat hingegen der Potentialoffset von $E_F + 2.5\text{eV}$ innerhalb des NaCl. Läßt man hier ein großes Fehlerintervall von $\pm 0.5\text{eV}$ zu, so wirkt sich das auf die Energie der Bandunterkante mit einem Fehlerintervall von $\pm 125\text{meV}$ aus. Dies ändert aber nichts an der qualitativ richtigen Abschätzung, die dieses Modell machen kann.

Abbildung 6.14 gibt die Wellenfunktionen und deren Quadrate an, die in diesem Modell explizit bestimmt worden sind. Man sieht, daß die Wellenfunktion für die mit NaCl bedeckte Oberfläche weiter herausreicht, in Übereinstimmung damit, daß NaCl mit positiver scheinbarer Höhe abgebildet wird. Abbildung 6.15 zeigt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für einen Abstandsbereich, in dem die Tunnelspitze während des Scannens über der Oberfläche ist. Dabei sinkt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die mit NaCl bedeckte Oberfläche im Vergleich zur unbedeckten Oberfläche erst etwa 2.5\AA weiter vor der Metalloberfläche auf vergleichbare Werte ab. Dies entspricht einer scheinbaren Dicke der NaCl-Doppellage von 2.5\AA . Da dieser Wert relativ stark von der Wahl des Parameters l_0 abhängt, gibt er nur einen groben Anhaltspunkt für die scheinbare Dicke. Der hier angegebene Wert gilt für $l_0 = 0.25\text{\AA}$. Für $l_0 = 0.1\text{\AA}$ bzw. $l_0 = 1.0\text{\AA}$ erhält man eine scheinbare Dicke von $\simeq 3.0\text{\AA}$ bzw. $\simeq 2.0\text{\AA}$.

Der Anteil der Aufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb des Metalls erhöht sich von $\int_{z=0}^{\infty} |\Psi|^2 dz = 0.21$ für die saubere Cu(111)-Oberfläche auf $\int_{z=0}^{\infty} |\Psi|^2 dz = 0.25$ durch die Adsorption von NaCl. Wie bereits diskutiert, ist der genaue Potentialverlauf etwas willkürlich gewählt. Zum Beispiel erscheint auch die genaue Position der Grenzfläche zu einem gewissen Grad willkürlich, wo doch bekannt ist, daß die obersten Atomlagen einer Oberfläche relaxieren. Es könnte sich auch wegen einer durch das Aufdampfen von NaCl bedingten weiteren Relaxation die Grenzfläche nach innen verlagern: Im Kristall oszilliert die Wellenfunktion mit $k = \pi/a$, so daß eine Verschiebung der Grenzfläche um 0.06\AA nach innen bereits eine um 0.058π verringerte Phase ϕ_K bedeuten würde. Dies hätte eine analoge Verschiebung der Bandunterkante zur Folge, ohne daß sich außerhalb des Kristalls das Potential ändern muß. Als Ergebnis dieser Rechnung bleibt jedoch festzuhalten, daß die beobachtete Verschiebung des Grenzflächenzustandsbandes darauf schließen läßt, daß das Potential direkt an der Grenzfläche durch die Adsorption des NaCl weniger attraktiv wird. Beim Übergang von zwei zu drei Monolagen NaCl erwartet man in diesem Modell praktisch keine

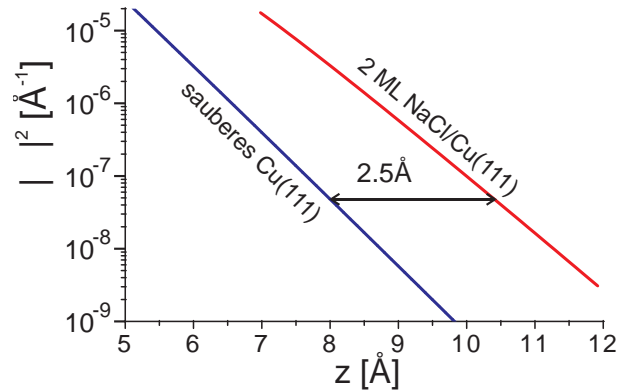


Abbildung 6.15: Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\Psi|^2$ reicht für die mit NaCl bedeckte Cu(111)-Oberfläche wesentlich weiter ins Vakuum als für die unbedeckte Oberfläche.

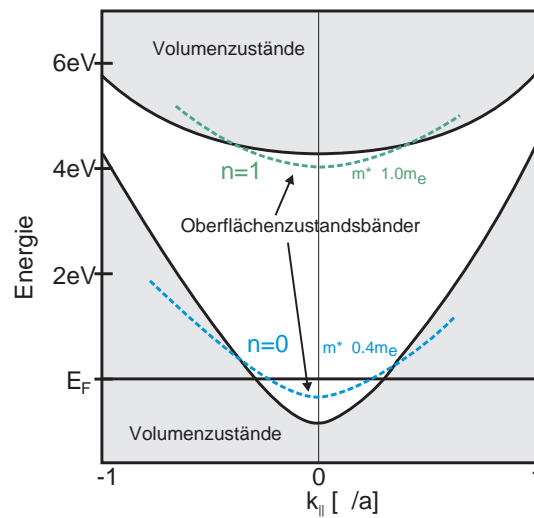


Abbildung 6.16: Schematisches Modell der projizierten Bandstruktur von Cu(111). Die Bandlücke wird für große Wellenzahlen schmaler. Dadurch ist die effektive Masse für den Oberflächenzustand $n = 0$ kleiner als für den Zustand $n = 1$. Eine Anhebung des Oberflächenzustandes in der Energie bewirkt in diesem Fall eine Vergrößerung der effektiven Masse.

Verschiebung des Bandes. Dies wird deutlich, wenn man die mögliche Energieverschiebung ΔE durch Gleichung 6.4 abschätzt. Dort, wo sich das Potential durch eine weitere Lage NaCl ändert, d. h. für $z > 5.6 \text{ \AA}$, ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit mit $\int_{z=5.6 \text{ \AA}}^{\infty} \Psi^* \Psi dz < 10^{-4}$ so klein, daß sich die Potentialänderung kaum auf die Energie auswirkt.

Als zweite charakteristische Größe des Bandes wurde im Experiment die effektive Masse m^* bestimmt. Das phase-accumulation-Modell eignet sich nicht, um genaue Voraussagen über die effektive Masse zu treffen [Smi85, Kub88]. Trotzdem kann das Modell eine Abschätzung des Wertes geben und damit zu einem Verständnis beitragen: Wäre in diesem Modell die Bandlücke $2V_{\frac{2\pi}{a}}$ für alle Wellenzahlen $k_{||} \neq 0$ konstant, so müßte die effektive Masse des Oberflächenbandes m^* gleich der effektiven Masse m bezüglich der Volumenzustände sein. Ein Wellenvektor $\vec{k}_{||} \neq 0$ verschiebt dann nämlich die Mitte der Bandlücke E_G gemäß $(\hbar k_{||})^2/2m$ und damit im gleichen Maße auch die Energie E , bei der ein Shockley-Zustand auftritt. Für die Cu(111)-Oberfläche wird aber die Bandlücke $2V_{\frac{2\pi}{a}}$ mit steigender Wellenzahl $k_{||}$ deutlich kleiner. Unabhängig von der Größe der Bandlücke überstreicht ϕ_K innerhalb der Bandlücke immer den Bereich von 0 bis π . Muß ein Zustand also an der Grenzfläche mit einem bestimmten Phase anschließen, so bleibt im NFE-Modell die relative Position der Energie $E(k_{||})$ innerhalb der projizierten Bandlücke unabhängig von $k_{||}$

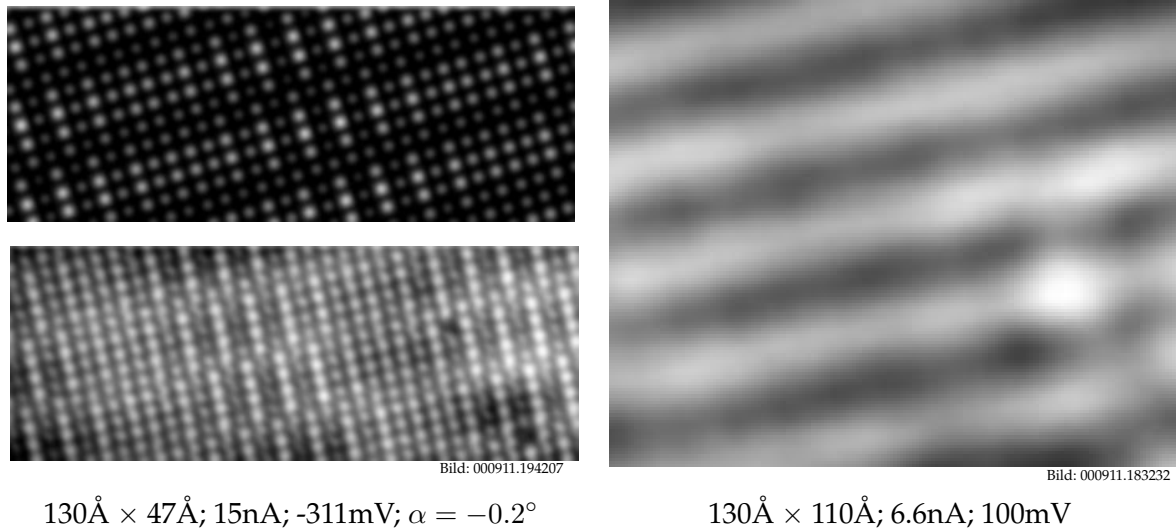


Abbildung 6.17: Die Moiré-Struktur (STM-Bild links unten, berechnet links oben) führt zu einem stehenden Wellenfeld (rechts), dessen Wellenlänge und Ausrichtung von der Moiré-Struktur vorgegeben ist.

immer in etwa die gleiche.

Dies gilt in Realität nur näherungsweise, wie Abbildung 6.16 verdeutlicht. Die Oberflächenzustandsbänder mit $n = 0$ und $n = 1$ liegen für größere Wellenzahlen sogar außerhalb der Bandlücke, was dem NFE-Modell völlig widerspricht. Dennoch gilt das qualitative Argument, daß wenn sich wie hier die Bandlücke $2V\frac{2\pi}{a}$ mit steigender Wellenzahl k_{\parallel} verringert, die Dispersionsrelation des Oberflächenzustandsbandes um so steiler wird, je näher dieses an der Unterkante der Bandlücke liegt, und um so flacher, je höher seine Energie ist. Dies führt auch dazu, daß der für die saubere Cu(111)-Oberfläche in der Nähe der Oberkante der Bandlücke gelegene Zustand mit $n = 1$ eine gut doppelt so hohe effektive Masse besitzt, wie der an der Unterkante der Bandlücke gelegene Shockley-Zustand ($n = 0$) [GHH⁺87, Kub88, Ste89].

Verschiebt sich also das Grenzflächenzustandsband durch Adsorption von NaCl zu höherer Energie, so muß die effektive Masse der Elektronen im Band zunehmen. Wie bereits erwähnt, ist dies jedoch nur qualitativ gültig. Unterstellt man aber in erster Näherung einen linearen Anstieg der effektiven Masse mit der Energie und interpoliert zwischen den beiden bekannten Zuständen mit $n = 0$ und $n = 1$, so erhält man einen Massenanstieg durch Adsorption von NaCl auf $m^* = 0.43m_e$, in Übereinstimmung mit dem Experiment. Die effektive Masse des Grenzflächenzustandsbandes von Xe/Cu(111) [PHK⁺00] reiht sich dabei sehr gut in die hier präsentierten Messungen und deren Interpretation ein.

6.5 Aufspaltung des Grenzflächenzustandsbandes

In Abschnitt 6.1 wurde gezeigt, daß NaCl/Cu(111) unterschiedliche Moiré-Strukturen ausbildet. Diese Moiré-Strukturen rufen ein stehendes Wellenfeld hervor, wobei die Wellenlänge und die Richtung der Wellenfronten durch die jeweilige Moiré-Struktur vorgegeben sind. Ein STM-Bild eines solchen Wellenfeldes ist in Abbildung 6.17 der Moiré-Struktur gegenübergestellt.

Man könnte zunächst vermuten, daß es sich dabei nicht um ein stehendes Wellenfeld handelt, sondern um die Korrugation der Moiré-Struktur selbst, die, z. B. durch veränderte Tunnelbedingungen, wie ein Wellenfeld erscheint. Daß dies nicht der Fall ist, zeigt die Abhängigkeit der STM-Bilder von der Tunnelspannung: Jede Wellenlänge der Grenzflächenzustände entspricht gemäß der

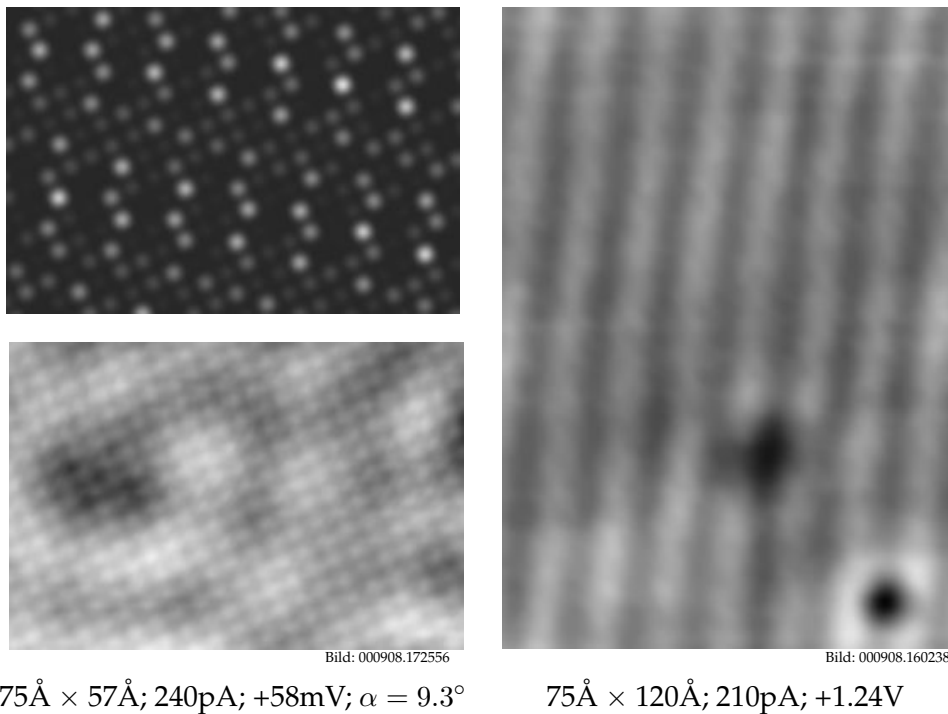


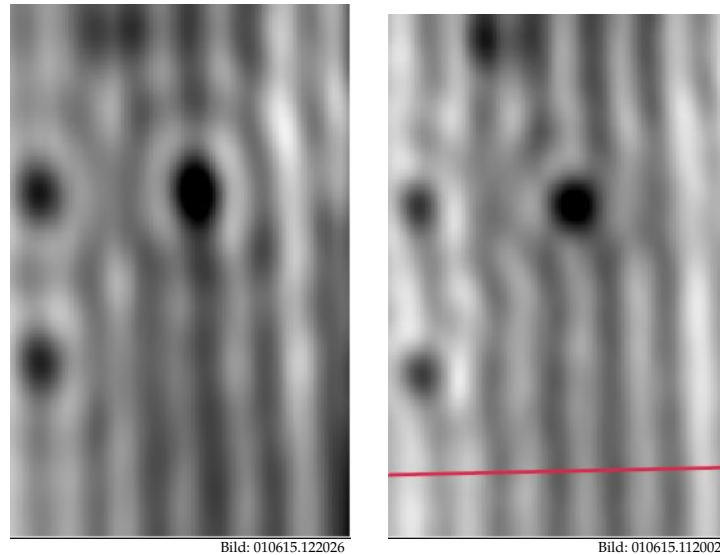
Abbildung 6.18: In diesem Fall sieht man keine Moiré-Struktur im gemessenen STM-Bild (links unten), trotzdem erhält man für bestimmte Tunnelparameter ein stehendes Wellenfeld (rechts), dessen Wellenlänge und Ausrichtung zu der Moiré-Struktur (links oben) passen, die mit Hilfe des Winkels zwischen Adsicht und Substrat berechnet wurde.

Dispersionsrelation einer bestimmten Energie bzw. einer bestimmten Tunnelspannung. Nur wenn die angelegte Tunnelspannung höher ist als die Energie, passend zur entsprechenden Wellenlänge der Struktur, tritt das stehende Wellenfeld in Erscheinung. Wie in Abbildung 6.18 gezeigt, ist für eine Probenspannung von +58mV lediglich ein schwaches stehendes Wellenfeld zu sehen, das durch Streuung an Defekten und Stufenkanten hervorgerufen wird. Trotz atomarer Auflösung tritt das Moiré-Muster hier nicht in Erscheinung. Für eine weit höhere Probenspannung von +1.24V sieht man dennoch ein sehr deutliches stehendes Wellenfeld, das mit dem berechneten Moiré-Muster korrespondiert. Für die Berechnung des Moiré-Musters wurde der Winkel zwischen den beiden Gittern anhand der unpolaren Stufenkanten der NaCl-Struktur bestimmt. Die Kristallorientierung des Substrates und die NaCl-Gitterkonstante waren aus den Simulationen der anderen Moiré-Muster bekannt.

Darüber hinaus kann sogar, abhängig von der angelegten Spannung, in dI/dV -Bildern ein Phasensprung von π beobachtet werden. Dieser Phasensprung tritt für die unterschiedlichen Domänen immer im Bereich der Spannung auf, deren Energie durch die Dispersionsrelation mit der entsprechenden Wellenlänge korreliert. Abbildung 6.19 zeigt einen solchen Phasensprung an einem Bereich mit drei Defekten, die als Marker dienen. Damit handelt es sich eindeutig um ein Wellenfeld der Grenzflächenelektronen und nicht, wie man zunächst vermuten könnte, lediglich um das Moiré-Muster selbst.

Dieser Phasensprung ist ein Hinweis darauf, daß das stehende Wellenfeld durch eine Bandlücke im Grenzflächenzustandsband hervorgerufen wird. Es ist plausibel, daß eine Moiré-Struktur, die bei dem hier beobachteten inkommensurablen Wachstum auftritt, das Potential direkt in der Grenzfläche moduliert.

Wenn z. B. die z-Position der Ionen im NaCl-Film nicht für alle Adsorptionsplätze gleich ist und somit durch das Moiré-Muster moduliert ist, hat dies eine große Auswirkung auf die Energie der



je $100\text{\AA} \times 150\text{\AA}$; 250pA, 890pA; -30mV, +75mV; dI/dV-Bilder; $U_{mod} = 6\text{mV}$ (rms)

Abbildung 6.19: dI/dV-Bilder, aufgenommen im constant-height-mode auf zwei Lagen NaCl auf Cu(111). Man erkennt an den Defekten, daß das Wellenmuster in den beiden Bildern um π phasenverschoben ist.

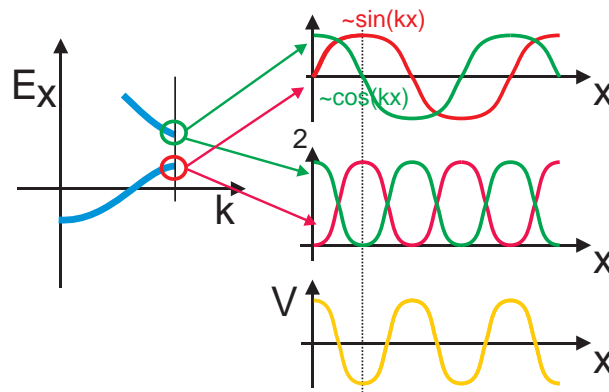
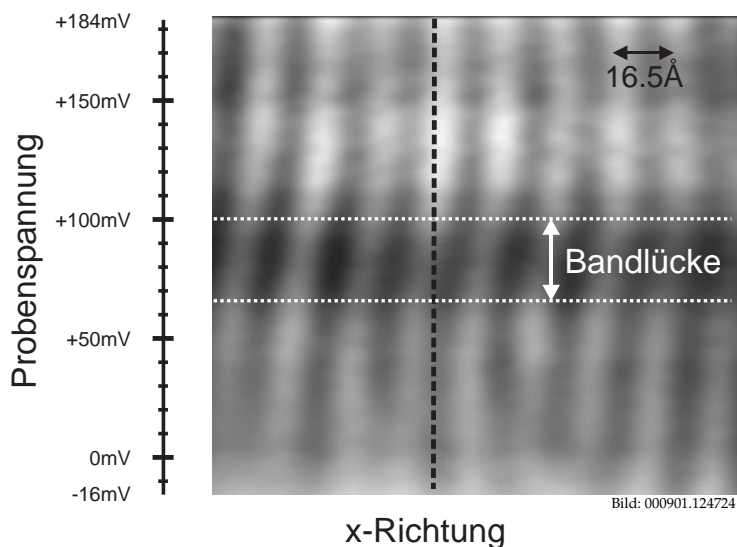


Abbildung 6.20: Schematische Darstellung der Wellenfunktionen und Aufenthaltswahrscheinlichkeiten am unteren und oberen Rand der Bandlücke im NFE-Modell.

Grenzflächenelektronen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit dieser Grenzflächenelektronen hat am Ort der untersten Ionen der NaCl-Lage noch einen signifikanten Anteil, fällt aber mit zunehmendem Abstand zum Substrat schnell ab. Eine Variation der z-Positionen der Ionen wirkt sich dadurch drastisch auf die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen am Ort dieser Ionen und damit auf die Energie nach Integral 6.4 aus.

In Abschnitt 2.4 wurde die Entstehung einer Bandlücke im NFE-Modell behandelt. Danach erzeugt eine Modulation eines sonst gleichförmigen Potentials zwangsläufig eine Bandlücke. Die Position der Bandlücke ist dabei durch die Wellenlänge der Potentialmodulation vorgegeben. Direkt oberhalb und unterhalb der Bandlücke sind die erlaubten Zustände stehende Wellen, während sie für eine Energie, die nicht an der Bandlücke liegt, fortlaufende Wellen sind. Die Wellenfunktionen direkt unterhalb und direkt oberhalb der Bandlücke sind sinus- bzw. kosinusartig und somit um $\pi/2$ phasenverschoben. Für die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten $|\Psi|^2$ bedeutet dies eine Phasenverschiebung von π . Genau diese Zusammenhänge, die in Abbildung 6.20 schematisch dargestellt sind, zeigen die STM-Bilder.



145 Å; 1.2 nA; dI/dV-Bild; $U_{mod} = 10 \text{ mV (rms)}$

Abbildung 6.21: dI/dV-Bild, aufgenommen im constant-height-mode bei variabler Probenspannung. Beginnend bei geringer Spannung (unten) erkennt man zunächst nur ein sehr schwaches Wellenfeld, dessen Intensität zu- und Wellenlänge abnimmt. Es folgt ein als Bandlücke gekennzeichnete Bereich, in dem die Intensität des Wellenfeldes schwächer ist. Oberhalb der Bandlücke steigt die Intensität wieder an, und die Wellenfronten sind gegenüber denen unterhalb der Bandlücke um π phasenverschoben (siehe senkrechte Linie).

Um dieses Verhalten und die Bandlücke genauer zu untersuchen, wurde folgende Messung durchgeführt: Es wurde ein STM-Bild aufgezeichnet, bei dem sich die Spitze immer entlang einer Linie senkrecht zu den Wellenfronten (siehe Linie in Abbildung 6.19) vor- und zurückbewegt, die wir hier x-Richtung nennen wollen. Von Zeile zu Zeile im STM-Bild wurde die Spitze nicht in y-Richtung weiterbewegt, statt dessen wurde die Tunnelspannung von Zeile zu Zeile variiert. Dabei wurde im constant-height-mode gescannt und das dI/dV-Signal aufgezeichnet. So erhält man näherungsweise ein Abbild der lokalen Zustandsdichte senkrecht zu den Wellenfronten über einen ganzen Spannungsbereich.

Diese Messung ist in Abbildung 6.21 dargestellt und gibt im wesentlichen das oben diskutierte Verhalten wieder: Für Spannungen weit unterhalb der Bandlücke sieht man nur ein sehr schwaches Wellenfeld mit einer großen Wellenlänge. Zur Bandlücke wird das Wellenfeld stärker und die Wellenlänge nimmt ab. Nach einem Maximum an Intensität unterhalb der Bandlücke wird die Intensität des Wellenfeldes wieder schwächer. Oberhalb der Bandlücke gibt es ein zweites Maximum an Intensität. Hier ist das Wellenfeld nun gegenüber dem unterhalb der Bandlücke um π phasenverschoben. Für weiter steigende Spannung sieht man bis auf eine kleine Abschwächung der Intensität keine Veränderung mehr. Dies entspricht den Ergebnissen des NFE-Modells in sehr anschaulicher Weise.

Zwei Besonderheiten überraschen jedoch zunächst: Zum einen ist in dem als Bandlücke markierten Bereich die Intensität nicht vollständig verschwunden und zum anderen verjüngt sich das Wellenmuster oberhalb der Bandlücke nicht. Um dies zu verstehen, muß man sich klarmachen, daß es sich hier um eine Bandlücke in nur einer Richtung in einem zweidimensionalen System handelt. Das Moiré-Muster gibt zwar eine zweidimensionale Modulation vor, aber nur in einer Richtung ist die Wellenlänge des Musters in einem Längenbereich, der mit der halben Wellenlänge eines Grenz-

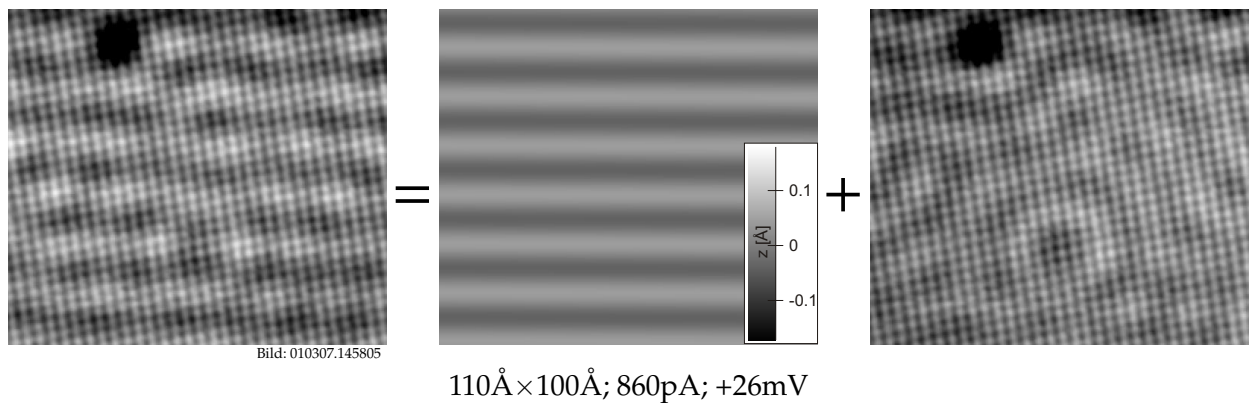


Abbildung 6.22: Die stehenden Wellen kommen hier sowohl durch die Bandlücke als auch durch Streuung an Defekten zustande (links). Diese beiden Anteile können voneinander getrennt werden, indem man die stehenden Wellen, die auf die Bandlücke zurückzuführen sind, numerisch fittet (mitte) und vom Bild subtrahiert (rechts). Das Bild zeigt außerdem auch atomare Auflösung, wodurch eine gute Längeneichung möglich ist. Die Graustufenskala verdeutlicht, daß die Korrugation durch die stehenden Wellen über zwei Lagen NaCl ca. 0.15\AA beträgt.

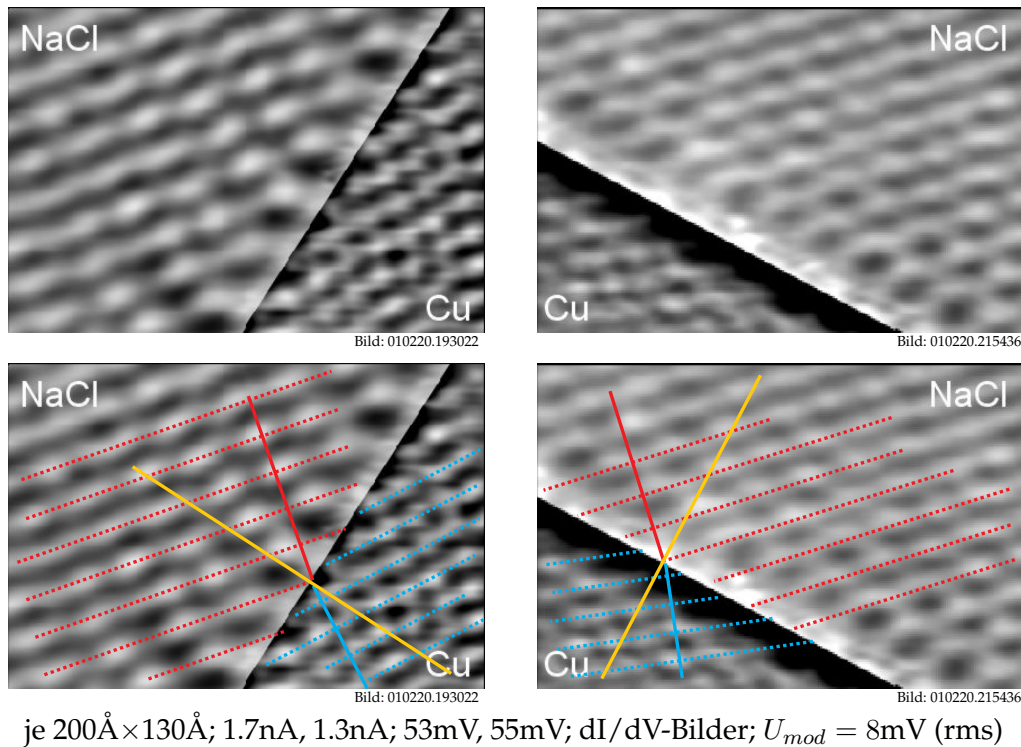
flächenzustandes zusammenfällt. Daher tritt nur in dieser Richtung die Modulation des Potentials durch eine Bandlücke in Erscheinung.

Das Problem kann daher in zwei eindimensionale Probleme zerlegt werden: In x -Richtung tritt eine Bandlücke gemäß dem NFE Modell auf. In y -Richtung hingegen verhalten sich die Elektronen weiterhin quasi-frei. Die Gesamtenergie eines Grenzflächenzustandes ist dabei die Summe aus $E_X(k_X)$, dessen Dispersionsrelation eine Bandlücke aufweist, und $E_Y(k_Y) = (\hbar k_Y)^2/2m^*$. Es handelt sich also um ein sogenanntes „pseudo gap“. Die lokale Zustandsdichte ist die Faltung der Zustandsdichte bezüglich der x -Richtung $D(E_X)$ mit der Zustandsdichte für ein eindimensionales quasi-freies Elektronengas $D_Y(E_Y) \sim 1/\sqrt{E_Y}$. Es gibt also auch für eine Energie, die in der verbotenen Zone von $E_X(k_X)$ liegt, Zustände mit $k_Y \neq 0$. Damit wird verständlich, daß man auch im Bereich der Bandlücke noch verbleibende Intensität in der lokalen Zustandsdichte sieht.

Mit dem gleichen Argument läßt sich auch verstehen, warum weit oberhalb der Bandlücke immer noch eine starke Modulation der lokalen Zustandsdichte mit einer gleichbleibenden Wellenlänge vorhanden ist. Auch für diese Zustände findet sich ein $k_Y \neq 0$, für das die Energie $E_X = E - E_Y$ gerade an der Oberkante der Bandlücke liegt, und somit die zugehörigen Wellenfunktionen stehende Wellen mit der halben Wellenlänge der Potentialmodulation in x -Richtung sind.

Für die unterschiedlichen Rotationsdomänen und die entsprechenden Moiré-Muster konnte auch die Bandlücke an unterschiedlichen Positionen zwischen der Fermienergie und $+400\text{mV}$ gefunden werden. Dabei entsprach die Energie der Bandlücke der jeweiligen Wellenlänge des Moiré-Musters in die entsprechende Richtung. Wie bereits erwähnt, ist bei den meisten Domänen eine polare $\langle 011 \rangle$ -Richtung des NaCl fast parallel zu einer dicht gepackten $\langle 01\bar{1} \rangle$ -Richtung der Cu(111)-Oberfläche. Dies entspricht einer Bandlücke im Bereich von $+50\text{mV}$ bis $+100\text{mV}$ Probenspannung. Die Abbildungen 6.19 und 6.21 sind durch Messungen auf unterschiedlichen Rotationsdomänen entstanden.

Sind in einem Bild auch Adsorbate vorhanden, so ist das resultierende stehende Wellenfeld eine Überlagerung aus den stehenden Wellen, die auf Grund der Bandlücke zustande kommen, und solchen, die durch die Streuung an den Defekten entstehen. Abbildung 6.22 zeigt ein solches Bild und seine Zerlegung in die beiden Anteile. Die Korrugation durch die stehenden Wellen beträgt dabei etwa 0.15\AA .



je $200\text{\AA} \times 130\text{\AA}$; 1.7nA, 1.3nA; 53mV, 55mV; dI/dV-Bilder; $U_{mod} = 8\text{mV (rms)}$

Abbildung 6.23: dI/dV-Bilder, aufgenommen im constant-current-mode an einer doppelten Stufenkante einer NaCl-Insel (oben). Die Graustufendarstellung wurde auf beiden Seiten der Kante unterschiedlich gewählt. Das Wellenfeld, das sich auch auf der sauberen Cu(111)-Oberfläche fortsetzt, genügt dem Brechungsgesetz $\sin(\alpha)/\sin(\beta) = \lambda_2/\lambda_1$, wie man durch Einzeichnen von Hilfslinien erkennen kann (unten).

6.6 Brechung an NaCl-Stufenkanten

Wegen der starken Modulation der lokalen Zustandsdichte durch die in Abschnitt 6.5 beschriebene Bandaufspaltung und begünstigt durch die sehr glatten Doppelstufen des NaCl ist es möglich, die Brechung von Elektronen in den Grenzflächenzuständen zu beobachten. Die dI/dV-Bilder in Abbildung 6.23, die die Umgebung um solche NaCl-Stufenkanten zeigen, lassen nicht nur auf der mit NaCl bedeckten Seite stehende Wellen erkennen. Auch auf der sauberen Cu(111)-Oberfläche kann man entsprechende Wellenfronten ausmachen.

Zeichnet man Hilfslinien in die Bilder ein, so erkennt man, daß das Wellenfeld dem Brechungsgesetz genügt, was gleichbedeutend damit ist, daß die Wellenfelder auf beiden Seiten der Kante eine feste Phase zueinander haben. Dies kann man direkt an der Stufenkante in Abbildung 6.23 anhand der Hilfslinien erkennen, ohne daß man die Winkel und Wellenlängen dazu ausmessen muß. Physikalisch kommt diese feste Phasenbeziehung dadurch zustande, daß die Wellenfunktionen an der Kante stetig und glatt fortgeführt werden müssen.

Daß das Wellenfeld an der Kante dem Brechungsgesetz genügt, ist nicht erstaunlich, daß aber dieser Effekt überhaupt beobachtet werden kann, ist bemerkenswert. Denn wenn man bedenkt, daß einzelne Adsorbate als schwarze Streuer modelliert werden können (siehe auch Kapitel 5), so überrascht es, daß eine NaCl-Stufenkante genug Transmission zuläßt, daß sich das Wellenfeld auf beiden Seiten gegenseitig merklich beeinflusst.

Wie in Abschnitt 6.3 bestand hier auch die Notwendigkeit, die Bilder im constant-current-mode aufzuzeichnen, um auf beiden Seiten der Kante gleichzeitig abbilden zu können. Es wurde in diesem Abschnitt bereits erläutert, daß eine solche Messung daher nicht die Interpretation der

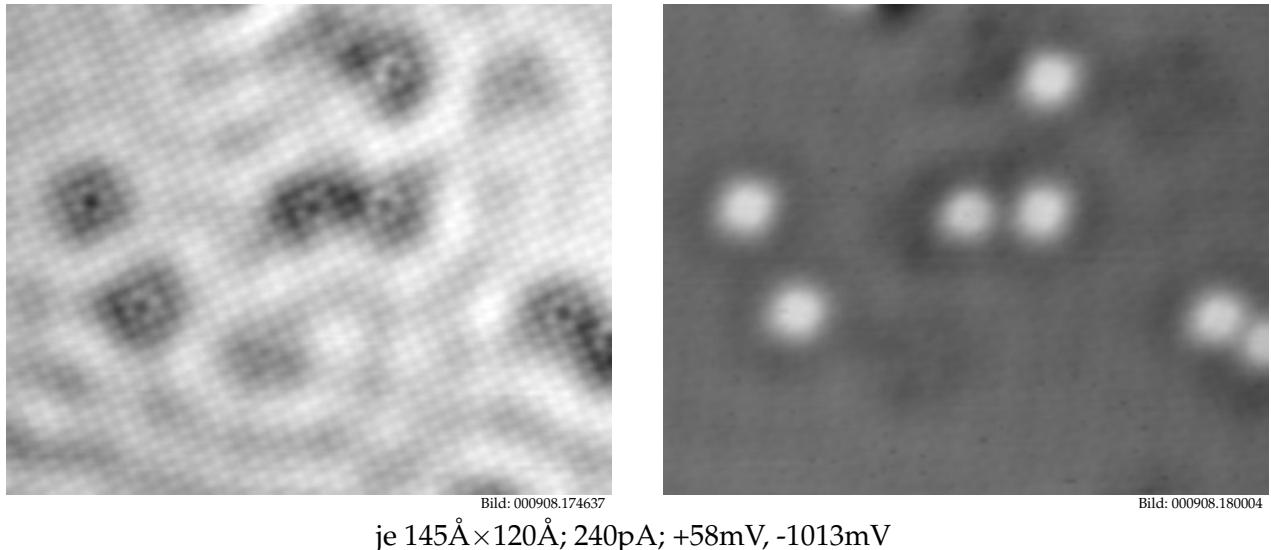


Abbildung 6.24: Einzelne Cl-Fehlstellen streuen Elektronen in den Grenzflächenzuständen (links). Für eine große negative Probenspannung erscheinen die Cl-Fehlstellen als Erhöhungen im STM (rechts).

Bilder als lokale Zustandsdichte um die angelegte Tunnelspannung erlaubt. Den dI/dV -Bildern sind auch Anteile der lokalen Zustandsdichte im ganzen Energiebereich zwischen Fermi-niveau und angelegter Tunnelspannung beigemischt. Für die hier gezeigte Brechung der Elektronen im Grenzflächenzustand bedeutet die fehlende quantitative Interpretierbarkeit der Bilder aber keine Einschränkung.

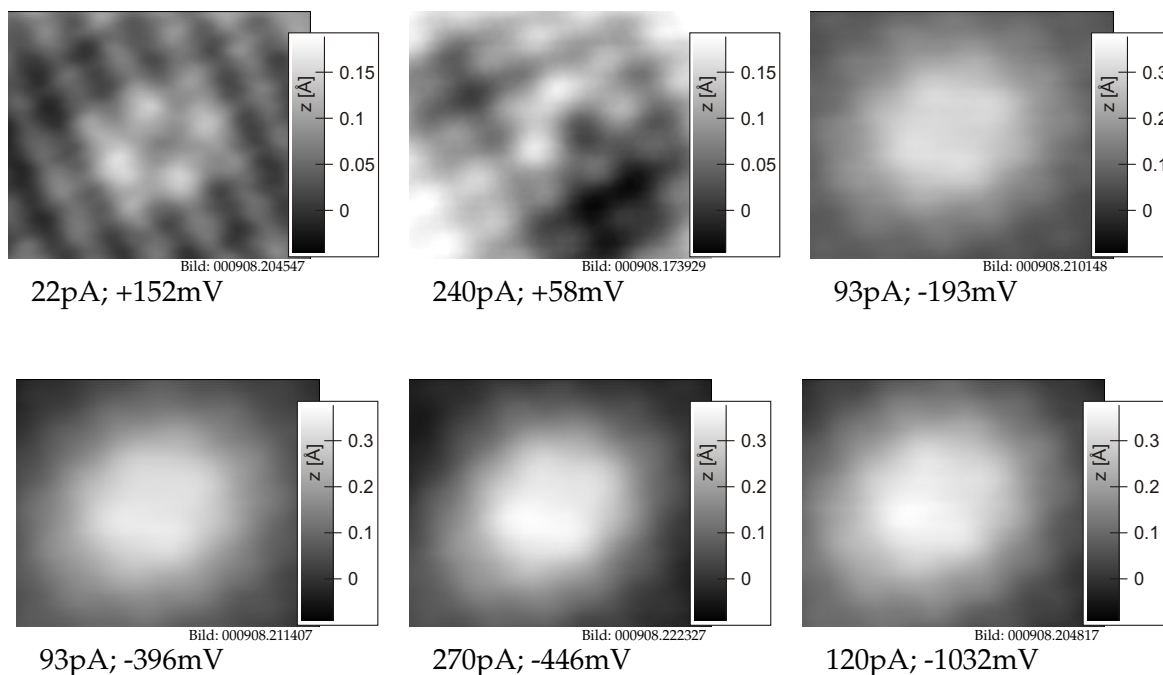
6.7 Cl-Fehlstellen und gebundene Zustände

In unserer früheren Arbeit am System NaCl/Cu(311) [Rep99, RFMR01] ist es gelungen, einzelne Cl-Fehlstellen zu erzeugen, indem die Tunnelspitze einige Å zurückgezogen und an die Probe eine positive Spannung von mehreren V angelegt wurde. Vom hohen Feld an der Tunnelspitze werden Elektronen emittiert und treffen mit genügend hoher Energie auf die Probe, um ein Cl-Ion zu desorbieren.

An dem hier untersuchten System ist es ebenfalls gelungen, gezielt einzelne Cl-Fehlstellen zu erzeugen, wenn auch mit einer anderen Technik. Auf die Erzeugung der Cl-Fehlstellen und deren Abbildung auf atomarer Skala wird in Abschnitt 7.7 eingegangen werden. Hier soll zunächst deren Einfluß auf die Grenzflächenelektronen diskutiert werden.

Abbildung 6.24 zeigt die Streuung der Grenzflächenelektronen an solchen Fehlstellen. Bei einer positiven Probenspannung erkennt man deutlich, daß die Fehlstellen tatsächlich stark streuen und daß in unmittelbarer Umgebung der Fehlstellen die lokale Zustandsdichte herabgesetzt ist. Bei einer negativen Probenspannung jedoch sieht man einen invertierten Kontrast: Die Fehlstellen erscheinen nun als Erhebung.

Abbildung 6.25 zeigt die Spannungsabhängigkeit der Abbildung solcher Cl-Fehlstellen noch einmal detaillierter. Ab einer negativen Probenspannung von ca. -200mV erkennt man in einem Umkreis von ca. 10Å um die Fehlstelle zusätzliche Zustandsdichte. Dies deutet darauf hin, daß es sich um räumlich an der Fehlstelle lokalisierte, besetzte Zustände handelt, die, abhängig von der Probenspannung, stark zum Tunnelstrom beitragen können. Um die Energie der Zustände zu messen, eignet sich die dI/dV -Spektroskopie, die in konstanter Höhe über der Fehlstelle aufgezeichnet wird (siehe dazu Abschnitt 2.3). Abbildung 6.26 zeigt solche dI/dV -Spektren, aufgenommen über



je $20\text{\AA} \times 17\text{\AA}$;

Abbildung 6.25: Für positive Probenspannungen erscheint eine Cl-Fehlstelle im wesentlichen als fehlende Korrugation eines Cl-Ions. Für negative Probenspannungen größer 200mV hingegen erscheint sie als eine Erhebung mit ca. 10\AA Durchmesser und 0.35\AA Höhe.

einer und über zwei nahegelegenen Fehlstellen.

Das Spektrum über einer einzelnen Fehlstelle zeigt ein stark betontes Maximum bei $U = -240\text{mV}$. Dies ist gerade etwas unterhalb der Bandunterkante der Grenzflächenzustände ($E_F - 225\text{meV}$). Dies stärkt die Vermutung, daß es sich um einen an einer Cl-Fehlstelle gebundenen Zustand handeln könnte: Durch ein fehlendes Cl^- -Ion ist die Ladungsneutralität des NaCl-Films gestört. Selbst wenn das Cl atomar desorbiert, so bliebe ein zurückgelassenes Elektron nicht isoliert an der Fehlstelle zurück, da es sofort ins metallische Substrat tunneln könnte. Betrachtet man also die Ladungsverteilung der Ionenrümpfe, so stellt eine Cl-Fehlstelle eine positive Ladung dar, die durch die benachbarten Na^+ -Ionen zustande kommt. Diese positive Ladung erzeugt eine Potentialmulde für die Elektronen, in der sich ein gebundener Zustand bilden kann. Ein solcher, an eine Cl-Fehlstelle gebundener, besetzter Zustand bedeutet eine zusätzliche Zustandsdichte, die sich, wie beobachtet, als Maximum in einem dI/dV -Spektrum zeigen muß.

Sind zwei Cl-Fehlstellen dicht beieinander (hier ca. 11.7\AA), so bilden die beiden positiven Ladungen eine tiefere und breitere Potentialmulde für die Elektronen, in der sich ein noch stärker gebundener Zustand finden lassen sollte. Tatsächlich sieht man in dem entsprechenden dI/dV -Spektrum ein starkes Maximum bei etwas niedrigerer Energie von $U = -290\text{mV}$ (siehe Abbildung 6.26).

Abbildung 6.27 zeigt ein Strom-Bild und ein dI/dV -Bild, die gleichzeitig im constant-height-mode aufgenommen wurden. Sie zeigen beide deutlich den gebundenen Zustand als stark erhöhtes Signal in einem Umkreis von etwa 10\AA um die Fehlstelle. Im Strom-Signal kann man zusätzlich atomare Korrugation erkennen. Die gute Übereinstimmung des Strom-Signals mit dem dI/dV -Signal zeigt, daß die Erhöhung im Stromsignal tatsächlich *nur* durch zusätzliche Zustandsdichte um die angelegte Probenspannung von -245mV zustande kommt. Durch Aufnahme einer Serie von dI/dV -Spektren, die in sukzessive größer werdender Entfernung vom Zentrum der Fehlstelle

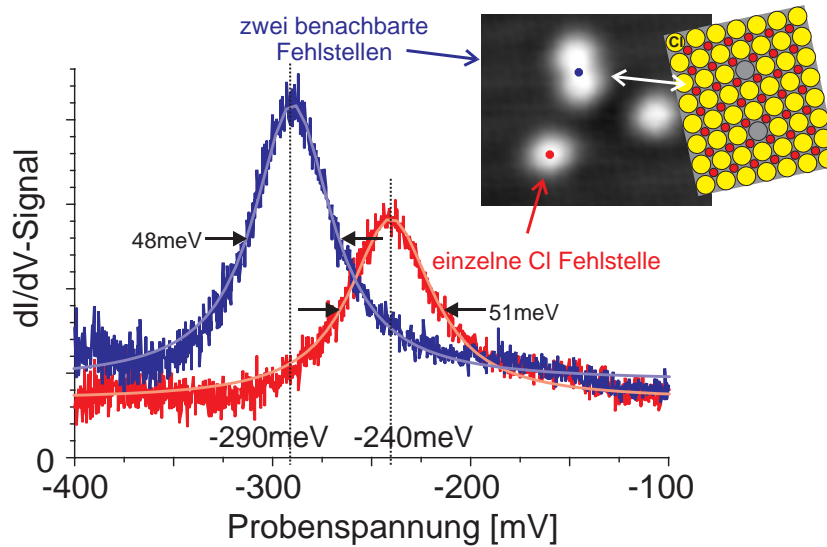


Abbildung 6.26: dI/dV -Spektren, aufgenommen über einer einzelnen und zwei nahegelegenen Cl-Fehlstellen mit $U_{mod} = 4\text{mV}$ (rms). Sie zeigen ein starkes Maximum bei $U = -240\text{mV}$ bzw. -290mV für die einzelne bzw. die zwei Fehlstellen. Man beachte, daß das maximale Signal drei- bis viermal so groß ist wie das Hintergrundsignal. Im Inset ist anhand eines STM-Bildes gezeigt, wo die Spektren aufgezeichnet wurden. Das Modell zeigt, daß die zwei nahegelegenen Fehlstellen den dreifachen Cl-Cl-Abstand in eine polare $\langle 011 \rangle$ -Richtung voneinander hatten.

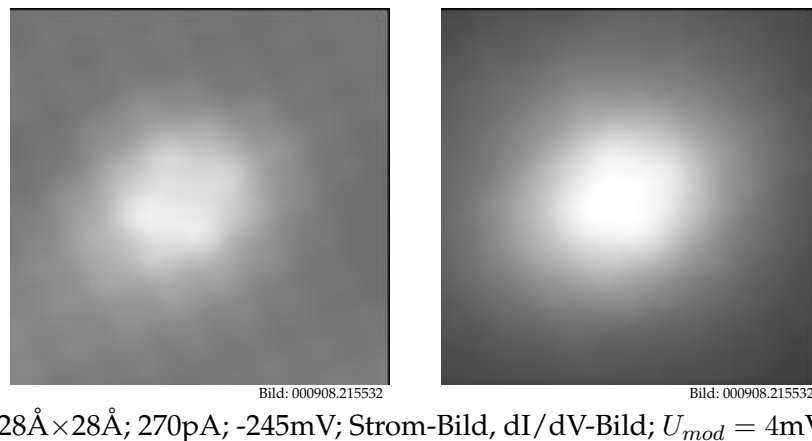


Abbildung 6.27: Das Strom-Bild (links) und das dI/dV -Bild (rechts), die simultan im constant-height-mode aufgenommen wurden, zeigen genau die gleiche charakteristische Erhebung, die man auch in den STM-Bildern für große negative Tunnelspannungen sieht. Die Erhebung, die durch den gebundenen Zustand zustande kommt, hat eine räumliche Ausdehnung von ca. 10\AA im Durchmesser. Die Tunnelspannung ist bei diesen Bildern so gewählt, daß sie mit der Energie des gebundenen Zustandes zusammenfällt.

aufgenommen wurden, zeigte sich, daß sich die energetische Lage des Maximums in den Spektren nicht verändert. Das Maximum wird nur mit zunehmendem Abstand kleiner, was aber anhand von Abbildung [6.27](#) besser deutlich wird.

Kapitel 7

Einzelne Metallatome auf NaCl(100)/Cu(111)

Während es für die Adsorption und Diffusion einzelner Metallatome auf Isolatoroberflächen eine Vielzahl von theoretischen Studien gibt, so sind dazu noch keine experimentellen Arbeiten auf atomarer Skala veröffentlicht. Dies mag hauptsächlich daran liegen, daß die Rastertunnelmikroskopie, die für Studien auf atomarer Skala eine herausragende Position einnimmt, das Feld der Isolatoren gerade erst erobert. In den letzten Jahren ist das Interesse an Metall/Isolator-Systemen gestiegen, um diese eventuell für die Realisierung kleinster elektronischer Bauelemente zu nutzen. Doch auch hierzu gibt es bisher hauptsächlich theoretische Arbeiten [BJG94, Wad97, MS00].

Gold auf NaCl(100) ist ein modellhaftes Metall/Isolator-System. Die Adsorption einzelner Goldatome auf NaCl(100) wird in dem Standardlehrbuch „Physics at Surfaces“ von A. Zangwill [Zan88] als Beispiel angeführt. Leider sagen die dort und anderswo zitierten, ausschließlich theoretischen Arbeiten [CBR77, YY84, FFAO84, YY86, BJG94, Mej96] selbst so etwas Elementares wie den Adsorptionsplatz nicht richtig voraus.

Dies wird anhand von Untersuchungen an einzelnen Goldatomen auf NaCl(100) in diesem Kapitel gezeigt werden. Es sollen aber hier nicht nur die Adsorption, die Abbildungseigenschaften und die Diffusion Gegenstand der Betrachtung sein, sondern es werden auch Experimente zur gezielten Manipulation und Desorption der Gold-Adatome diskutiert.

Diese werden durch Messungen an einzelnen Adatomen der anderen Elemente der ersten Nebengruppe, d. h. von Cu und Ag, auf NaCl(100) ergänzt und die jeweiligen Besonderheiten diskutiert.

7.1 Abbildung von Gold-Monomeren und -Dimeren

Um möglichst einzelne Goldatome auf der Oberfläche untersuchen zu können, wurde bei einer Depositionstemperatur von 10K aufgedampft, wobei die Bedeckung im Bereich von $10^{-5} - 10^{-3}$ Monolagen gewählt wurde (bezogen auf eine (111)-Atomlage in einem Au-Kristall). Da die Spitze durch die isolierende NaCl-Schicht bei gleichen Tunnelparametern näher an der Probenoberfläche ist als bei einer leitenden Probenoberfläche, können die Adatome generell nur mit sehr geringen Strömen von wenigen pA abgebildet werden. Für Ströme in diesem Bereich ist für gute Vorverstärker bei einer Bandbreite von ca. 200Hz das Rauschen des Stromsignals bereits mit dem Meßsignal vergleichbar. Wenn die Spitze zu nah an die Adsorbate angenähert wird, springen diese irreversibel zur Spitze, da sie von dieser stark attraktiv gebunden werden. Dieses Problem verschärft sich mit der Dicke der NaCl-Schicht, so daß nur Adatome auf bis zu drei Lagen NaCl abgebildet werden konnten.

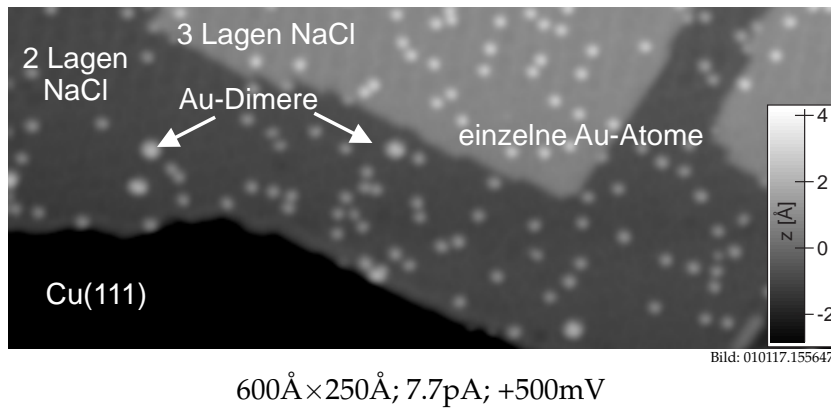


Abbildung 7.1: Einzelne Au-Adatome auf 2 und 3 Lagen NaCl/Cu(111). Unten links im Bild ist ein Cu(111)-Bereich, der nicht mit NaCl bedeckt und zugunsten eines höheren Kontrastes schwarz dargestellt ist.

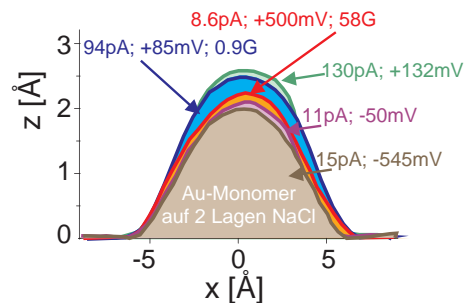


Abbildung 7.2: Schnitte durch einzelne Au-Adatome für unterschiedliche Tunnelparameter. Die Höhe der Spitze über dem NaCl wurde dabei als Referenz ($z = 0$) genommen. Die Tunnelimpedanzen variieren zwischen $0.9\text{G}\Omega$ und $58\text{G}\Omega$, und die Tunnelspannung überstreicht einen weiten Bereich unterschiedlicher Polarität. Trotz dieser stark unterschiedlichen Parameter erscheinen die Au-Adatome fast gleich, für kleinere Tunnelabstände und positive Tunnelspannung lediglich etwas höher.

Gleichzeitig erfordert die geringe Bandbreite des Vorverstärkers bei den kleinen verwendeten Strömen ein sehr langsames Scannen. Die Aufnahme eines $1000\text{\AA} \times 1000\text{\AA}$ großen Bildes dauert daher typischerweise eine Stunde. Bei kleineren Ausschnitten reduziert sich diese Dauer auf ca. zwanzig Minuten. Abbildung 7.1 zeigt einzelne Au-Adatome auf zwei und drei Lagen NaCl. Die Adatombedeckung wurde auch auf unbedeckten Cu(111)-Bereichen durch Auszählen der Adatome bestimmt und deckt sich mit der auf NaCl-Inseln. Damit ist sichergestellt, daß es sich auf dem NaCl tatsächlich um einzelne Adatome handelt. Die Anzahl der Adatome im Randbereich der NaCl-Inseln ist nicht signifikant anders als sonst auf den Inseln.

Einzelne Au-Adatome werden als Erhebungen abgebildet, und die Abbildungen auf zwei und drei Lagen NaCl unterscheiden sich kaum voneinander. Die scheinbare Höhe ist etwa 2.3\AA . Auf drei Lagen NaCl erscheinen die Adatome lediglich geringfügig höher. Die scheinbare Höhe ist dabei die Distanz, um die die Spitze über einem Gold-Adatom im Verhältnis zur sauberen NaCl-Oberfläche bei konstantem Strom zurückgezogen wird. Dies ist deutlich mehr als die scheinbare Höhe einzelner Adatome auf einer metallischen Oberfläche, die nur ca. 0.5\AA beträgt. Die Abbilder der Au-Adatome haben dabei einen Durchmesser (Halbwertsbreite) von $(6.0 \pm 0.5)\text{\AA}$.

Die relativ große Höhe bei gleichzeitig kleiner lateraler Ausdehnung stellt hohe Anforderungen an die Tunnelspitze. So kommt es bei einer nicht idealen Spitze, d. h. einer mit einem zu großen Krümmungsradius, oft vor, daß die Abbilder der Adatome eher ein Abbild des vordersten Teils der Spitze darstellen.

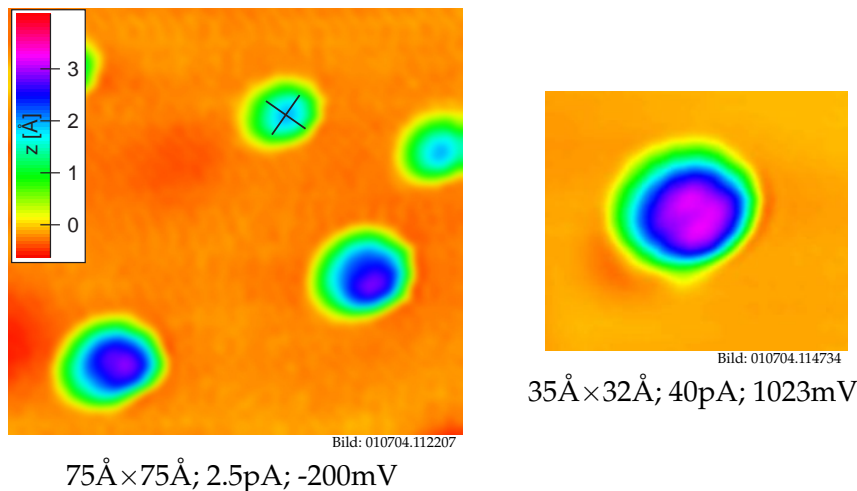


Abbildung 7.3: Au-Monomere und -Dimere auf zwei Lagen NaCl/Cu(111). Innerhalb der Dimere erkennt man eine Struktur, die nicht für beide gezeigten Dimere identisch ist. Das Kreuz gibt die unpolaren Richtungen des NaCl an. Das rechte Bild zeigt den linken Dimer des linken Bildes noch einmal bei veränderten Tunnelparametern, so daß man die innere Struktur des Dimers besser erkennen kann.

Das Erscheinungsbild der Adatome variiert kaum mit unterschiedlichen Tunnelparametern. Abbildung 7.2 zeigt dies am Beispiel einzelner Gold-Adatome auf zwei Lagen NaCl, die bei stark unterschiedlichen positiven und negativen Probenspannungen abgebildet wurden. Die Tunnelimpedanz variiert in zwei Fällen um einen Faktor von 64. In der Abbildung zeigt sich lediglich, daß die Adatome im Falle kleinerer Tunnelabstände und positiver Spannungen etwas höher erscheinen. Dies ist möglicherweise auch der Grund dafür, daß die Adatome auf drei Lagen bei gleicher Tunnelimpedanz etwas höher erscheinen, da dort die Spitze etwas näher an den Adatomen ist. Wenn beim Tunnelprozeß energetisch lokalisierte Zustände beteiligt sind, deren Energie in dem beim Tunneln verwendeten Spannungsbereich liegt, kommt es zu Resonanzeffekten, und die Abbildungen unterscheiden sich für unterschiedliche Tunnelspannungen stark, wie es z. B. für die Cl-Fehlstellen in Abschnitt 6.7 beobachtet wurde. In der Literatur findet man solche Beispiele insbesondere für Halbleiter [FSTF87]. Im Falle eines einzelnen Au-Adatoms auf einem isolierenden NaCl-Film sollten die elektronischen Niveaus der Adatome scharf sein. Daß es hier trotzdem nicht zu solchen spannungsabhängigen Kontraständerungen kommt, läßt darauf schließen, daß die elektronischen Niveaus der Adatome nicht am Fermi-niveau liegen.

In einem Modell der Zustandsdichte (New-Anderson-Modell [New69, LW78a, EWSL91]) bedeutet das, daß ein auf der Energieskala scharf lokalisierter Zustand des Adatoms weit weg vom Fermi-niveau sein kann, die dennoch verbleibende, geringe Zustandsdichte am Fermi-niveau erhöht den Tunnelstrom über dem Adatom trotzdem deutlich.

Abbildung 7.3 zeigt je zwei Monomere und Dimere auf zwei Lagen NaCl. Die Dimere erscheinen geringfügig höher als die Monomere, und die Abbilder sind nicht ganz rund, sondern leicht quadratisch. Die Diagonalen sind dabei parallel zu den polaren $\langle 011 \rangle$ -Richtungen des NaCl. Man erkennt ganz schwach, daß die Dimere asymmetrisch erscheinen und daß diese Asymmetrie für die beiden Dimere innerhalb des einen STM-Bildes variiert. Dies verdeutlicht, daß dies nicht durch eine asymmetrische Spitze hervorgerufen wird. Das rechte Bild in Abbildung 7.3 zeigt einen der Dimere bei veränderten Tunnelbedingungen, wodurch die innere Struktur des Dimers besser sichtbar wird. Man erkennt vier kleine Erhebungen, von denen eine besonders klein ist. Auch die Abbildung der Gold-Dimere variiert kaum für unterschiedliche Tunnelparameter und ist auch auf drei Lagen NaCl nicht von der auf zwei Lagen NaCl zu unterscheiden.

Durch das Verhältnis zwischen einzelnen Adatomen und Dimeren kann man analog wie in Ab-

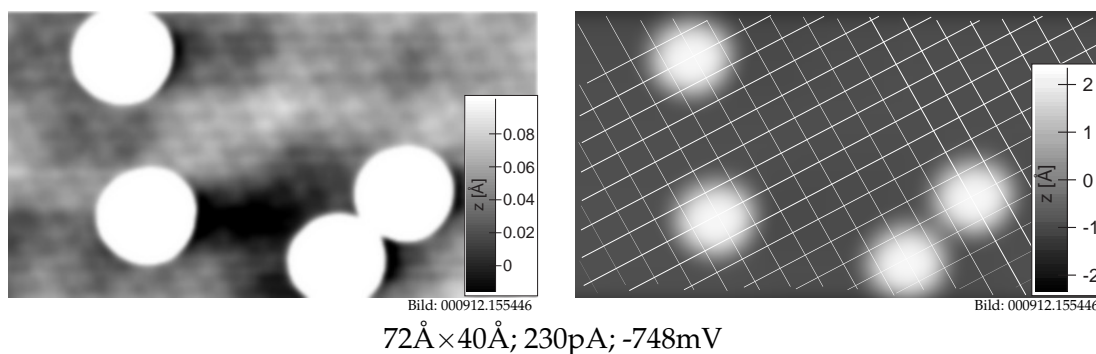


Abbildung 7.4: Au-Monomere auf zwei Lagen NaCl/Cu(111). Bei den gegebenen Tunnelparametern kann man ganz schwach die Korrugation der Cl-Ionen erkennen, wenn der Kontrast sehr hoch gewählt wird (links). Bei verringertem Kontrast (rechts) erkennt man, daß die Zentren der Au-Atome mit den Kreuzungspunkten des Gitter zusammenfallen, die wiederum an der Korrugation der Cl-Ionen ausgerichtet wurden.

schnitt 5.2 eine capture region bestimmen. Trifft während des Aufdampfens innerhalb dieser capture region um einen Monomer herum ein weiteres einzelnes Adatom auf die Oberfläche auf, so bildet sich ein Dimer. Die Aufdampftemperatur war bei allen Präparationen knapp unter 10K, eine Temperatur, bei der keine Diffusion der einzelnen Adatome beobachtet werden kann. Alle Dimere müssen sich also während des Aufdampfens gebildet haben. Dabei könnte eine sogenannte „non-thermal“ Diffusion auftreten, wenn die Goldatome ihre kinetische Energie, die sie beim Auftreffen auf die Probe mitbringen, nicht an das Substrat abgeben können. Diese Energie würde dazu führen, daß die Goldatome diffundieren, bevor sie thermalisiert sind. Hier soll die Bestimmung der capture region dazu dienen, abzuschätzen, ob eine solche non-thermal Diffusion stattfindet.

Das Verhältnis der Anzahl der Dimere zur Anzahl der Monomere wurde dabei für unterschiedliche Bedeckungen bestimmt. Die lineare Abhängigkeit dieses Verhältnisses von der Bedeckung zeigt dabei, daß die vermeintlichen Dimere auch tatsächlich Dimere und keine größeren Cluster sind. Der Wert für die capture region ist mit $(100 \pm 30)\text{\AA}^2$ zwar größer als für Cu/Cu(111), bedenkt man aber, daß diese Fläche nur (6 ± 2) NaCl-Oberflächeneinheitenzellen entspricht, so kann man ausschließen, daß „non-thermal“ Diffusion in signifikantem Umfang stattfindet.

Bei kleinen Tunnelspannungen, bei denen man die stehenden Wellen der Grenzflächenelektronen abbilden kann, stellt man fest, daß diese an den einzelnen Adatomen nicht gestreut werden (siehe dazu Abschnitt 7.4 und Abbildung 7.10).

7.2 Platzbestimmung einzelner Gold-Adatome

In Abschnitt 6.1 wurde dargelegt, daß bei einem NaCl-Film die Cl-Ionen als Erhebungen abgebildet werden. Mit diesem Wissen kann bei atomarer Auflösung auf dem NaCl eine Platzbestimmung vorgenommen werden. Dies ist dennoch schwierig, da, wie bereits erwähnt, die Tunnelspitze während des Scannens weit von der Probe entfernt sein muß, damit die Adatome nicht von der Spitze aufgenommen werden. Atomare Auflösung kann aber meist nur für relativ kleine Abstände zwischen Spitze und Probe erreicht werden. Für einzelne Au-Atome konnte eine sehr schwach atomare Auflösung erzielt werden, ohne daß die Adatome von der Spitze aufgenommen werden. Dies ist in Abbildung 7.4 gezeigt. Um die atomare Korrugation und die exakte Position der Adatome zu erkennen, mußte das Bild in unterschiedlichem Kontrast dargestellt werden. Anhand der Korrugation der Cl-Ionen wurde ein Gitter in das Bild gezeichnet, mit Hilfe dessen man dann bei einem schwächeren Kontrast erkennen kann, daß die einzelnen Gold-Adatome auf den Cl-Ionen positio-

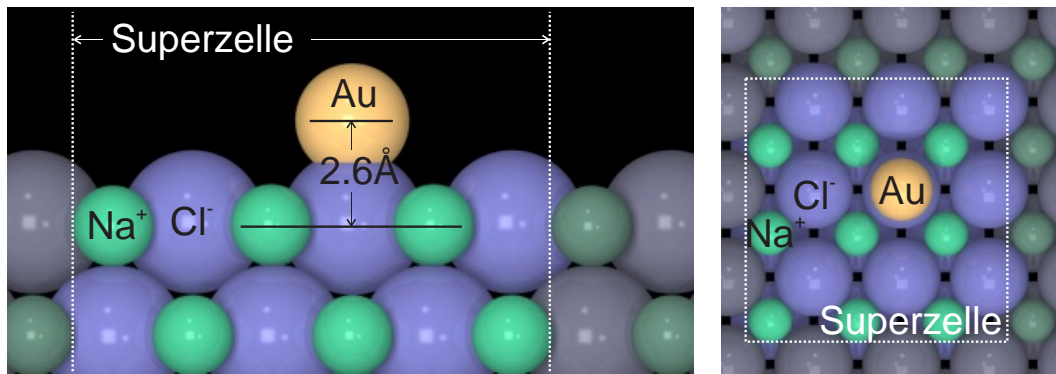


Abbildung 7.5: Kugelmodell der Adsorptionsgeometrie von Au/NaCl(100) aus der von Fredrik Olsson und Mats Persson durchgeführten DFT-Studie. Die Kugelradien wurden entsprechend der Ionenradien gewählt [Lid99] (der Atomradius von Gold ist willkürlich). Die NaCl-Schicht wurde mit fünf Lagen gerechnet. Das Goldatom ist direkt auf einem Cl-Ion adsorbiert.

niert sind. Zusätzlich zu der hier gezeigten konnte eine relative Platzbestimmung vorgenommen werden, die in Abschnitt 7.7 vorgestellt werden wird.

Wie bereits erwähnt, steht der bestimmte Adsorptionsplatz im Widerspruch zu allen bisherigen ausschließlich theoretischen Arbeiten [CBR77, YY84, FFA084, YY86, BJG94, Mej96]. Um diesen Widerspruch aufzulösen, untersuchten Fredrik Olsson und Mats Persson von der Chalmers University in Göteborg, Schweden, die Adsorption von Gold auf NaCl(100) in einer noch unveröffentlichten DFT-Studie (Density Functional Theory) im Rahmen der GGA-Näherung (generalized gradient approximation) [OP02]. Dabei werden die Kerne inklusive der Rumpfelektronen durch ein Pseudopotential genähert. Die Valenzelektronen werden hingegen als Wellenfunktionen berücksichtigt. Dies gilt für die Chlor- und Goldatome. Bei Natrium werden jedoch auch die 2p-Elektronen zusätzlich zu dem 3s-Elektron in die Rechnung mit einbezogen und nur die 1s- und die 2s-Elektronen wie Rumpfelektronen behandelt. Die Atompositionen werden dabei in einer sogenannten „Superzelle“ vorgegeben, die sich im Raum periodisch wiederholt. Bestimmte Atompositionen, wie z. B. die des Adatoms und der obersten Substratome, werden relaxiert, d. h., das Programm bestimmt deren Positionen so, daß die Gesamtenergie minimal wird.

Die Superzelle umfaßt lateral 3×3 NaCl-Einheitenzellen und vertikal 5 NaCl-Lagen. Die errechnete Adsorptionsenergie beträgt auf einem Cl-Ion $E_a = -0.66\text{eV}$ und auf einem Na-Ion nur $E_a = -0.33\text{eV}$. Der energetisch günstigere Adsorptionsplatz auf einem Cl-Ion ist in voller Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen und in Abbildung 7.5 dargestellt. Darüber hinaus zeigt die auf die Atomorbitale projizierte Zustandsdichte, daß die Bindung zwischen Gold und dem darunterliegenden Chlor-Ion einen chemischen Charakter hat. Der Bindungsabstand beträgt 2.6Å . Die Ionen im NaCl ändern dabei ihre ursprünglichen Positionen nur um wenige Hundertstel Ångström.

7.3 Diffusion von Au/NaCl(100)

Um die Diffusion zu untersuchen, wurde die Temperatur im STM durch Heizen mit einer Zenerdiode erhöht. Für eine möglichst geringe thermische Drift wurde zunächst mit einer Heizleistung von ungefähr einem halben Watt das STM auf die entsprechende Temperatur gebracht und dann die Leistung reduziert. Um das STM auf Temperatur zu halten, wurde immer mit einer konstanten, aber sehr geringen Leistung geheizt. Die Heizleistung für die erforderlichen Temperaturen um 60K betrug dabei etwa 10mW. Für Gold kommt die Sprungrate bei ca. 52K in einen Bereich, der sinn-

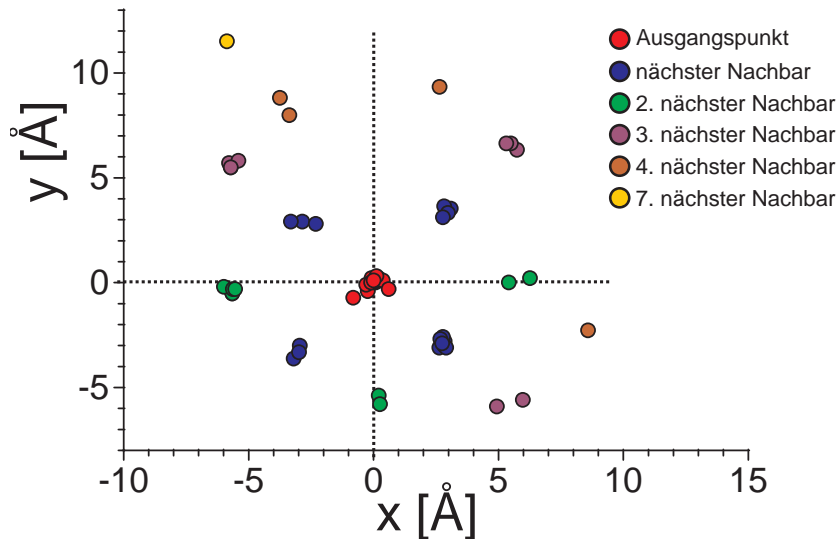


Abbildung 7.6: Relative Bewegung einzelner Au-Adatome auf zwei Lagen NaCl zwischen je zwei Bildern. Man erkennt deutlich das quadratische Gitter der NaCl(100)-Oberfläche.

voll anhand von Bilderserien mit dem STM untersucht werden kann. Analog wie in Abschnitt 5.1 wurden für mehrere Bilderserien die relativen Sprünge zwischen je zwei Bildern ausgewertet. Die Verteilung der relativen Sprünge für eine feste Temperatur zeigt Abbildung 7.6. Man erkennt deutlich das darunterliegende quadratische Gitter der NaCl-Oberflächeneinheit zelle. Dies läßt darauf schließen, daß die Au-Adatome bei dieser Temperatur nur einen Adsorptionsplatz pro Oberflächeneinheit zelle einnehmen, der somit nicht der Brückenplatz sein kann (in Übereinstimmung mit Abschnitt 7.2).

In der Häufigkeitsverteilung der Bild-zu-Bild-Bewegungen erkennt man außerdem, daß Bewegungen zu den nächsten Nachbarn viel häufiger sind als zu den übernächsten Nachbarn. Dies zeigt, daß die einzelnen Diffusionsschritte entlang der polaren $\langle 011 \rangle$ -Richtungen, d. h. über die Brückenplätze, erfolgen müssen.

Abbildung 7.7 zeigt einen Arrhenius-Plot für die Diffusion einzelner Au-Adatome auf NaCl. Die Sprunghäufigkeit wurde für vier unterschiedliche Temperaturen aus STM-Bilderserien bestimmt. Anders als bei der Diffusion einzelner Cu-Adatome auf Cu(111) muß hier die gesamte Diffusionsmessung relativ schnell durchgeführt werden, da sich mit der Zeit immer mehr Dimere bilden, die nicht mehr an der Diffusion teilnehmen. Gleichzeitig konnte wegen der geringen Bandbreite des Vorverstärkers bei den geringen Strömen nur langsam gescannt werden. Daher wurde insbesondere bei den höheren Temperaturen das Abklingen der thermischen Drift vor Beginn der eigentlichen Messung nicht vollständig abgewartet. Für die beiden höheren Temperaturwerte war es damit nicht möglich, die relativen Bild-zu-Bild-Bewegungen exakt zu identifizieren. Für diese Temperaturen wurden statt dessen die Sprungweitenverteilungen mit einer Gaußkurve angefitet. Der Arrhenius-Plot zeigt den erwarteten exponentiellen Verlauf.

$$\nu = \nu_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_D}{kT}\right) \quad (7.1)$$

Aus dem Fit ergeben sich die Diffusionsbarriere und die attempt frequency zu

$$E_D = (147 \pm 15)\text{meV} \quad \text{und} \quad \nu_0 = 6 \times 10^{10 \pm 1.5}\text{Hz} \quad \text{für Au/NaCl(100)}. \quad (7.2)$$

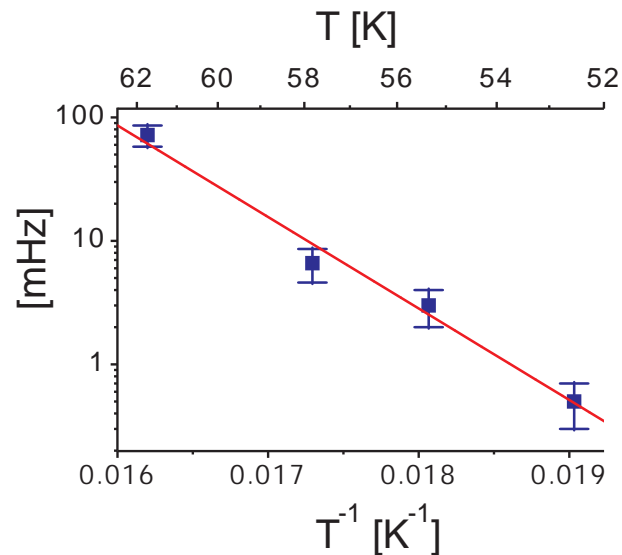


Abbildung 7.7: Arrhenius-Plot für die Diffusion einzelner Au-Adtome auf zwei Lagen NaCl/Cu(111). Die Sprunghäufigkeit ν für eine bestimmte Temperatur wurde aus den relativen Bewegungen je einer STM-Bilderserie bestimmt.

7.4 Manipulation einzelner Gold-Adatome

Gold-Adatome lassen sich durch Spannungspulse manipulieren. Abbildung 7.8 zeigt ein Beispiel einer solchen Manipulation an zwei Adatomen. Die einzelnen Adatome, die, wie in Abschnitt 7.2 gezeigt, auf Cl-Ionen adsorbiert sind, wechseln ihren Adsorptionsplatz durch die Manipulation nicht. Das Besondere ist dabei, daß die Veränderung der Au-Adatome durch die Manipulation reversibel ist. Durch Anlegen einer Probenspannung negativer Polarität können die Adatome wieder in ihren Ausgangszustand zurückversetzt werden. Einige einzelne Adatome wurden im Experiment über 400 mal durch solche Spannungspulse in ihrem Zustand verändert und wieder in den ursprünglichen Zustand zurückversetzt.

Nach der Manipulation, bei der eine positive Probenspannung ab ca. +700mV verwendet wird, erscheinen die Gold-Adatome weniger hoch und zeigen in ihrer direkten Umgebung eine Vertiefung, wie in Abbildung 7.9 gezeigt. Diese Vertiefung ist um so enger um das Adsorbat, je größer die angelegte positive Probenspannung ist. Dies deutet darauf hin, daß es sich bei der beobachteten Vertiefung um einen Abschirmungseffekt handeln könnte. Zeichnet man wie in Abbildung 7.10 ein Bild bei etwas höherem Strom und geringer Spannung auf, so erkennt man tatsächlich deutlich, daß die Gold-Monomere nach der Manipulation die Elektronen stark streuen, während sie in ihrem ursprünglichen Zustand nicht als Streuer wirken. Dies läßt vermuten, daß bei der Manipulation ein Ladungstransfer stattfindet.

Der negative Spannungspuls, der die Adatome wieder in ihren ursprünglichen Zustand zurückversetzt, muß mindestens -900mV betragen. Bei einer etwas höheren Spannung ab ca. -1000mV kann ein Spannungspuls eine Manipulation in beide Richtungen bewirken: Er kann ein Adatom, das sich im Ausgangszustand befindet, so anregen, daß es in den veränderten Zustand übergeht, aber auch das Adatom wieder in seinen ursprünglichen Zustand zurückversetzen. Bei einer solchen Spannung kann sich also der Zustand des Adatoms unter der Spitze während eines Pulses mehrfach ändern. Dies ist besonders gut zu beobachten, wenn man bei einer entsprechenden Probenspannung ein STM-Bild aufzeichnet, wie in Abbildung 7.11 gezeigt.

Da während der Manipulation das Stromsignal aufgezeichnet wird und sich der Strom im Moment der Veränderung des Adsorbates schlagartig um einen Faktor von etwa drei reduziert (siehe Ab-

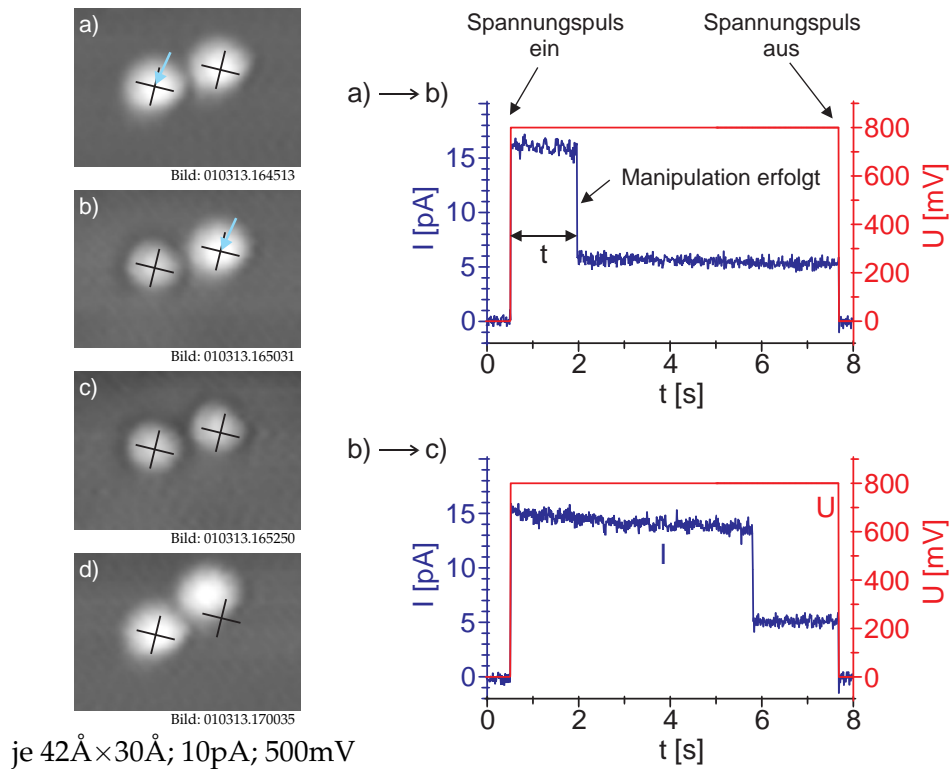


Abbildung 7.8: Au-Monomere können durch einen positiven Spannungspuls (hier $+800\text{mV}$) manipuliert werden. Zwischen den Bildern a, b und c wurde die Spitze über je einem der beiden Adatome positioniert (Pfeile), die Regelung des STM abgeschaltet und ein Spannungspuls angelegt. Vor Anlegen des Spannungspulses wird jeweils eine gewisse Vorlaufzeit abgewartet (hier 0.51 Sekunden), damit die gewünschte Spitzenposition mit möglichst geringer verbleibender Drift erreicht werden kann. Die dazugehörigen Stromkurven (rechts) zeigen eine plötzliche Änderung des Stromes in dem Moment, in dem die Gold-Adatome in den veränderten Zustand übergehen. Der Adsorptionsplatz bleibt dabei unverändert (Bilderserie links), und die Adatome erscheinen nach der Manipulation nur etwas weniger hoch und haben eine Vertiefung in ihrer direkten Umgebung. Die Adatome können außerdem durch einen negativen Spannungspuls von ca. -1V in ihren Ausgangszustand zurückversetzt werden (Bild d). Dabei hat sich eines der Adatome um einen ganzen Gittervektor der NaCl(100)-Oberflächeneinheit zelle weiterbewegt. Die Kreuze zeigen die unpolaren Richtungen an.

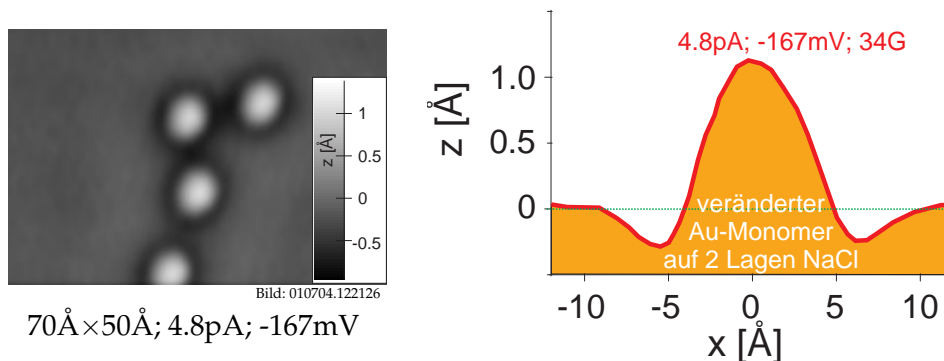


Abbildung 7.9: Links: STM-Bild manipulierter Au-Adatome auf zwei Lagen NaCl. Rechts: Schnitt durch ein solches Adatom. Die manipulierten Au-Adatome erscheinen nur noch ca. 1.2\AA hoch und zeigen in ihrer unmittelbaren Umgebung eine Vertiefung.

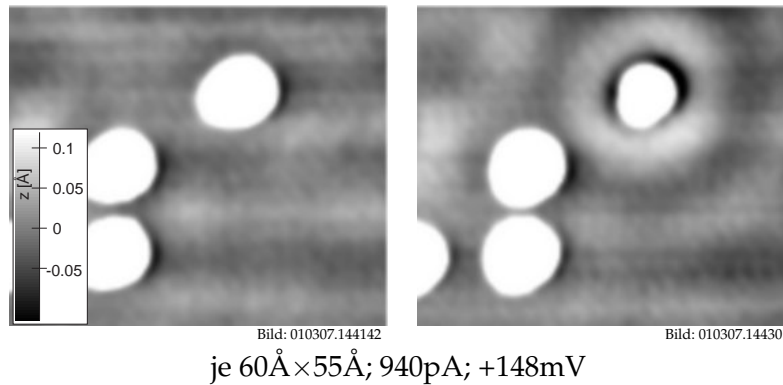


Abbildung 7.10: In ihrem ursprünglichen Zustand (links) streuen Au-Monomere die Elektronen in den Grenzflächenzuständen nicht. Dies ändert sich durch die Manipulation der Adatome (rechts).

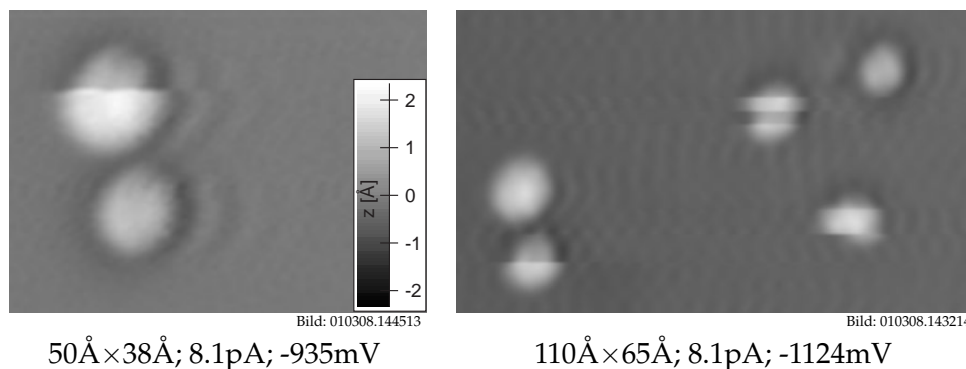


Abbildung 7.11: Durch Anlegen einer negativen Probenspannung ab ca. -900mV können die Adatome in ihren ursprünglichen Zustand zurückkehren (links). Für noch etwas höhere negative Spannung sind beide Manipulationsprozesse möglich, d. h., beim Scannen mit der entsprechenden Spannung wechseln die Adatome mehrfach zwischen beiden Zuständen hin und her, während sich die Spitze über ihnen befindet (rechts).

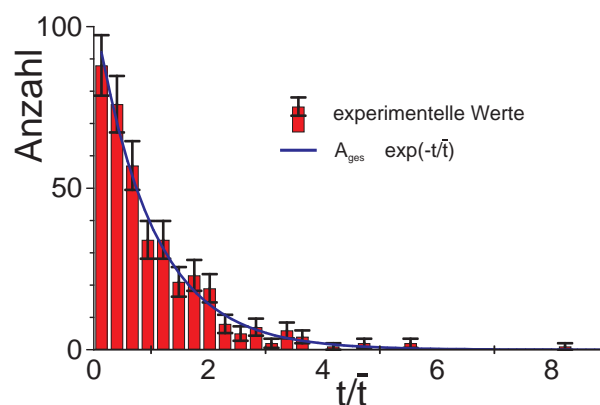


Abbildung 7.12: Es wurde die Anzahl der Manipulationen aufgetragen, bei denen innerhalb eines bestimmten Zeitintervalls nach Anlegen eines Spannungspulses ein Goldatom unter der Spitze in den neuen Zustand überging. Um die Zeiten t für unterschiedliche Parameter der Spannungspulse in einem Diagramm auswerten zu können, wurden sie durch die mittlere Zeit \bar{t} für den jeweiligen Parametersatz geteilt. Innerhalb der statistischen Genauigkeit entspricht das Verhalten dem eines exponentiellen Zerfalls, der typisch für unkorrelierte Prozesse mit einer festen Übergangswahrscheinlichkeit ist.

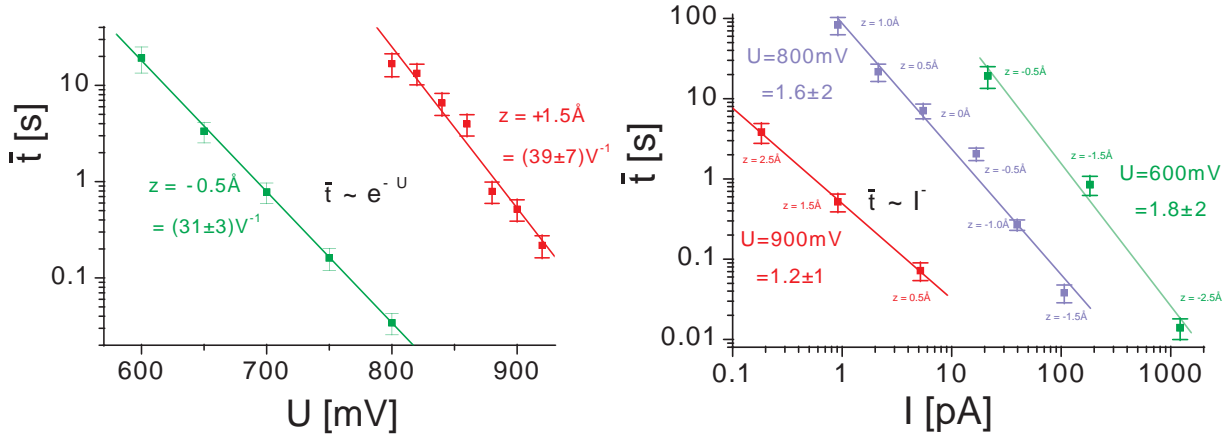


Abbildung 7.13: Die Lebensdauer \bar{t} , nach der ein Au-Atom bei der Manipulation seinen Zustand ändert, in Abhängigkeit der Tunnelspannung U (links) und des Tunnelstromes I (rechts). Bei der Variation der Tunnelspannung (links) wurde der Abstand zwischen Spitze und Probe konstant gehalten. Bei der Variation des Tunnelstromes hatte die Probenspannung einen festen Wert. Die Werte Δz geben die jeweilige Spitzenposition senkrecht zur Oberfläche relativ zur Scanposition mit $I_0 = 10 \text{ pA}$ und $U_0 = +500 \text{ mV}$ an.

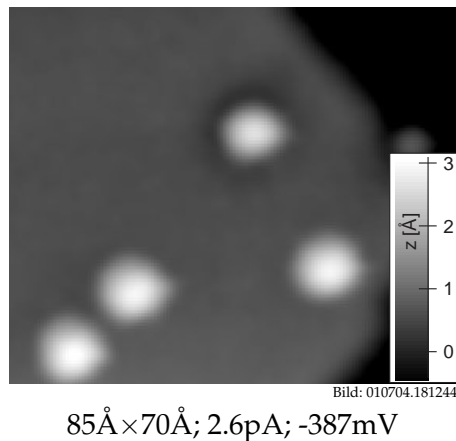
bildung 7.8), kann der Zeitpunkt dieser Veränderung bestimmt werden. Um das Zeitverhalten des Manipulationsvorganges zu untersuchen, wurden 390 Manipulationen bei unterschiedlich hohen Spannungspulsen und unterschiedlichen z -Positionen der Spitze durchgeführt und ausgewertet. Dabei sind die jeweiligen Zeiten t von Manipulation zu Manipulation unkorreliert zueinander. Um dies festzustellen, wurde zunächst für jeden Parametersatz die mittlere Zeit \bar{t} bestimmt und die jeweiligen Zeiten t durch Teilen durch die mittlere Zeit \bar{t} reskaliert. In Abbildung 7.12 ist die Anzahl der Manipulationen aufgetragen, bei denen das jeweilige Atom seinen Zustand innerhalb eines bestimmten Zeitintervalls der reskalierten Zeit t/\bar{t} änderte. Der Verlauf dieses Histogrammes entspricht dem eines exponentiellen Zerfalles mit $A = A_{ges} \Delta e^{-t/\bar{t}}$, wobei A_{ges} die Gesamtzahl der ausgewerteten Manipulationen und Δ die Intervallbreite im Histogramm ist.

Damit ist die mittlere Zeit \bar{t} die Lebensdauer des Zustandes unter dem Einfluß des Spannungspulses. Solch ein exponentieller Verlauf ist typisch für unkorrelierte Prozesse mit einer festen Übergangswahrscheinlichkeit.

Abbildung 7.13 zeigt die Abhängigkeit der Lebensdauer \bar{t} von der Höhe des Spannungspulses und vom Abstand bzw. dem Strom, der bei der Manipulation geflossen ist. Mittlere Zeiten, die kürzer als 30ms sind, können nicht sinnvoll untersucht werden, da bei dem geringen Strom von nur wenigen pA die Bandbreite des Vorverstärkers die zeitliche Auflösung limitiert. Die Lebensdauer \bar{t} ist sehr stark spannungsabhängig. Durch Erhöhung der Spannung auf 600mV bis 800mV reduziert sich \bar{t} fast um drei Größenordnungen. Der Kehrwert der Lebensdauer $1/\bar{t}$, der im folgenden auch als Rate bezeichnet wird, hängt exponentiell von der angelegten Probenspannung ab $1/\bar{t} \sim e^{\beta|U|}$. Innerhalb des untersuchten Spannungsbereiches tritt keine Sättigung der Rate $1/\bar{t}$ bei einer etwaigen Schwellenspannung auf. Der Exponent der exponentiellen Abhängigkeit beträgt $\beta = (34 \pm 5) \text{ V}^{-1}$.

Die Rate hängt nach einem Potenzgesetz $1/\bar{t} \sim I^\alpha$ vom Strom ab, wie das doppeltlogarithmische Diagramm zeigt. Der Exponent α variiert mit der Probenspannung bzw. dem Abstand im Bereich von 1.2 bis 1.8.

Aus der Rate $1/\bar{t}$ und dem Tunnelstrom I läßt sich die Quanten-Ausbeute errechnen, d. h. die Anzahl von Ereignissen pro tunnelndem Elektron. Diese Quantenausbeute $e/(\bar{t}I)$ variiert hier zwischen $3 \cdot 10^{-10}$ und $4 \cdot 10^{-7}$.



85Å × 70Å; 2.6pA; -387mV

Abbildung 7.14: Auch auf drei Lagen NaCl können einzelne Au-Adatome wie auf zwei Lagen manipuliert werden. Das Bild zeigt eine Insel einer dritten NaCl-Lage. Das obere Adatom im Bild wurde manipuliert und zeigt die charakteristische Vertiefung in seiner unmittelbaren Umgebung.

Abbildung 7.14 zeigt, daß die Manipulation ganz analog auch auf drei Lagen NaCl möglich ist. Wie auch bei zwei Lagen NaCl erscheinen die durch die Manipulation veränderten Adatome mit einer Vertiefung in ihrer direkten Umgebung. Die Adatome werden aber noch leichter als bei zwei Lagen von der Spitze aufgenommen, so daß mit noch geringeren Strömen getunnelt werden muß. Eine detaillierte Untersuchung der Strom- und Spannungsabhängigkeit der Manipulation wie für zwei Lagen NaCl ließ sich daher nicht aufnehmen.

7.5 Theoretisches Modell zur Manipulation

Zunächst gilt es herauszufinden, was die Zustände des Gold-Adatoms vor bzw. nach der Manipulation ausmacht. Angesichts der Tatsache, daß bisherige theoretische Arbeiten den Adsorptionsplatz nicht richtig voraussagen konnten, ist verständlich, daß ein einfaches Modell diese unterschiedlichen Adsorptionszustände nicht abschließend erklären kann. Ein detailliertes Verständnis der Bindungen wird voraussichtlich eine DFT-Studie (Density Functional Theory) schaffen können, an der gegenwärtig gearbeitet wird. Dennoch kann aufgrund der vorliegenden Untersuchungen ein Modell aufgestellt werden.

Aufgrund der stark unterschiedlichen Streueigenschaften der Adatome vor und nach der Manipulation wurde bereits festgestellt, daß während der Manipulation ein Ladungstransfer stattfinden muß. Dieser Ladungstransfer bedeutet eine Änderung der Bindung zwischen Gold und Chlor. Zwischen den beiden offensichtlich metastabilen Zuständen muß eine Energiebarriere vorhanden sein, da beide Zustände ohne weitere Präsenz der Spitze stabil sind. Daher kann der Ladungstransfer nicht die einzige durch die Manipulation hervorgerufene Veränderung sein. Die Tunnelbarriere zum Substrat für ein zusätzliches oder fehlendes Elektron bei der NaCl-Schichtdicke von 5.6Å wäre viel zu gering, als daß die metastabilen Zustände eine Lebensdauer von Stunden oder längeren Zeiträumen haben könnten. Die Manipulation muß also mit einer Verschiebung der Ionen verbunden sein, die den elektronischen Zustand stabilisiert. Da keine Adsorptionsplatzveränderung festgestellt werden konnte, muß diese Verschiebung primär senkrecht zur Oberfläche stattfinden, wobei die Ionen im NaCl-Film möglicherweise auch lateral leicht relaxieren.

Es wäre zunächst denkbar, daß die Manipulation nicht nur mit einem lokalen Ladungstransfer zwischen Chlor und Gold, sondern auch mit einer vollständigen Ionisation des Au-Adatoms verbunden ist. Dies sollte jedoch die lokale Austrittsarbeit am Ort des Ions stark ändern, was aber

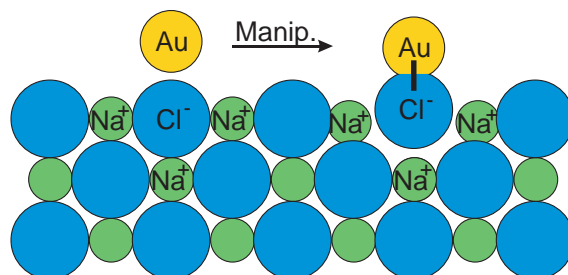


Abbildung 7.15: Schematisches Modell zur Manipulation einzelner Gold-Adatome. In diesem Modell ist das Gold-Adatom vor der Manipulation nur schwach gebunden. Durch die Manipulation wird eine stärkere Bindung zwischen Gold und dem darunterliegenden Chlor-Ion erzeugt, wodurch das Chlor seinerseits schwächer an die Natrium-Ionen gebunden ist.

im Experiment nicht beobachtet werden konnte. Weitere Tatsachen, wie z. B., daß zwischen manipulierten Goldatomen keine repulsive Wechselwirkung beobachtet werden konnte (siehe Abschnitt 7.9), sprechen ebenfalls gegen eine vollständige Ionisation. Die Manipulation ist also mit einer Ladungsumverteilung zwischen Chlor und Gold verbunden, der Cluster bestehend aus dem Gold-Atom und den benachbarten Ionenpaaren im NaCl-Film bleibt jedoch neutral. Darüber hinaus sollte der Zustand, für den die Elektronen nicht gestreut werden, derjenige sein, bei der die Ladungsverteilung der Goldatome und der NaCl-Schicht weitgehend unbeeinflusst ist. Damit entspricht der Zustand nach dem Aufdampfen einer schwachen Bindung (Physisorption) zwischen Gold und Chlor, während nach der Manipulation eine starke Bindung (Chemisorption) vorliegt. Dieser Sachverhalt ist schematisch in Abbildung 7.15 gezeigt.

Eine verstärkte Bindung zwischen Gold und Chlor sollte die Bindung zwischen Chlor und den umliegenden Natriumatomen schwächen. Tatsächlich kann durch einen weiteren Manipulationsschritt das manipulierte Goldatom so mit der Spitze aufgepickt werden, daß dabei eine Chlor-Fehlstelle entsteht (siehe Abschnitt 7.7). Diese Beobachtung ließe sich damit erklären, daß das jetzt stärker an das Gold gebundene Chloratom beim Aufpicken mit entfernt wird.

Auch über den eigentlichen Manipulationsprozeß lassen sich aufgrund der vorliegenden experimentellen Daten einige Aussagen treffen. Das Hauptproblem bei der Interpretation der beobachteten Abhängigkeiten ergibt sich daraus, daß Strom, Spannung und Abstand keine unabhängigen Parameter beim Tunnelvorgang sind und doch alle drei Größen einen Einfluß auf die Art der Anregung eines Adsorbates haben können. Es existieren eine Reihe von Arbeiten, bei denen Anregungen beim Tunnelprozeß untersucht wurden [ELR91, DWA92, WNA93, SWA+95, MAL96, GPL97, SRH97, SHTX98, SRH98b, HBMR00, TBGP00, DRTM01]. In allen diesen Arbeiten wurde die Anregung auf sogenanntes inelastisches Tunneln zurückgeführt, bei dem die tunnelnden Elektronen ihre Energie an ein Adsorbat abgeben. Die Energie wird dabei in vibronische Anregungen überführt, bis letztere ausreicht, um das Adsorbat zu desorbieren, zu dissoziieren oder eine andere Reaktion hervorzurufen.

In einigen Fällen konnte dabei einen Schwellenwert für die Tunnelspannung bestimmt werden, der der Energiebarriere für diesen Prozeß entspricht. Übersteigt die Spannung den Schwellenwert, so tritt eine Sättigung der Rate $1/\bar{t}$ ein [SWA+95, DRTM01]. Die Rate kann trotzdem noch leicht ansteigen, da der relative Anteil der Elektronen am Gesamtstrom, die die nötige Energie mitbringen, weiter mit der Spannung ansteigt. Dieser Anstieg ist aber moderat und nicht exponentiell. Überhaupt wurde in nur wenigen Experimenten die Spannungsabhängigkeit detaillierter untersucht [SWA+95, DRTM01, DWA92, SRH97]. In keinem dieser Fälle wurde ein derart steiler exponentieller Anstieg beobachtet. Einzig T.-C. Shen und Mitarbeiter [SWA+95] beobachteten knapp unterhalb der Schwellenspannung von 7V einen steilen Anstieg, der durch eine Exponentialfunktion gefittet

werden könnte. Oberhalb der Schwellenspannung wird die Abhängigkeit jedoch sehr flach. Die Quantenausbeute $e/(\bar{t}I)$ variiert in diesem Experiment zwischen $1 \cdot 10^{-11}$ weit unterhalb der Schwellenspannung und $3 \cdot 10^{-6}$ oberhalb der Schwellenspannung und liegt damit im gleichen Bereich, wie die hier gemessene.

Die Abhängigkeit des Stromes folgte bei den früheren Arbeiten stets einem Potenzgesetz $1/\bar{t} \sim I^\alpha$, wobei α der Anzahl der am Prozeß beteiligten Elektronen entspricht. Für bestimmte Spannungen können auch ein n -Elektronen-Prozess und ein $(n + 1)$ -Elektronen-Prozess konkurrieren, so daß α nicht für alle Spannungen einen exakt ganzzahligen Wert haben muß. Durch eine zusätzliche Feldabhängigkeit des Prozesses kann α ebenfalls von dem entsprechenden ganzzahligen Wert abweichen, da sich mit dem Strom auch der Tunnelabstand bzw. auch das Feld ändert.

Da hier zum ersten Mal das Adsorbat durch einen Isolatorfilm vom Substrat elektronisch entkoppelt ist, können andere Effekte auftreten, und die theoretischen Modelle früherer Arbeiten sind nicht a priori anwendbar. Es ist plausibel, daß das elektrische Feld im vorliegenden Fall eine ungleich größere Rolle spielt, da es wegen des Isolators die elektronischen Niveaus des Adsorbates gegenüber dem Fermi-niveau der Probe verschieben kann.

Aus diesem Grund wurde erwogen, ob die Adatome möglicherweise nicht durch einen inelastischen Tunnelprozeß manipuliert werden, sondern ob z. B. allein das Feld den Manipulationsprozeß bewirken könnte. Alle diese alternativen Erklärungsversuche waren jedoch nicht mit den experimentellen Beobachtungen zu vereinbaren. So muß davon ausgegangen werden, daß tatsächlich ein inelastischer Tunnelprozeß die Manipulation hervorruft, das Feld aber durchaus den Prozeß beeinflussen kann. Wie bereits erwähnt, kann eine Feldabhängigkeit auch die Abweichung der beobachteten Exponenten α von einem ganzzahligen Wert bewirken.

Ein inelastischer Tunnelprozeß ist auch damit zu vereinbaren, daß bei einer festen Spannung ein Adatom mehrfach seinen Zustand wechseln kann: So kann immer wieder die Energie eines Elektrons dazu führen, daß das Adatom die Energiebarriere zwischen beiden Zuständen überwindet. Dies erklärt auch zwanglos, daß das Adatom bei der Manipulation manchmal seine Position um einen ganzzahligen NaCl-Oberflächengittervektor verändert, da die zugeführte Energie nach Überwindung der Barriere noch kurze Zeit dem Adatom zur Verfügung steht und zu einem Diffusionsschritt führen kann.

Bisherige inelastische Tunnelprozesse wurden damit erklärt, daß ein Elektron kurzzeitig ein unbesetztes Niveau im Adsorbat besetzt (Ausbildung einer negativen Ionenresonanz), obwohl dieses über dem Fermi-niveau liegt. Wenngleich dieses sogenannte „electron attachment“ nur von kurzer Dauer (wenige Femtosekunden) ist, reicht es aus, um Schwingungen anzuregen. Diese Prozesse sind im Rahmen der elektronenstimulierten Desorption (ESD) im Detail untersucht worden und werden z. B. durch das Menzel-Gomer-Redhead (MGR) Modell anschaulich beschrieben. Dies würde auch den hier vorliegenden Fall sehr gut erklären: Wird das Goldatom kurzzeitig ionisiert, so reagieren die Ionen im NaCl-Film sehr stark auf diese zusätzliche Ladung. Der Zustand zerfällt, indem das zusätzliche Elektron ins Substrat tunnelt, bevor das Goldatom desorbieren kann. Die angeregte Schwingungsenergie reicht jedoch aus, um das Gold und das Chlor nahe genug aneinanderzubringen, so daß sie eine stärkere Bindung eingehen können. Unter der Berücksichtigung der vergleichsweise hohen Masse des Goldatoms (197amu) im Vergleich zum Chloratom (35amu) kann davon ausgegangen werden, daß sich überwiegend das Chloratom bewegt.

Auch die außergewöhnlich starke Spannungsabhängigkeit der Rate läßt sich mit diesem Modell zwanglos erklären: Die elektronischen Niveaus des Adatoms verschieben sich mit angelegter Spannung stark gegen die der Spitze und leicht gegen die des Substrates. Es ist sehr plausibel, daß die Wahrscheinlichkeit, daß es zu einem electron attachment kommt, sehr stark davon abhängt, wie das unbesetzte Niveau im Goldatom relativ zum Fermi-niveau der Spitze bzw. des Substrates liegt.

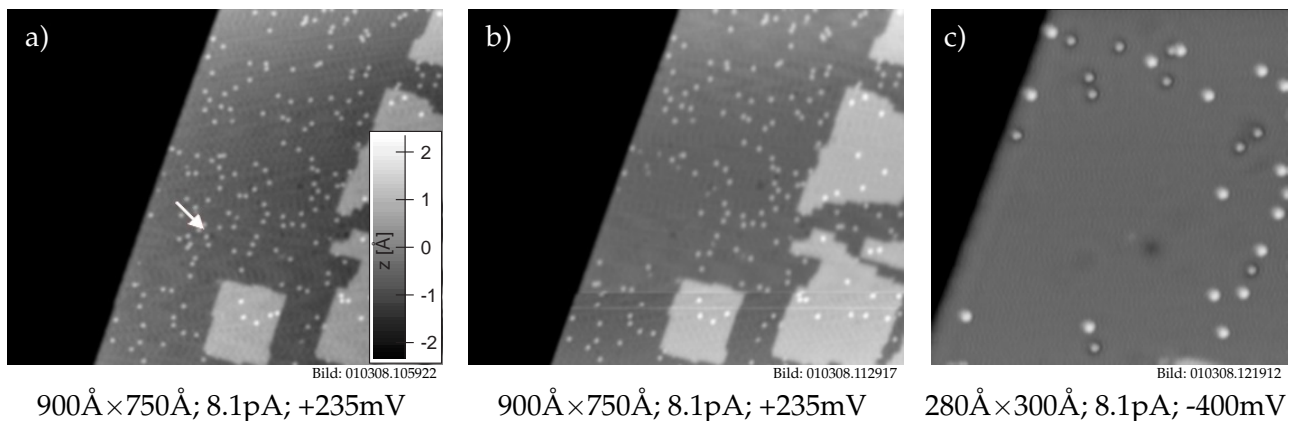


Abbildung 7.16: Durch Anlegen eines Spannungspulses von 10ms Dauer bei +3.5V und einem Tunnelstrom von 25pA wurden Au-Adatome desorbiert. Bild a) wurde vorher aufgezeichnet und der Pfeil zeigt den Ort, an dem sich die Spitze befand, als der Spannungspuls angelegt wurde. Die Bilder b) und c) wurden danach aufgezeichnet und zeigen, daß die Gold-Adatome in der direkten Umgebung der Spitze desorbiert und in der weiteren Umgebung analog zu den in Abschnitt 7.4 beschriebenen Experimenten in ihren Zustand verändert wurden.

Trotzdem muß es nicht zu einer Sättigung der Rate kommen, da das unbesetzte Niveau bei den verwendeten Spannungen noch immer über dem Fermi-niveau auf beiden Seiten der Barriere liegt.

7.6 Desorption von Gold-Adatomen

Durch Tunneln bei einer positiven Spannung größer als 2V können einzelne Metallatome von der NaCl-Oberfläche desorbiert werden. Abbildung 7.16 zeigt dies für einzelne Gold-Adatome. In diesem Fall dauerte der Spannungspuls 10ms bei einer angelegten Spannung von 3.5V bei 25pA. In einem Umkreis von ca. 200Å Durchmesser sind nach dem Spannungspuls die Adatome desorbiert. Etwas weiter von der Spitze entfernt, wurden die Adatome nicht desorbiert, sondern analog wie bei der Manipulation, die in Abschnitt 7.4 beschrieben wurde, in ihrem Zustand verändert.

Durch Messungen an Kupferatomen, die hier nicht im Detail diskutiert werden, kann gezeigt werden, daß sich ab einer positiven Spannung von ca. 2.5V Elektronen in der NaCl-Schicht ausbreiten können (siehe Abschnitt 7.9). Dies könnte bei diesen Desorptionsexperimenten ebenfalls entscheidend sein. Die Elektronen könnten, wenn sie auf der Oberfläche auf ein Adatom treffen, dieses negativ ionisieren und damit desorbieren, da es von dem darunterliegenden Chlor-Ion abgestoßen wird. Um dies sicher als Desorptionsmechanismus identifizieren zu können, sind aber weitere Messungen und theoretische Untersuchungen notwendig.

7.7 Gezielte Erzeugung einzelner Cl-Fehlstellen

Durch Aufnahmen einzelner Metallatome mit der Spitze bei negativer Spannung ab ca. -500mV ist es möglich, gezielt Fehlstellen zu erzeugen. Abbildung 7.17 zeigt die einzelnen Schritte einer solchen Fehlstellenerzeugung: In Bild a) erkennt man drei einzelne Gold-Adatome. Das Adatom links oben im Bild, das mit der Spitze aufgenommen werden soll, wurde zunächst, wie in Abschnitt 7.4 beschrieben, manipuliert. Bild b), das nach dieser Manipulation aufgezeichnet wurde, zeigt die typische Vertiefung direkt um das Adatom. Dann wurde auf die folgende Art und Weise manipuliert: Es wurde ein einzelner Scan entlang der weißen Linie in Bild b) mit -1300mV bei einem

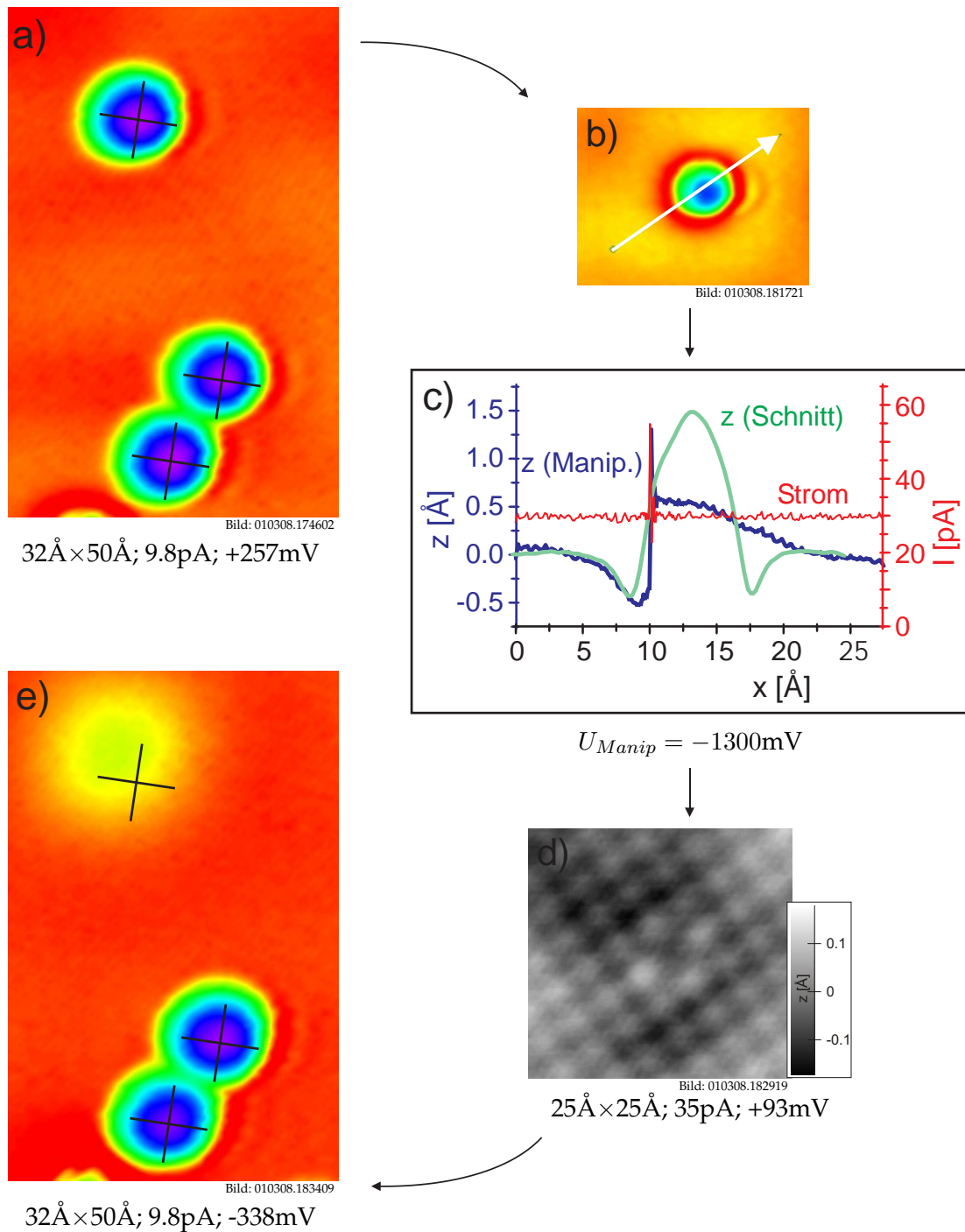


Abbildung 7.17: Wenn einzelne Au-Adatome bei hoher negativer Spannung mit der Spitze aufgenommen werden, so kann dabei eine Cl-Fehlstelle entstehen. Die Bilder a bis e zeigen die unterschiedlichen Schritte dieser Manipulation und sind in Abschnitt 7.7 näher erläutert.

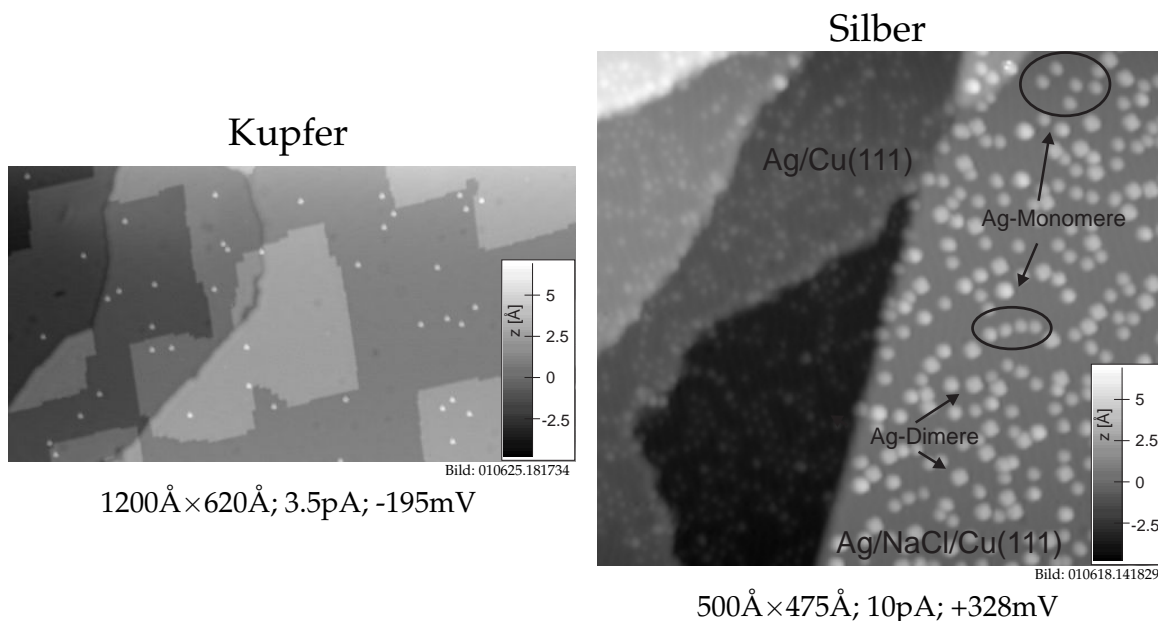


Abbildung 7.18: Links: einzelne Cu-Adatome auf Bereichen mit zwei und drei Lagen NaCl. Rechts: Einzelne Ag-Adatome auf 2 Lagen NaCl/Cu(111). Links im rechten Bild ist ein Cu(111)-Bereich, der nicht mit NaCl bedeckt ist. Ag-Monomere und -Dimere werden ebenfalls als Erhöhungen abgebildet.

konstanten Strom von 30 pA durchgeführt. Das dabei aufgezeichnete Strom- und z-Signal ist im Graphen c gezeigt. Zur besseren Orientierung ist auch ein Schnitt durch Bild b eingezeichnet, der das Adatom vor dieser Manipulation zeigt. Man erkennt, daß bei $x \simeq 10 \text{ \AA}$, kurz bevor die Spitze den Rand des Adatoms erreicht, ein plötzlicher Strompuls auftritt, der durch ein schnelles Zurückziehen der Spitze ausgegletet wird. Bild d wurde nach der Manipulation aufgezeichnet und zeigt das charakteristische Erscheinungsbild einer Cl-Fehlstelle, wie sie in unserer früheren Arbeit am System NaCl/Cu(311) [Rep99, RFMR01] erzeugt werden konnte. Bild e zeigt den gleichen Ausschnitt wie Bild a nach der Manipulation. Durch die anderen Adatome, die hier als Marker dienen, erkennt man, daß die Cl-Fehlstelle um einen ganzzahligen Oberflächengittervektor gegenüber dem ursprünglichen Adsorptionsplatz des Au-Adatoms verschoben ist. Dabei zeigen die Kreuze die unpolaren $\langle 001 \rangle$ -Richtungen der NaCl-Schicht an. Dies bestätigt, daß Au-Adatome auf den Cl-Ionen adsorbiert sind, wie es auch bei der Adsorptionsplatzbestimmung aus Abschnitt 7.2 festgestellt wurde.

7.8 Messungen an einzelnen Ag- und Cu-Adatomen

In diesem Abschnitt wird eine Übersicht über Messungen an einzelnen Ag- und Cu-Adatomen gegeben. Da für Gold-Adatome die einzelnen Ergebnisse bereits diskutiert wurden, werden hier die ergänzenden Messungen nur vergleichend präsentiert, ohne sie im Detail zu erklären.

Silber- und Kupfer-Adatome werden sehr ähnlich wie Gold-Adatome als Erhebungen abgebildet, wie Abbildung 7.18 zeigt. Ag- und Cu-Adatome sind untereinander im STM nicht zu unterscheiden, erscheinen aber mit einer Höhe von 2.8 \AA und einem Durchmesser (Halbwertsbreite) von $(8.5 \pm 0.5) \text{ \AA}$ höher und breiter als Au-Adatome. Wie die Au-Adatome streuen auch die Cu- und Ag-Adatome nicht die Grenzflächenelektronen. Der Adsorptionsplatz der Cu- und Ag-Monomere ist wie bei Gold oberhalb der Cl-Ionen (siehe Manipulation in diesem Abschnitt).

Abbildung 7.19 zeigt Monomere und Dimere auf zwei Lagen NaCl. Wie bei Gold erscheinen die Dimere deutlich breiter als die Monomere. Bei Kupfer werden jedoch die Dimere im Verhältnis

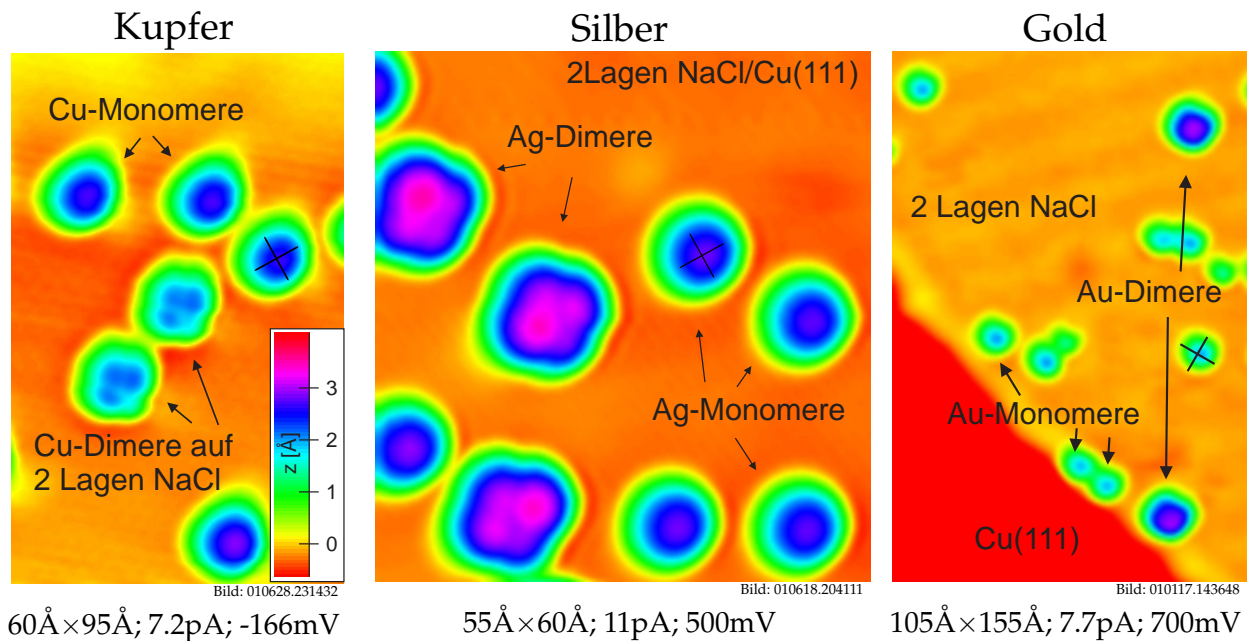


Abbildung 7.19: Monomere und Dimere auf zwei Lagen NaCl/Cu(111). Die Kreuze auf je einem der Monomere zeigen jeweils die unpolaren $\langle 001 \rangle$ -Richtungen des NaCl an, die durch Stufenkanten außerhalb der Bilder bestimmt wurden. Die Cu- und Ag-Dimere erscheinen strukturiert. Die Asymmetrie der Dimere wird nicht durch die Spitze verursacht.

zu den Monomeren weniger hoch abgebildet. Wieder erscheinen die Dimere nicht rund, sondern leicht quadratisch, wobei die Diagonalen des Quadrates bei den Cu- und Ag-Dimeren parallel zu den unpolaren $\langle 001 \rangle$ -Richtungen des NaCl liegen, während sie für die Au-Dimere parallel zu den polaren $\langle 011 \rangle$ -Richtungen liegen. Bei den Cu- und Ag-Dimeren erkennt man auch innerhalb der Erhebung eine Struktur, die nicht vierfach rotationssymmetrisch ist. An den Ag-Dimeren des hier gezeigten STM-Bildes zeigt sich diese Struktur in vier kleinen Erhebungen auf dem Dimer, und die Asymmetrie besteht darin, daß eine dieser Erhebungen etwas höher erscheint. Man erkennt, daß die Orientierung der vier Erhebungen bezüglich des NaCl-Oberflächengitters im Vergleich zu den Au-Dimeren (vgl. Abbildung 7.3) um 45° gedreht ist.

Für Kupfer und Silber gelang die Platzbestimmung der Dimere relativ zu den Monomeren, die in Abbildung 7.20 gezeigt ist. Die Dimere haben ihr Zentrum wie die Monomere über einem Cl-Ion. Beim Heizen der Probe verhalten sich Cu-Adatome ganz anders als einzelne Goldatome. Bei ca. 66K fangen die Cu-Adatome auf drei Lagen NaCl an zu diffundieren. Auf zwei Lagen NaCl werden sie bei dieser Temperatur plötzlich nur noch als sehr kleine Erhebungen abgebildet, die in diesem Temperaturbereich nicht diffundieren. Durch Abkühlen des STM kann dieser Prozeß nicht rückgängig gemacht werden. Abbildung 7.21 zeigt einzelne Cu-Adatome nach dem Heizen und wieder Abkühlen der Probe. Alle Adatome auf zwei Lagen NaCl sind in einen anderen Zustand übergegangen.

Unterstellt man, daß Kupfer auf NaCl(100) eine ähnliche attempt frequency ν_0 wie Gold habe, so ergibt sich eine Barrierenhöhe von

$$E_D = (160 \pm 30) \text{ meV} \quad \text{für Cu/NaCl(100)}. \quad (7.3)$$

Da die Veränderung der Cu-Adatome bei der gleichen Temperatur erfolgte, bei der auch die Diffusion der Adatome auf drei Lagen NaCl einsetzte, kann man vermuten, daß zwischen diesen beiden Prozessen ein direkter Zusammenhang existiert. Es wäre daher plausibel, daß die Cu-Adatome thermisch aktiviert einen anderen Adsorptionsplatz einnehmen müssen, von dem aus, vielleicht

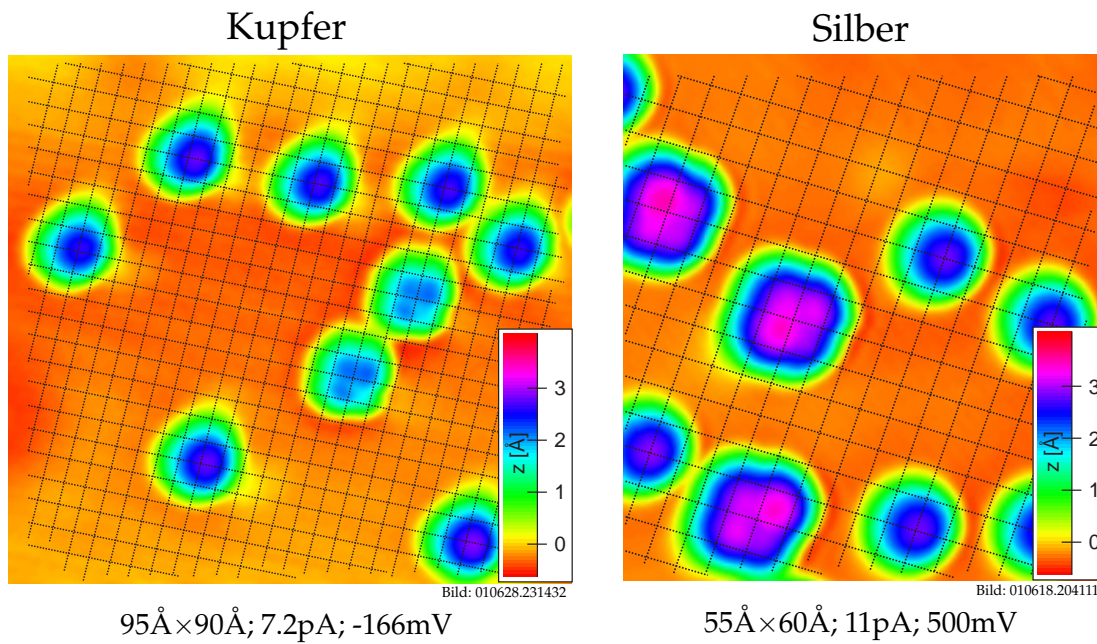


Abbildung 7.20: Die Zentren der Dimere sind auf den Cl-Ionen. Zur Platzbestimmung wird ein Gitter, das dem NaCl-Oberflächengitter entspricht, in ein STM-Bild gelegt. An den unpolaren Kanten der NaCl-Inseln kann man hierzu die Orientierung des NaCl ablesen. Dabei ist das Zentrum der Dimere auf dem gleichen Adsorptionsplatz wie die Monomere, also oberhalb der Cl-Ionen.

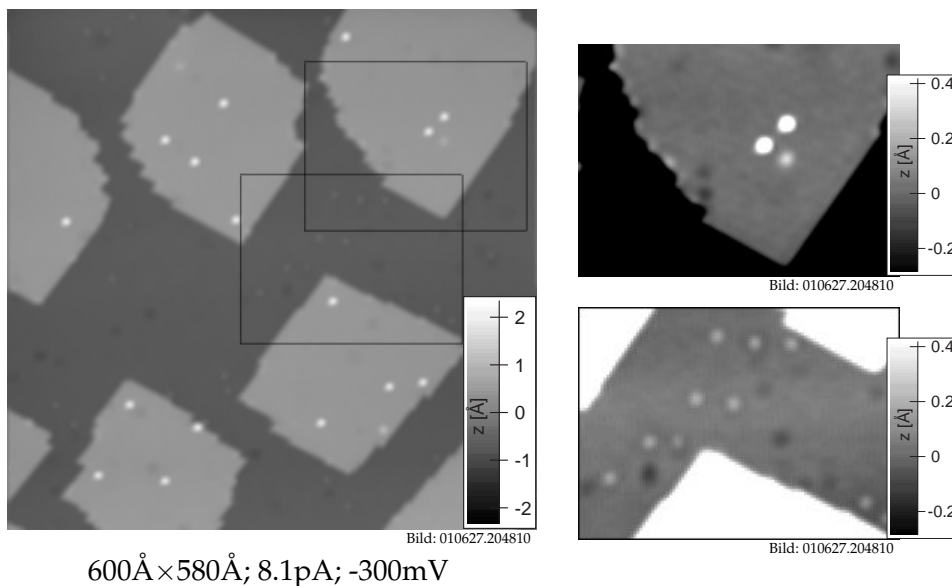


Abbildung 7.21: Einzelne Cu-Adatome auf zwei und drei Lagen NaCl, nachdem die Probe auf ca. 66K geheizt und dann wieder auf 48K abgekühlt wurde. Die Bilder rechts zeigen die im linken Bild markierten Ausschnitte bei höherem Kontrast. Die Cu-Adatome auf zwei Lagen NaCl haben alle ihr Erscheinungsbild stark verändert. Auf drei Lagen NaCl erscheinen die Adatome bis auf wenige Ausnahmen unverändert.

über eine kleinere Energiebarriere, sie in den anderen Zustand übergehen können. Dieser Zustand muß energetisch günstiger sein als der Ausgangszustand, da der Prozeß irreversibel ist.

Für Silber wurden keine detaillierten Diffusionsexperimente durchgeführt, es wurde jedoch die Depositionstemperatur variiert. Da schon bei einer Depositionstemperatur von 20K die Silber-Adatome an eine NaCl-Stufenkante diffundiert sind, müssen diese eine wesentlich kleinere Diffusionsbarriere besitzen als Cu und Au.

Auch einzelne Kupfer-Adatome lassen sich manipulieren. Erhöht man die Tunnelspannung während des Scannens auf Cu/NaCl/Cu(111), so kann man ab einem Betrag von ca. 350mV für negative Probenspannungen beobachten, daß die Cu-Adatome manipuliert werden, wie man in Abbildung 7.22 an einer Serie von STM-Bildern mit steigender Tunnelspannung erkennen kann. Wird die Tunnelspannung wieder verringert und ein weiteres Bild aufgezeichnet, so sieht man, daß diese Veränderung irreversibel ist. Abbildung 7.23 zeigt bei erhöhtem Kontrast außerdem, daß die Cu-Adatome durchaus noch vorhanden sind, aber anders abgebildet werden.

Wie bei Gold kann man diesen Effekt zur gezielten Manipulation einzelner Cu-Adatome einsetzen: Man positioniert die Tunnelspitze bei einer Tunnelspannung unterhalb 350mV über einem bestimmten Adatom und erhöht dann für kurze Zeit die Tunnelspannung über diesen Wert. Die Kupfer-Adatome können auch bei positiver Probenspannung in diesen Zustand übergehen. Für diesen Fall liegt die erforderliche Spannung bei ähnlichem Strom etwa doppelt so hoch.

Eine solche gezielte atomare Manipulation zeigt Abbildung 7.24. Ein in etwa 12Å Entfernung befindliches zweites Adatom wurde durch die Manipulation nicht beeinflusst. In dem Moment, in dem das Adatom in den neuen Zustand übergeht, tritt eine plötzliche Verringerung des Stroms um einen Faktor von über 50 auf, so daß sich dieser Zeitpunkt im Experiment bestimmen läßt.

Wie bei der Manipulation von Gold, ist der Manipulationsprozeß zeitlich unkorreliert mit einer festen Übergangswahrscheinlichkeit für gegebene Parameter. Werden sehr viele Adatome nacheinander manipuliert, so kann man auch hier für einen festen Parametersatz die Lebensdauer \bar{t} bestimmen, nach der die Adatome im Mittel ihren Zustand ändern. Da die Manipulation nicht wie bei Gold kontrolliert reversibel ist, muß für jede Manipulation ein anderes Kupfer-Adatom verwendet werden. Daher wurde die Untersuchung der Strom- und Spannungsabhängigkeit der Rate darauf beschränkt, herauszufinden, ob eine ähnliche Abhängigkeit wie bei Gold vorliegt. Diese Abhängigkeit ist in Abbildung 7.25 gezeigt.

Die Lebensdauer \bar{t} ist auch hier sehr stark spannungsabhängig. Durch Erhöhung der Spannung von -300mV bis -370mV reduziert sich \bar{t} fast um zwei Größenordnungen. Innerhalb dieses Bereiches ist die Abhängigkeit der Zeit \bar{t} vom Betrag der Spannung näherungsweise exponentiell $\bar{t} \sim e^{-\beta|U|}$. Innerhalb des vermessenen Bereiches konnte ebenfalls *keine* Sättigung der Rate gemessen werden. Für die Stromabhängigkeit wurden nur drei Punkte vermessen, so daß sich diese Messung nicht eignet, um zu zeigen, daß \bar{t} einem Potenzgesetz folgt. Setzt man voraus, daß auch hier ein solches Potenzgesetz vorliegt, so ergibt sich bei der doppeltlogarithmischen Auftragung ein Exponent von $\alpha = 1.7 \pm 0.5$.

Man erhält also analoge Abhängigkeiten zu den Messungen an Gold. Es ist daher auch plausibel, einen ähnlichen Manipulationsmechanismus anzunehmen (siehe Abschnitt 7.5).

Auf einem solchen manipulierten Cu-Adatom ist es möglich, atomare Auflösung zu erhalten, wie Abbildung 7.26 zeigt. Man erkennt deutlich, daß das Zentrum dieser neuen Struktur auf einem Brückenplatz der NaCl-Oberflächeneinheit zelle liegt. Anders als bei Gold wechselt also Kupfer seinen Adsorptionsplatz durch die Manipulation. Man erkennt in Richtung der beiden benachbarten Cl-Ionen eine Erhöhung, während in Richtung der Na-Ionen eine Vertiefung zu sehen ist. In jeder Einheitszelle muß es zwei mögliche Adsorptionsplätze geben, wobei die benachbarten Cl-Atome für die beiden Plätze in die beiden unterschiedlichen polaren Richtungen [001] und [010]

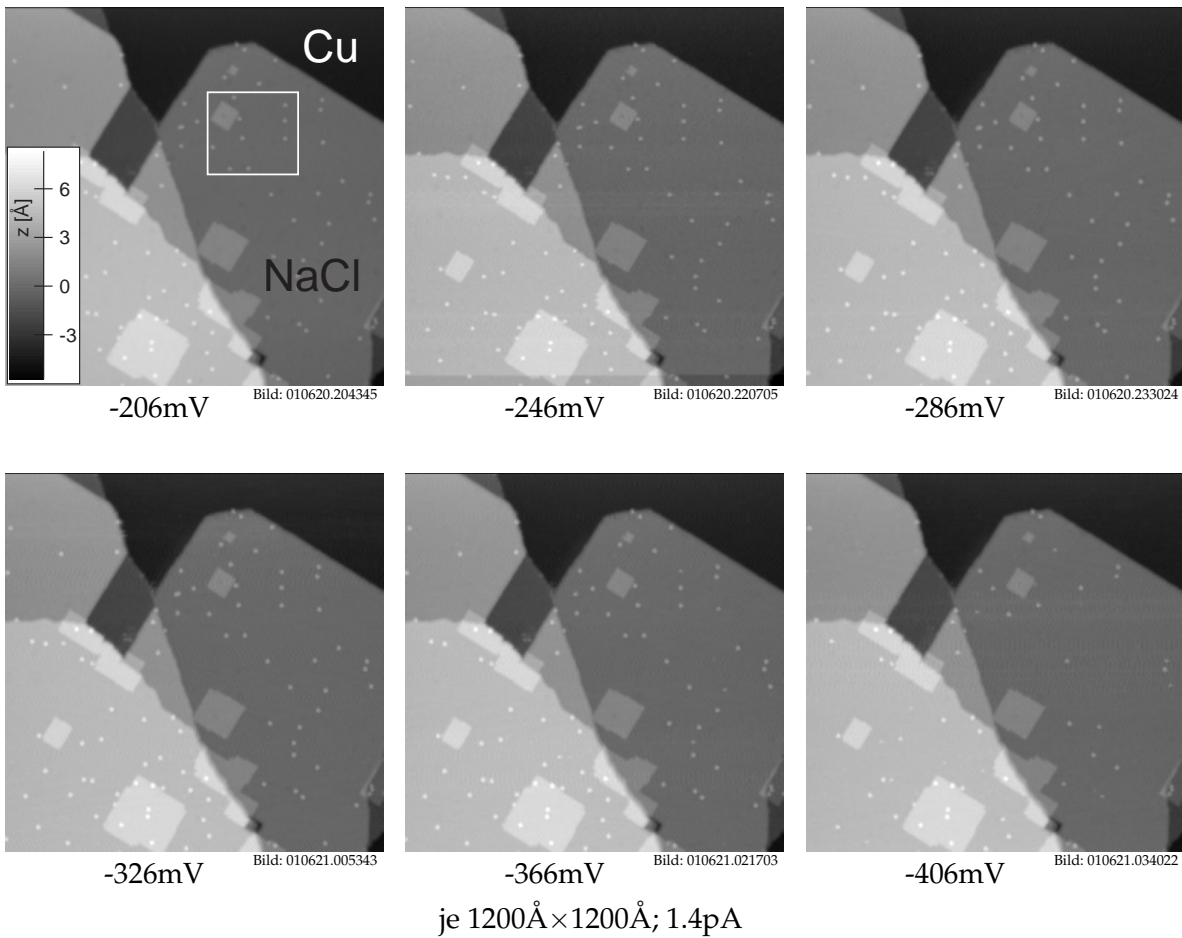


Abbildung 7.22: Für eine Spannung, die vom Betrag 350mV übersteigt, kann man beobachten, daß Adatome manipuliert werden. Im vorletzten Bild kann man bereits erkennen, daß einige Adatome nur zur Hälfte abgebildet werden, daß sie also, während sich die Tunnelspitze gerade über ihnen befand, scheinbar verschwanden.

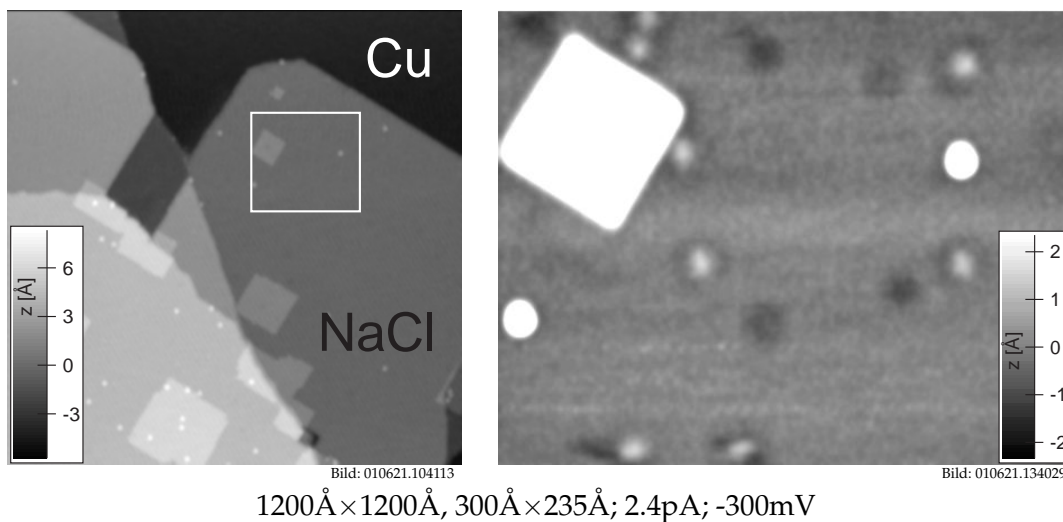


Abbildung 7.23: Diese Bilder wurden aufgezeichnet, nachdem die STM-Bilder in Abbildung 7.22 gemessen wurden. Das Bild links zeigt, daß die Adsorbate, die während des Scannens bei einer negativen Tunnelspannung ab -350mV manipuliert wurden, auch dann nicht wieder wie vorher abgebildet werden, wenn man die Tunnelspannung wieder reduziert. Bei dem detaillierteren Bild rechts mit erhöhter Graustufendarstellung erkennt man, daß die Adsorbate keineswegs verschwunden sind, sondern daß sie offensichtlich nur anders abgebildet werden. Im Bild links und in Abbildung 7.22 ist der Ausschnitt markiert, in dem das rechte Bild aufgezeichnet wurde.

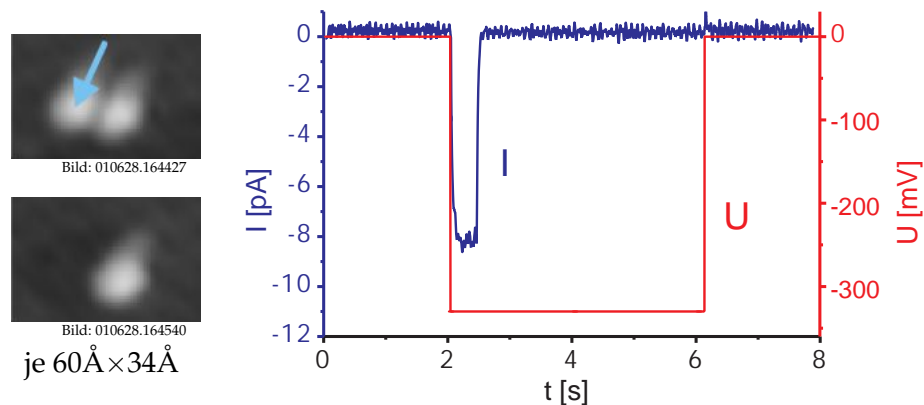


Abbildung 7.24: Gezielte atomare Manipulation eines Cu-Adatoms. Obwohl der Abstand zum benachbarten Adatom bei der Manipulation nur ca. 12\AA betrug, wurde dieses nicht beeinflusst (links). Die Aufzeichnung des Stromsignals während der Manipulation ermöglicht es, den Zeitpunkt zu bestimmen, zu dem das Adatom in den veränderten Zustand gewechselt ist. In diesem Fall wurde nach 2.05 Sekunden eine Spannung von -330mV an die Probe angelegt, und nach weiteren 0.42 Sekunden wechselte das Adatom in den neuen Zustand, was man am plötzlichen Abfall des Stromes erkennt. Nach weiteren 3.70 Sekunden wurde die Spannung wieder reduziert. Die Vorlaufzeit von 2.05 Sekunden vor dem Einschalten der Spannung wurde verwendet, damit die gewünschte Spitzenposition mit möglichst geringer verbleibender Drift erreicht werden kann.

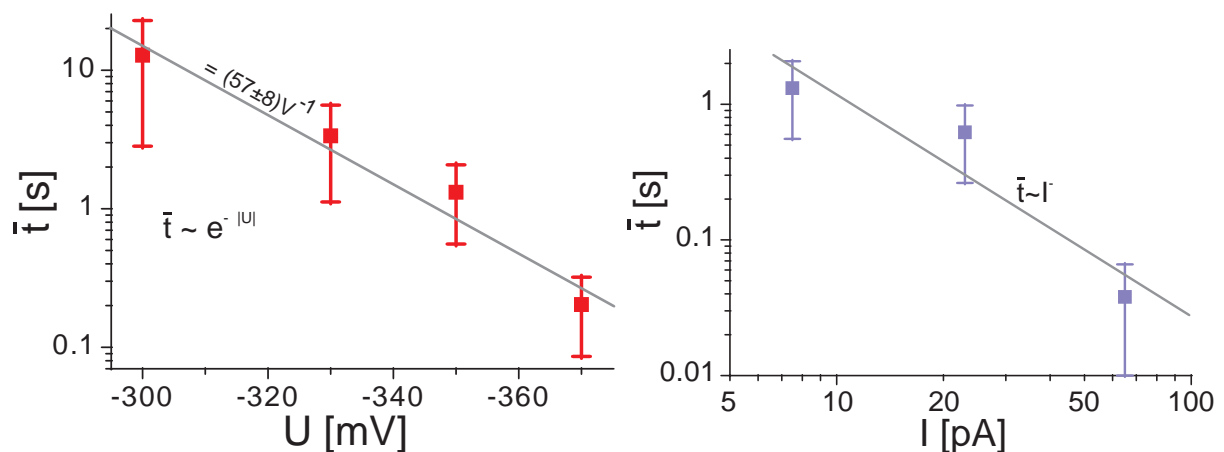


Abbildung 7.25: Mittlere Zeit \bar{t} , nach der ein Cu-Adatom bei der Manipulation seinen Zustand ändert, in Abhängigkeit der Tunnelspannung U (links) und des Tunnelstromes I (rechts). Bei der Variation der Tunnelspannung (links) wurde der Abstand zwischen Spitze und Probe konstant gehalten, so daß der Strom etwa 7.5pA betrug. Bei der Variation des Tunnelstromes wurde die Probenspannung konstant auf -350mV eingestellt.

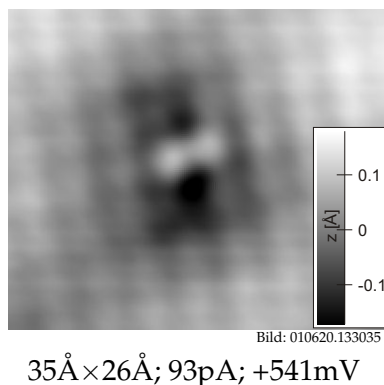


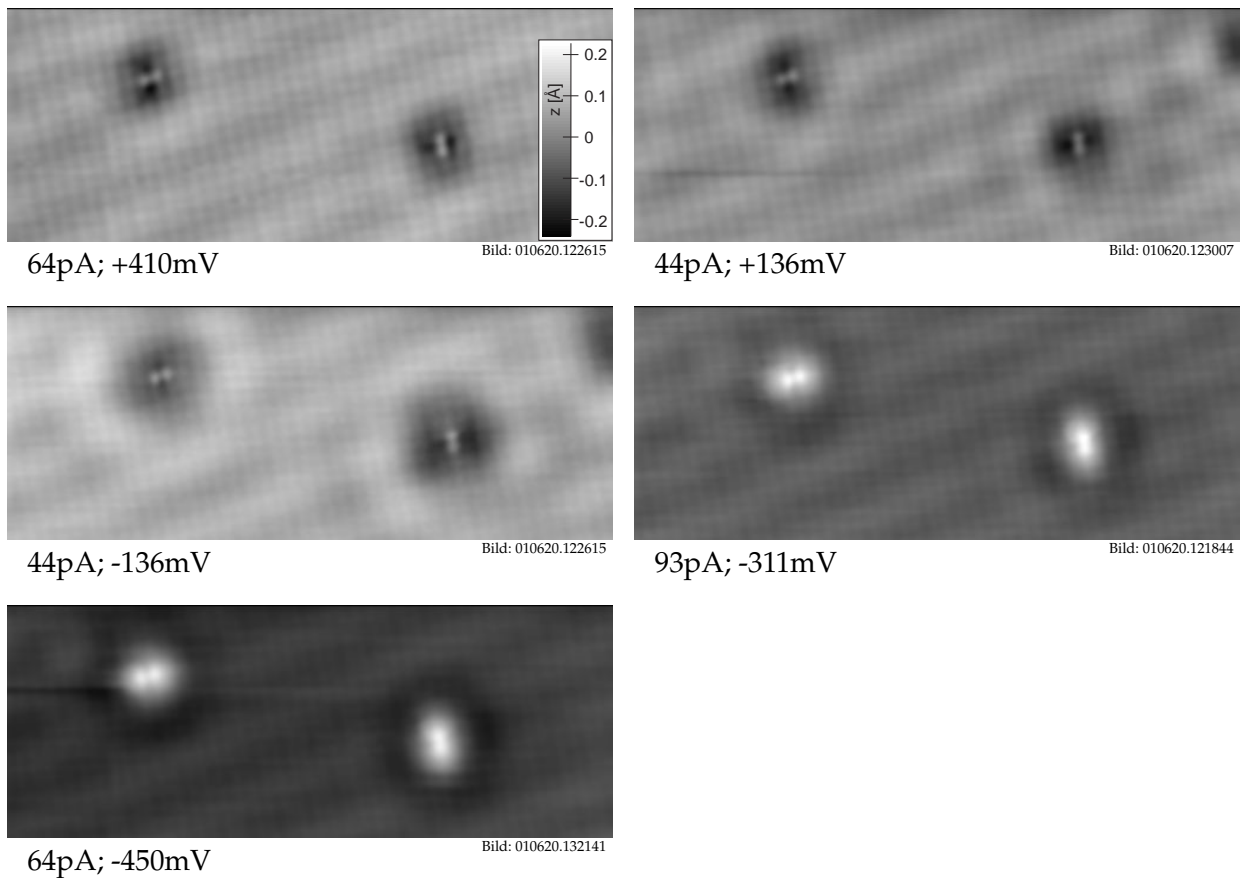
Abbildung 7.26: Auf den veränderten Cu-Adatomen kann atomare Auflösung erzielt werden. Das Zentrum eines solchen Adatoms liegt in der Brückenposition, und die zwei benachbarten Cl-Ionen erscheinen höher als die Umgebung.

liegen. Diese um 90° zueinander gedrehten Erscheinungsbilder kann man bereits in Abbildung 7.23 erahnen.

In Abbildung 7.27 wird dies bei atomarer Auflösung noch viel deutlicher. Darüber hinaus sieht man in dieser Abbildung, daß die Elektronen in den Grenzflächenzuständen stark an den Cu-Adatomen gestreut werden. Für negative Probenspannung ab etwa -250mV zeigt sich eine zusätzliche Erhebung an den Adatomen. Dies ist in starker Analogie zu den Abbildungen der Cl-Fehlstellen, bei denen diese Besonderheit in Abschnitt 6.7 diskutiert wurde. So kann man auch hier vermuten, daß sich an den Adatomen in ihrer veränderten Form ein gebundener Zustand bildet. Um dies genauer zu untersuchen, eignet sich auch hier dI/dV -Spektroskopie. Ein entsprechendes, über einem solchen Adatom aufgenommenes Spektrum zeigt Abbildung 7.28. Das Spektrum hat ein ausgeprägtes Maximum bei -285mV , ganz ähnlich wie die Spektren, die an einer Cl-Fehlstelle aufgezeichnet wurden. Es scheint sich also auch hier ein gebundener Zustand an dem Adatom zu bilden. Dazu muß das Potential für die Elektronen an den Adatomen durch eine Ladungsumverteilung attraktiver werden.

Daß diese spezielle spektroskopische Eigenschaft eines starken Maximums bei $E \simeq -250\text{meV}$ nicht nur bei Cl-Fehlstellen, sondern auch hier auftritt, stützt außerdem das Erklärungsmodell, in dem davon ausgegangen wird, daß diese dI/dV -Resonanz nicht direkt durch die elektronischen Eigenschaften einer Cl-Fehlstelle selber, sondern indirekt durch die Auswirkung einer positiven Ladung hervorgerufen wird.

Die manipulierten Cu-Adatome, deren Adsorptionsplatz bekannt ist, können nun als Marker dienen, um den Adsorptionsplatz der nicht manipulierten Cu-Adatome zu bestimmen. Abbildung 7.29 zeigt drei Adatome, die nacheinander in der beschriebenen Art und Weise manipuliert wurden. Es zeigt sich, daß sich der Adsorptionsplatz der Adatome durch die Manipulation in einer Weise ändert, daß die Cu-Adatome vor der Manipulation auf den Cl-Ionen adsorbiert sein müssen. Die Aktivierungsbarriere und die Irreversibilität des Manipulationsprozesses kann man in diesem Fall damit erklären, daß die Manipulation der Adsorbate mit einer Änderung des Adsorptionsplatzes verbunden ist. Silber-Adatome verhalten sich bezüglich der Manipulation auf zwei Lagen NaCl wie Kupfer-Adatome auch: Für negative Probenspannungen ab ca. -350mV wechseln sie ihren Adsorptionsplatz, wobei sie danach ein längliches Erscheinungsbild haben. Das Aussehen der Adatome gleicht sowohl vor als auch nach der Manipulation dem der Kupfer-Adatome, und bei atomarer Auflösung erkennt man, daß die Silber-Adatome während der Manipulation von einem Adsorptionsplatz oberhalb eine Cl-Ions auf einen Brückenplatz wechseln (siehe Abbildung 7.30). Es existiert ebenfalls ein gebundener Zustand an den manipulierten Silber-Adatomen.



je $150\text{\AA} \times 60\text{\AA}$

Abbildung 7.27: Bilderserie zweier Cu-Adatome, die durch Manipulation in einen veränderten Zustand versetzt wurden. Die Bilder, die bei unterschiedlichen Spannungen und Strömen aufgezeichnet wurden, zeigen, daß es zwei um 90° zueinander gedrehte Adsorptionsgeometrien gibt und daß die Elektronen in den Grenzflächenzuständen an den Cu-Adatomen stark gestreut werden. Außerdem zeigt sich für negative Probenspannungen ab etwa -250mV eine zusätzliche breite Erhebung am Ort der Adatome.

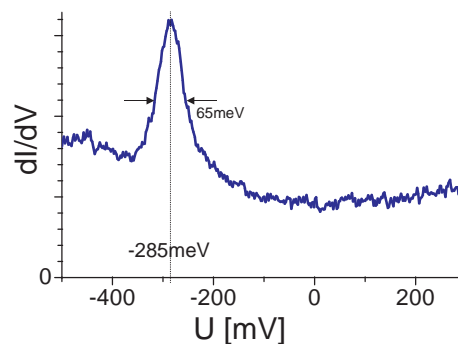
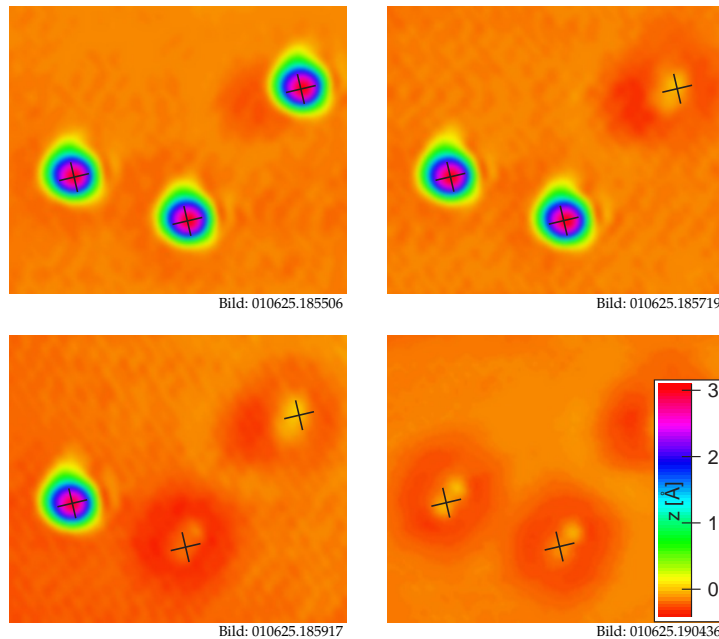
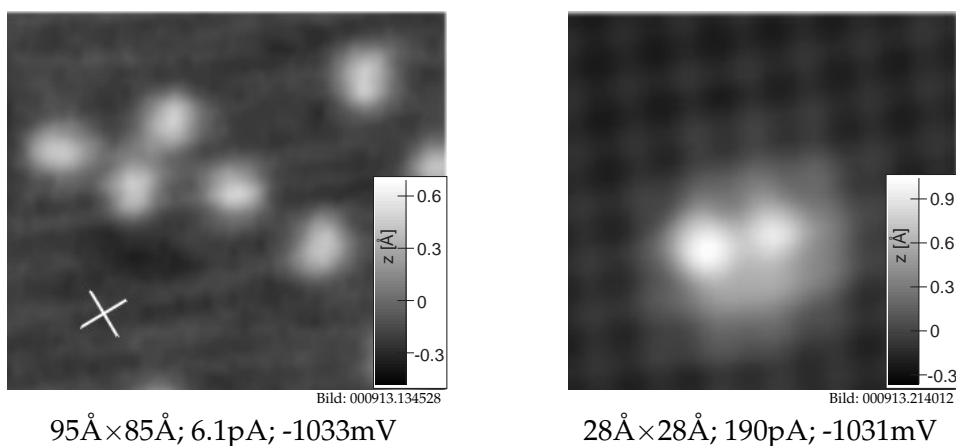


Abbildung 7.28: dI/dV -Spektrum über einem manipulierten Cu-Adatom. Es zeigt ein stark betontes Maximum bei -285meV , sehr ähnlich wie bei einer Cl-Fehlstelle (siehe Abschnitt 6.7).



je $90\text{\AA} \times 80\text{\AA}$; 3.1pA (letztes Bild 28pA); -255mV

Abbildung 7.29: Die drei Cu-Adatome auf zwei Lagen NaCl wurden nacheinander von Bild zu Bild in den veränderten Zustand versetzt. Die drei Kreuze markieren dabei die ursprüngliche Position der Adsorbate und geben außerdem die unpolaren $\langle 001 \rangle$ -Richtungen des NaCl an. Nach der Manipulation sind die Adsorbate um einen halben Cl-Cl Abstand in eine der polaren $\langle 011 \rangle$ -Richtungen verschoben. Zusammen mit der jeweiligen Form der manipulierten Adsorbate zeigt dies, daß die Adsorbate vor der Manipulation auf einem Cl-Ion adsorbiert gewesen sein mußten.



$95\text{\AA} \times 85\text{\AA}$; 6.1pA ; -1033mV

$28\text{\AA} \times 28\text{\AA}$; 190pA ; -1031mV

Abbildung 7.30: Silber verhält sich bezüglich der Manipulation auf zwei Lagen NaCl ganz analog zu Kupfer. Das Bild links zeigt die Asymmetrie der manipulierten Silber-Adatome, wobei das Kreuz die unpolare Richtungen anzeigt. Rechts ist ein solches Adatom auf einer anderen NaCl-Rotationsdomäne in atomarer Auflösung gezeigt.

7.9 Weiterführende Messungen

Es sind einige weitere Messungen zu diesen Metall/Isolator-Systemen durchgeführt worden, deren detaillierte Beschreibung den Rahmen dieses Kapitels sprengen würde. Es sollen jedoch einige von ihnen nicht unerwähnt bleiben, da sie einen Ausblick auf weiterführende Messungen geben:

- Auf drei Lagen NaCl können Kupfer-Adatome auch so manipuliert werden, daß sie auf einem Na-Ion adsorbiert sind. Dabei verändern sie ebenfalls ihr Erscheinungsbild.
- Alle einzelnen Kupfer-Adatome in einem Umkreis bis zu ca. 500Å um die Spitze können durch Anlegen einer hohen positiven Probenspannung von ca. 2.5V manipuliert werden. Besondere Beachtung verdient dabei die Tatsache, daß ausgeschlossen werden konnte, daß das elektrische Feld der Spitze diese Veränderung hervorgerufen hat. Vielmehr scheint es, daß ein indirekter Strom für diese Manipulation verantwortlich ist. So müssen Elektronen direkt unterhalb der Spitze in die NaCl-Schicht getunnelt sein und sich dort zu den Adsorbaten ausgebreitet haben, um diese dann in einen veränderten Zustand zu versetzen. Aufgrund der hohen Schwellenspannung von +2.5V kann man vermuten, daß sich ein solcher Strom im Bildladungspotential auf dem NaCl ausbreiten kann.
- Es wurden auch einzelne Gold-Adatome auf einer ein- und zweilagigen NaCl(100)-Schicht auf Cu(311) untersucht. Im Unterschied zum hier untersuchten NaCl/Cu(111) ist die NaCl-Schicht bei NaCl/Cu(311) in eine Richtung um über 6% gedehnt [Rep99, RFMR01]. Dies hat einen erheblichen Einfluß auf die Adsorption einzelner Goldatome: Für NaCl/Cu(311) wurden die Gold-Adatome von vornherein so abgebildet, wie die manipulierten Adatome auf NaCl/Cu(111). Weitere experimentelle Ergebnisse lassen darauf schließen, daß die Gold Adatome auf NaCl/Cu(311) tatsächlich nach dem Aufdampfen bereits in einem analogen Zustand sind, wie die auf NaCl/Cu(111) manipulierten. Dies zeigt den dramatischen Einfluß der Gitterkonstante auf die Adsorption und verdeutlicht, daß nur ein empfindliches Gleichgewicht zwischen einem stabilen und einem metastabilen Zustand die reversible Manipulation der Au-Adatome auf NaCl/Cu(111) ermöglicht.
- Eine Frage, die sich durch die Möglichkeit der Manipulation der Gold-Adatome geradezu aufdrängt, ist, wie sich die manipulierten Adatome bei einer Temperaturerhöhung verhalten. Es wäre denkbar, daß oberhalb einer bestimmten Temperatur der metastabile Zustand in den stabilen zerfällt. Man beobachtet jedoch, daß die manipulierten Adatome ebenfalls zu diffundieren anfangen. Dies geschieht sogar bereits bei einer geringeren Temperatur als für die Adatome in ihrem ursprünglichen Zustand. Setzt man eine ähnliche attempt frequency voraus, so ist die Diffusionsbarriere nur ein wenig mehr als halb so hoch wie im Falle der Adatome, die nicht manipuliert wurden.

Wenn man die Temperatur so einstellt, daß die manipulierten Adatome diffundieren, die nicht manipulierten Adatome aber nicht, so kann man durch die Manipulation die Diffusion einzelner Adatome gezielt ein- und wieder ausschalten. Die in diesem Zusammenhang durchgeführten Experimente zeigen auch die Dimer- und Trimerbildung aus unterschiedlichen Kombinationen manipulierter und nicht manipulierter Monomere. Eine repulsive Kraft zwischen den Adatomen kann man nicht beobachten. Diese würde man erwarten, wenn die Adatome nicht neutral wären.

Kapitel 8

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden drei Systeme mittels Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie untersucht.

Am System **Cu/Cu(111)** wurde erstmals eine oszillatorische, langreichweitige Wechselwirkung experimentell nachgewiesen, die durch ein Oberflächenzustandsband vermittelt wird. Diese Wechselwirkung zeigt sich in STM-Bildern bei ca. 12K darin, daß die Adatome bestimmte Abstände bevorzugt einnehmen und sich nicht an Stufenkanten anlagern. Um das Paarpotential dieser Wechselwirkung quantitativ bestimmen zu können, war es notwendig, zunächst die Diffusion einzelner Cu-Adatome zu untersuchen. Einzelne Cu-Adatome haben eine kleine Diffusionsbarriere von (37 ± 5) meV und sind auf hcp-Gitterplätzen adsorbiert. Durch die Aufzeichnung vieler aufeinanderfolgender Bilder bei einer festen Sprungrate von 1/3Hz konnte ein Histogramm von über 65000 ausgewerteten Abständen aufgestellt werden, das klare Oszillationen für Abstände bis zu 75Å zeigt. Unter Berücksichtigung zweier geometrisch bedingter Faktoren, nämlich einem linearen Anstieg möglicher Abstandskonfigurationen und einem Effekt, der durch die endliche Größe der STM-Bilder gegeben ist, konnte aus dem Abstandshistogramm das Paarpotential berechnet werden. In Übereinstimmung mit theoretischen Erwartungen oszilliert das Paarpotential mit der halben Fermiwellenlänge $\lambda_F/2$ (15Å) und die Einhüllende fällt wie $1/d^2$ mit dem Abstand d ab [LK78, HP00]. Die Potentialdifferenz zwischen dem ersten Potentialminimum und -maximum beträgt etwa 1meV. Es konnten fünf Oszillationen aufgelöst werden. Für Abstände kleiner 10Å ist das Paarpotential stark repulsiv. Dieser repulsive Anteil bewirkt, daß die Adatome bei einer Temperatur unterhalb 20K einzeln bleiben, obwohl sie diffundieren können. Durch die Bestimmung der Temperatur, bei der sich Dimere bilden, konnte die Potentialbarriere für Abstände kleiner 7Å zu (55 ± 5) meV abgeschätzt werden.

Um einen direkten Zusammenhang zwischen den wechselwirkenden Adsorbaten und der lokalen Zustandsdichte herzustellen, wurden die Adatome mittels lateraler Manipulation in bestimmte Abstände gebracht und STM-Bilder bei geringer Tunnelspannung aufgezeichnet. Diese geben näherungsweise die lokale Zustandsdichte am Fermi-niveau wieder und zeigen, daß im Falle eines Potentialminimums/-maximums die lokale Zustandsdichte am Fermi-niveau zwischen den Adatomen reduziert/erhöht ist.

Alle wesentlichen im Experiment beobachteten Eigenschaften dieser langreichweitigen Wechselwirkung werden sehr gut mit einem einfachen theoretischen Modell beschrieben, in welches als freie Parameter nur im Experiment meßbare Größen (Streueigenschaften der Adatome, Eigenschaften des 2d-Elektronengases) eingehen [HP00]. Eine perfekte quantitative Übereinstimmung mit der Theorie machte allerdings die Annahme einer Streuphase von 0.3π , im Vergleich zu der gemessenen Streuphase von 0.5π (sogenannter „Schwarzer Streuer“), notwendig. Eine Erweiterung des vorhandenen theoretischen Modells ist daher erforderlich.

Durch eine kinetische Monte-Carlo-Simulation wurde sichergestellt, daß die Messungen bei genügend kleiner Bedeckung durchgeführt wurden, die statistische Unabhängigkeit aufeinanderfolgender Bilder ausreichend war und die Adsorption auf dem diskreten Substratgitter das Histogramm nicht signifikant verfälscht.

Überdies wurde die Wechselwirkung zwischen einem einzelnen Adatom und einer dicht gepackten Kette von Adatomen bestimmt, die mittels lateraler Manipulation aufgebaut wurde. Die Diffusion einzelner Adatome in aus je zwei solchen Adatomketten bestehenden Quantenboxen kann auf einzelne eindimensionale Kanäle eingeschränkt werden.

Für einen Cu-Dimer konnte bei 8K eine lokale Diffusion beobachtet werden, die ein vorhandenes theoretisches Modell bestätigt [BHWL98]. Um ein festes Zentrum bewegen („drehen“) sich beide Adatome, wobei sie sowohl fcc- als auch hcp-Plätze besetzen können.

Das Wachstum von NaCl(100)/Cu(111) beginnt mit einer Doppellage und streng unpolaren Stufenkanten. Auf einer Doppellage bilden sich Inseln einzelner zusätzlicher Lagen. Die scheinbare Dicke der zwei ersten NaCl-Lagen beträgt für einen weiten Spannungsbereich $\simeq 3.2\text{\AA}$, steigt aber für positive Probenspannungen ab ca. 2V stark an. Bis zu fünf Lagen NaCl können mit dem STM abgebildet werden. Durch die NaCl-Schicht wird die Austrittsarbeit der Cu(111)-Oberfläche um ca. 1eV gesenkt. Diese Messungen stimmen mit früheren Rasterkraftmikroskopie-Studien überein [BBB+99, BBG+99].

Mit Hilfe von Moiré-Mustern, die durch das inkommensurable Wachstum zustande kommen, kann die Gitterkonstante des NaCl-Films zu $(3.90 \pm 0.02)\text{\AA}$ sehr genau bestimmt werden.

NaCl(100)/Cu(111) zeigt ein Interfacezustandsband mit einer gegenüber der sauberen Cu(111)-Oberfläche um $(225 \pm 15)\text{meV}$ zu höherer Energie verschobenen Dispersion. Die Dispersion wurde anhand stehender Wellen an einer NaCl-Inselkante bestimmt. Die effektive Masse erhöht sich durch die NaCl-Adsicht von $(0.40 \pm 0.02)m_e$ auf $(0.46 \pm 0.04)m_e$. Die Verknüpfung des phase accumulation model [Smi85] mit einem elektrostatischen Kontinuumsmodell des Potentialverlaufes an der Grenz- und Oberfläche [HMI+99] schafft ein grundlegendes Verständnis der beobachteten Dispersion. Die große Dielektrizitätskonstante von NaCl schwächt das Bildladungspotential direkt an der Grenzfläche. Da dort außerdem die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Grenzflächenelektronen relativ groß ist, ist dies ursächlich für die Verschiebung des Bandes zu höherer Energie. Die Potentialänderungen in der NaCl-Adsicht und an der NaCl-Oberfläche hingegen wirken sich fast nicht auf die Dispersion des Bandes aus, da dort die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Grenzflächenelektronen verschwindend gering ist.

Dieses Interfacezustandsband zeigt eine eindimensionale Bandaufspaltung, die sich in STM-Bildern in Form von stehenden Wellen bemerkbar macht. Das inkommensurable Wachstum bewirkt über eine zusätzliche Modulation des Potentials diese Bandaufspaltung. Nahe der Unterkante und der Oberkante der Bandlücke zeigen sich stehende Wellen, die zueinander um 180° phasenverschoben sind. Dies läßt sich sehr gut im Modell der fast freien Elektronen erklären. Je nach Rotationsdomäne konnten Bandlücken von ca. 50meV Breite im Bereich zwischen Fermi-niveau und 400meV oberhalb davon beobachtet werden.

An Cl-Fehlstellen, die mit dem Rastertunnelmikroskop gezielt erzeugt werden konnten, findet man einen gebundenen Zustand 240meV unterhalb des Fermi-niveaus. Da die Bandunterkante der Grenzflächenelektronen bei $(225 \pm 15)\text{meV}$ etwas darüber liegt, kann man vermuten, daß sich an den Cl-Fehlstellen auf Grund der benachbarten positiven Natriumionen ein gebundener Grenzflächenzustand bildet. An NaCl-Inselkanten kann darüber hinaus Brechung von Elektronen im Grenzflächenzustandsband beobachtet werden. Die Brechung kommt dadurch zustande, daß die Wellenfunktionen auf beiden Seiten der Kante stetig und glatt aneinander anschließen und somit die stehenden Wellen an der Kante eine feste Phase zueinander haben müssen.

Die Untersuchung von **Metallatomen auf NaCl(100)** zeigt, daß einzelne Silber-, Kupfer- und Gold-Adatome auf NaCl im STM als Erhebungen abgebildet werden. Die scheinbare Höhe von 2.3–2.8Å ist deutlich höher als vergleichbare Werte für einzelne Adatome auf Metalloberflächen und variiert kaum mit Spannung und Strom. Der für diese Adatome gefundene Adsorptionsplatz auf einem Cl-Ion falsifiziert alle diesbezüglichen bisherigen theoretischen Untersuchungen. Eine neue Studie mittels Dichte-Funktional-Theorie gibt den hier gefundenen Adsorptionsplatz jedoch richtig wieder [OP02]. Dimere erscheinen als nicht rotationssymmetrische, breitere Erhebungen mit vier lokalen Maxima. Die Asymmetrie der Abbildung muß ihre Ursache in einer asymmetrischen Anordnung der Adatome im Dimer bezüglich des NaCl haben. Gold hat eine Diffusionsbarriere von (147 ± 15) meV auf NaCl(100) und die Diffusion erfolgt über die Brückenposition.

Atomare Manipulation einzelner Gold-Adatome durch einen positiven Spannungspuls von ca. 800mV kann diese gezielt in einen veränderten, stabilen Zustand versetzen. Der Adsorptionsplatz ändert sich dabei nicht. Die Adatome können durch einen weiteren, geeigneten Spannungspuls umgekehrter Polarität in ihren ursprünglichen Zustand zurückversetzt werden. Da sich in dem Moment der Manipulation der Tunnelstrom etwa auf ein Drittel verringert, kann die jeweilige Zeit zwischen Einschalten des Spannungspulses und dem Erfolgen der Manipulation bestimmt werden. Die Spannungs- und Abstandsabhängigkeit dieser Lebensdauer wurde eingehend untersucht, wobei festgestellt wurde, daß die Lebensdauer exponentiell mit steigender Spannung sinkt und nach einem Potenzgesetz mit einem Exponenten zwischen -1.2 und -1.8 vom Strom abhängt. Diese Beobachtungen lassen sich damit erklären, daß es sich um eine reversibel, gezielt mit der Tunnelspitze initiiierbare Reaktion zwischen einem Gold-Adatom und dem darunterliegenden Chlor-Ion handelt, wobei der eigentliche Manipulationsprozeß eine inelastische Ein-Elektronen-Anregung ist.

Nach einer Manipulation ist es möglich, ein Adatom gezielt mit der Spitze aufzunehmen und dabei das darunterliegende Chlor-Ion mit zu entfernen. Dies erlaubt die gezielte Erzeugung von Cl-Fehlstellen. Einzelne Adatome in einem Umkreis von ca. 100Å um die Spitze können durch einen Spannungspuls größer 2V desorbiert werden.

Auch Kupfer- und Silber-Adatome lassen sich durch einen Spannungspuls manipulieren. Der Adsorptionsplatz oberhalb eines Cl-Ions ändert sich jedoch dabei, so daß die Kupfer- bzw. Silber-Adatome nach der Manipulation auf Brückenposition adsorbiert sind. Ähnlich wie an Cl-Fehlstellen findet man an solchen manipulierten Adatomen 285meV unterhalb des Fermi-niveaus ebenfalls einen gebundenen Zustand.

Für ein für die Zukunft geplantes kombiniertes Tieftemperatur-Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskop wurde eine **digitale Steuerung** entwickelt.

Kapitel 9

Ausblick

Die qualitative Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie ist bezüglich der langreichweitigen Wechselwirkung zwar sehr gut, die quantitative Übereinstimmung ist wegen der grundlegenden Bedeutung dieser Wechselwirkung jedoch noch verbesserungswürdig. Es wird in diesem Zusammenhang offenbar, daß trotz vieler detaillierter Studien zur Streuung an Adsorbaten und Stufenkanten in diesem Feld viele Fragen offen sind. So gibt es bezüglich der Streuamplitude unterschiedlicher Streuer bisher nur wenige Arbeiten. Möglicherweise gibt es auch Streuer, deren Streuphase signifikant von $\pi/2$ abweicht. Dies wäre insbesondere bezüglich der Diffusion in künstlichen Nanostrukturen interessant. In einer vorgegebenen Nanostruktur hätten Streuer mit unterschiedlicher Streuphase eine unterschiedliche Anzahl von Diffusionskanälen. Auch der Anteil an nicht rotationssymmetrischer Streuung (p-Streuung) ist noch kaum untersucht.

Die langreichweitige Wechselwirkung zwischen Adatomen hat einen großen Einfluß auf die Homoepitaxie bei niedrigen Temperaturen. Dies könnte mit ein Grund dafür sein, daß die Nukleationstheorie für Systeme mit sehr niedriger Diffusionsbarriere zum Teil falsche Ergebnisse liefert. Hier könnte eine detaillierte Wachstumsstudie zeigen, wie sich langreichweitige Wechselwirkungen auf die Nukleation auswirken. Diese Erkenntnisse könnten in Zukunft in der Nukleationstheorie berücksichtigt werden.

Der Interfacezustand für NaCl(100)/Cu(111) bietet ebenfalls viele Möglichkeiten für zukünftige Studien. Durch die Wahl einer anderen Isolator/Metall-Kombination könnte sich unter Umständen eine solche Moiré-Struktur erzeugen lassen, so daß sich die Bandlücke über das Fermi-niveau erstreckt. Wenn zudem die Moiré-Struktur so beschaffen ist, daß sich nicht nur ein pseudo-gap, sondern eine vollständige Bandlücke ausbildet, so hätte man einen zweidimensionalen Halbleiter, in dem man Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband anregen könnte. Nachteilig für eine solche Untersuchung ist jedoch, daß das zweidimensionale Elektronengas an die Volumenelektronen des Metallsubstrates koppeln kann. Möglicherweise läßt sich ein solches Interface-Zustandsband aber auch für Isolator/Isolator-Systeme verwirklichen, wobei hier der Interface-Zustand von außen besetzt werden müßte.

Die gezeigten Untersuchungen der einzelnen Metallatome auf NaCl(100) bieten eine Fülle weiterführender theoretischer und experimenteller Studien. Das physikalische Verständnis der gezeigten Manipulation der Adatome, das durch weiterführende theoretische Untersuchungen geschaffen werden könnte, verspricht einen tieferen Einblick in die Bindungsmechanismen von Metall/Isolator-Systemen und den eigentlichen Manipulationsprozeß. An einer solchen theoretischen Studie wird gegenwärtig gearbeitet. Möglicherweise handelt es sich hierbei um eine reversibel, gezielt mit der Tunnelspitze initiiierbare Redox-Reaktion. Wenn dem so ist, eröffnet das theoretische Verständnis dieser Manipulation Einsichten in die mikroskopischen Aspekte der Oberflächenchemie.

Sehr interessant sind auch Experimente zur lateralen Manipulation dieser Adatome. Dies würde

die Möglichkeit bieten, leitende Strukturen auf atomarer Skala herzustellen, mit allen sich daraus ergebenden Möglichkeiten, wie z. B. der Untersuchung des Einflusses der mikroskopischen Geometrie oder von Defekten auf die Leitfähigkeit. Zur lateralen Manipulation wurden im Rahmen dieser Arbeit bereits Experimente durchgeführt, die bisher jedoch an der Problematik scheiterten, daß die Adsorbate leichter von der Spitze aufgenommen werden, als daß sie sich lateral verschieben lassen. Fände sich aber ein Metall/Isolator-System mit einer sehr kleinen Diffusionsbarriere, so rücke auch die künstliche Erzeugung atomarer, elektronisch isolierter Nanostrukturen in greifbare Nähe.

Literaturverzeichnis

- [Bar61] J. Bardeen, *Tunneling from a many-particle point of view*, Physical Review Letters **6**, 57 (1961). [2.2](#)
- [BBB⁺99] R. Bennewitz, V. Barwich, M. Bammerlin, C. Loppacher, M. Guggisberg, A. Baratoff, E. Meyer und H.-J. Güntherodt, *Ultrathin films of NaCl on Cu(111): A LEED and dynamic force microscopy study*, Surface Science **438**, 289 (1999). [6](#), [6.1](#), [6.1](#), [6.1](#), [8](#)
- [BBF⁺00] J. V. Barth, H. Brune, B. Fischer, J. Weckesser und K. Kern, *Dynamics of surface migration in the weak corrugation regime*, Physical Review Letters **84**, 1732 (2000). [5.1](#)
- [BBG⁺99] R. Bennewitz, M. Bammerlin, M. Guggisberg, C. Loppacher, A. Baratoff, E. Meyer und H.-J. Güntherodt, *Aspects of dynamic force microscopy on NaCl/Cu(111): Resolution, tip-sample interactions and cantilever oscillation characteristics*, Surface and Interface Analysis **27**, 462 (1999). [6](#), [6.2](#), [8](#)
- [BFK⁺00] R. Bennewitz, A. S. Foster, L. N. Kantorovich, M. Bammerlin, Ch. Loppacher, S. Schär, M. Guggisberg, E. Meyer und A. L. Shluger, *Atomically resolved edges and kinks of NaCl islands on Cu(111): Experiment and theory*, Physical Review B **62**, 2074 (2000). [6](#), [6.1](#), [6.1](#)
- [BHWL98] A. Bogicevic, P. Hyldgaard, G. Wahnström und B. I. Lundqvist, *Al dimer dynamics on Al(111)*, Physical Review Letters **81**, 172 (1998). [5.34](#), [5.8](#), [8](#)
- [BJG94] X. Bouju, C. Joachim und C. Girard, *Moving gold atoms with an atomic-force-microscope tip: A study of dimer and trimer formation on NaCl(100)*, Physical Review B **50**, 7893 (1994). [7](#), [7.2](#)
- [BMR97] L. Bartels, G. Meyer und K.-H. Rieder, *Basic steps involved in the lateral manipulation of single CO molecules and rows of CO molecules*, Chemical Physics Letters **273**, 371 (1997). [5.1](#)
- [BOH⁺00] A. Bogicevic, S. Ovesson, P. Hyldgaard, B. I. Lundqvist, H. Brune und D. R. Jennison, *Nature, strength, and consequences of indirect adsorbate interactions on metals*, Physical Review Letters **85**, 1910 (2000). [5.2](#)
- [BR02] K.-F. Braun und K.-H. Rieder, *Engineering electronic lifetimes in artificial atomic structures*, Physical Review Letters **88**, 096801 (2002). [5.3](#)
- [BRGW82a] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber und E. Weibel, *Surface studies by scanning tunneling microscopy*, Physical Review Letters **49**, 57 (1982). [2.1](#)
- [BRGW82b] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber und E. Weibel, *Tunneling through a controllable vacuum gap*, Applied Physics Letters **40**, 178 (1982). [2.1](#)

- [BRGW83] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber und E. Weibel, *7x7 Reconstruction on Si(111) resolved in real space*, Physical Review Letters **50**, 120 (1983). [2.1](#)
- [CBR77] E. M. Chan, M. J. Buckingham und J. L. Robins, *Potential energies of an isolated gold atom on the (100) surface of alkali halide crystals*, Surface Science **67**, 285 (1977). [7](#), [7.2](#)
- [CLE93a] M. F. Crommie, C. P. Lutz und D. M. Eigler, *Confinement of electrons to quantum corrals on a metal surface*, Science **262**, 219 (1993). [1](#)
- [CLE93b] M. F. Crommie, C. P. Lutz und D. M. Eigler, *Imaging standing waves in a two-dimensional electron gas*, Nature **363**, 524 (1993). [5](#), [5.3](#), [6.3](#)
- [DRTM01] G. Dujardin, F. Rose, J. Tribollet und A. J. Mayne, *Inelastic transport of tunnel and field-emitted electrons through a single atom*, Physical Review B **63**, 081305/1 (2001). [7.5](#)
- [DWA92] G. Dujardin, R. E. Walkup und Ph. Avouris, *Dissociation of individual molecules with electrons from the tip of a scanning tunneling microscope*, Science **255**, 1232 (1992). [1](#), [7.5](#)
- [Ehr66] G. Ehrlich, *Atomic displacement in one- and two-dimensional diffusion*, The Journal of Chemical Physics **44**, 1050 (1966). [5.1](#)
- [Ein78] T. L. Einstein, Handbook of surface science (W. N. Unertl, ed.), vol. 1, Elsevier Science, 1978, p. 261. [1](#), [5](#)
- [ELR91] D. M. Eigler, C. P. Lutz und W. E. Rudge, *An atomic switch realized with the scanning tunneling microscope*, Nature **352**, 600 (1991). [1](#), [7.5](#)
- [EP78] P. M. Echenique und J. B. Pendry, *The existence and detection of Rydberg states at surfaces*, Journal of Physics C **11**, 2065 (1978). [6.4](#)
- [ES73] T. L. Einstein und J. R. Schrieffer, *Indirect interaction between adatoms on a tight-binding solid*, Physical Review B **7**, 3629 (1973). [1](#), [5](#)
- [ES90] D. M. Eigler und E. K. Schweizer, *Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope*, Nature **334**, 524 (1990). [1](#), [5.1](#)
- [EWSL91] D. M. Eigler, P. S. Weiss, E. K. Schweizer und N. D. Lang, *Imaging Xe with a low-temperature scanning tunneling microscope*, Physical Review Letters **66**, 1189 (1991). [7.1](#)
- [Fee94] R. M. Feenstra, *Scanning tunneling spectroscopy*, Surface Science **299/300**, 965 (1994). [1](#), [2.3](#), [6.3](#)
- [FFAO84] K. Fuwa, K. Fujima, H. Adachi und T. Osaka, *Chemical bonding of a Au atom adsorption on NaCl(100) surfaces*, Surface Science **148**, L659 (1984). [7](#), [7.2](#)
- [FHZ⁺00] S. Fölsch, A. Helms, S. Zöphel, J. Repp, G. Meyer und K.-H. Rieder, *Self-organized patterning of an insulator-on-metal system by surface-faceting and selective growth: NaCl/Cu(211)*, Physical Review Letters **84**, 123 (2000). [6.1](#)
- [FNK94] P. J. Feibelman, J. S. Nelson und G. L. Kellogg, *Energetics of Pt adsorption on Pt(111)*, Physical Review B **49**, 10548 (1994). [5.1](#), [5.8](#)
- [For70] F. Forstmann, *On the theory of surface states in nearly free electron systems*, Zeitschrift für Physik **235**, 69 (1970). [2.4](#)

- [FS00] K. A. Fichthorn und M. Scheffler, *Island nucleation in thin-film epitaxy: A first-principles investigation*, Physical Review Letters **84**, 5371 (2000). [5.2](#)
- [FSTF87] R. M. Feenstra, J. A. Stroscio, J. Tersoff und A. P. Fein, *Atom-selective imaging of the GaAs(110) surface*, Physical Review Letters **58**, 1192 (1987). [7.1](#)
- [GHH⁺87] K. Giesen, F. Hage, F. J. Himpsel, H. J. Riess, W. Steinmann und N. V. Smith, *Effective mass of image-potential states*, Physical Review B **35**, 975 (1987). [6.4](#)
- [GPL97] S. Gao, M. Persson und B. I. Lundqvist, *Theory of atom transfer with a scanning tunneling microscope*, Physical Review B **55**, 4825 (1997). [7.5](#)
- [Gri67] T. B. Grimley, *The indirect interaction between atoms or molecules adsorbed on metals*, Proceedings of the Physical Society **90**, 751 (1967). [1](#), [5](#)
- [GSSU96] K. Glöckner, M. Sokolowski, A. Soukopp und E. Umbach, *Initial growth of insulating overlayers of NaCl on Ge(100) observed by scanning tunneling microscopy with atomic resolution*, Physical Review B **54**, 7705 (1996). [6.1](#)
- [HA93] Y. Hasegawa und Ph. Avouris, *Direct observation of standing wave formation at surface steps using scanning tunneling spectroscopy*, Physical Review Letters **71**, 1071 (1993). [5](#)
- [HBMR00] S. W. Hla, L. Bartels, G. Meyer und K.-H. Rieder, *Inducing all steps of a chemical reaction with the scanning tunneling microscope tip: Towards single molecule engineering*, Physical Review Letters **85**, 2777 (2000). [1](#), [7.5](#)
- [HCLE94] E. J. Heller, M. F. Crommie, C. P. Lutz und D. M. Eigler, *Scattering and absorption of surface electron waves in quantum corrals*, Nature **369**, 464 (1994). [5](#), [5.3](#), [5.3](#), [5.3](#)
- [Heb97] W. Hebenstreit, *Rastertunnelmikroskopie an ultradünnen NaCl Schichten auf Aluminium*, Dissertation, Technische Universität Wien, 1997. [6.1](#), [6.1](#), [6.1](#), [6.2](#)
- [HMI⁺99] A. Hotzel, G. Moos, K. Ishioka, M. Wolf und G. Ertl, *Femtosecond electron dynamics at adsorbate-metal interfaces and the dielectric continuum model*, Applied Physics B **68**, 615 (1999). [6.4](#), [8](#)
- [Hö94] G. Hörmandinger, *Imaging of the Cu(111) surface state in scanning tunneling microscopy*, Physical Review B **49**, 13897 (1994). [5](#), [5.3](#), [6.3](#), [6.3](#)
- [HP00] P. Hyldgaard und M. Persson, *Long-ranged adsorbate-adsorbate interaction mediated by a surface-state band*, Journal of Physics: Condensed Matter **12**, L13 (2000). [5.3](#), [5.4](#), [5.4](#), [8](#)
- [HR00] W. A. Hofer und J. Redinger, *Scanning tunneling microscopy of binary alloys: First principles calculation of the current for PtX (100) surfaces*, Surface Science **447**, 51 (2000). [6.1](#)
- [HRH⁺99] W. Hebenstreit, J. Redinger, Z. Horozova, M. Schmid, R. Podlucky und P. Varga, *Atomic resolution by STM on ultra-thin films of alkali halides: Experiment and local density calculations*, Surface Science **424**, L321 (1999). [6.1](#), [6.1](#), [6.1](#)
- [HSDW00] M. Habar, L. Stauffer, H. Dreyssé und L. T. Wille, *Energetics of Ir adatoms on Ir(111)*, Journal of Physics: Condensed Matter **12**, 7005 (2000). [5.1](#), [5.8](#)
- [Jac62] J. D. Jackson, *Classical electrodynamics*, Wiley, New York, 1962. [6.4](#)

- [Kan67] E. O. Kane, *Basic concepts of tunneling*, Tunneling phenomena in solids, Burstein and Lundqvist, 1967. [2.2](#)
- [KBC⁺00] J. Kliewer, R. Berndt, E. V. Chulkow, V. M. Silkin, P. M. Echenique und S. Crampin, *Dimensionality effects in the lifetime of surface states*, *Science* **288**, 1399 (2000). [6.3](#)
- [Kit86] Ch. Kittel, *Introduction to solid state physics*, Wiley, New York, 1986. [2.1](#)
- [Kop89] K. Kopitzki, *Einführung in die Festkörperphysik*, Teubner Verlag, Stuttgart, 1989. [3.2](#)
- [Kub88] G. D. Kubiak, *Study of image potential surface states on Cu(111): Characterization of the n=1 and n=2 members via two-photon photoemission*, *Surface Science* **201**, L475 (1988). [6.4](#)
- [LB60] Landolt und Börnstein (eds.), *II. Band: Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen, Teil 2a: Gleichgewichte Dampf - Kondensat osmotische Phänomene*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1960. [3.3](#)
- [LB71] Landolt und Börnstein (eds.), *II. Band: Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen, Teil 1: Mechanisch Thermische Zustandsgrößen*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1971. [6.1](#)
- [Lid99] D. R. Lide (ed.), *Handbook of chemistry and physics*, 80th ed., CRC-press, Boca Raton, 1999. [3.2](#), [6.2](#), [6.4](#), [7.5](#)
- [LK77] K. H. Lau und W. Kohn, *Elastic interaction of two atoms adsorbed on a solid surface*, *Surface Science* **65**, 607 (1977). [5.2](#)
- [LK78] K. H. Lau und W. Kohn, *Indirect long-range oscillatory interaction between adsorbed atoms*, *Surface Science* **75**, 69 (1978). [1](#), [5](#), [5.4](#), [5.4](#), [8](#)
- [LSB97] J. Li, W.-D. Schneider und R. Berndt, *Local density of states from spectroscopic scanning-tunneling-microscope images: Ag(111)*, *Physical Review B* **56**, 7656 (1997). [6.3](#)
- [LSB⁺98] J. Li, W.-D. Schneider, R. Berndt, O. R. Bryant und S. Crampin, *Surface state lifetime measured by scanning tunneling spectroscopy*, *Physical Review Letters* **81**, 4464 (1998). [6.3](#)
- [LSBC98] J. Li, W.-D. Schneider, R. Berndt und S. Crampin, *Electron confinement to nanoscale Ag islands on Ag(111): A quantitative study*, *Physical Review Letters* **80**, 3332 (1998). [6.3](#), [6.3](#)
- [LSCB99] J. Li, W.-D. Schneider, S. Crampin und R. Berndt, *Tunneling spectroscopy of surface state scattering and confinement*, *Surface Science* **422**, 95 (1999). [6.3](#)
- [LW78a] N. D. Lang und A. R. Williams, *Theory of atomic chemisorption on simple metals*, *Physical Review B* **18**, 616 (1978). [7.1](#)
- [LW78b] S. A. Lindgren und L. Walldén, *Cu surface state and Cs valence electrons in photoelectron spectra from the Cu(111)/Cs adsorption system*, *Solid State Communications* **28**, 283 (1978). [6.4](#)
- [LW80] S. A. Lindgren und L. Walldén, *Photoemission of electrons at the Cu(111)/Na interface*, *Solid State Communications* **34**, 671 (1980). [6.4](#)

- [MAL96] R. Martel, Ph. Avouris und I.-W. Lyo, *Molecularly adsorbed oxygen species on Si(111)-(7 × 7): STM-induced dissociative attachment studies*, *Science* **272**, 385 (1996). [1](#), [7.5](#)
- [Mej96] J. A. Mejias, *Theoretical study of adsorption of Cu, Ag, and Au on the NaCl(100) surface*, *Physical Review B* **53**, 10281 (1996). [7](#), [7.2](#)
- [Mey96] G. Meyer, *A simple low-temperature ultrahigh-vacuum scanning tunneling microscope capable of atomic manipulation*, *Review of Scientific Instruments* **67**, 2960 (1996). [3.1](#)
- [MK81] E. G. McRae und M. L. Kane, *Calculations of the effect of the surface potential barrier in LEED*, *Surface Science* **108**, 435 (1981). [6.4](#)
- [MR97] G. Meyer und K. H. Rieder, *Controlled manipulation of single atoms and small molecules with the scanning tunneling microscope*, *Surface Science* **377-379**, 1087 (1997). [1](#), [5.1](#)
- [MRPC96] K. Morgenstern, G. Rosenfeld, B. Poelsema und G. Comsa, *STM-imaging of nanostructure dynamics on Ag(111) - Experimental challenges and solutions*, *Surface Science* **352**, 956 (1996). [5.1](#)
- [MRZ⁺00] G. Meyer, J. Repp, S. Zöphel, K.-F. Braun, S. W. Hla, S. Fölsch, L. Bartels, F. Moresco und K. H. Rieder, *Controlled manipulation of atoms and small molecules with a low temperature scanning tunneling microscope*, *Single Molecules* **1**, 79 (2000). [5.1](#)
- [MS00] L. De Maria und M. Springborg, *Electronic structure and dimerization of a single monatomic gold wire*, *Chemical Physics Letters* **323**, 293 (2000). [7](#)
- [New69] D. M. Newns, *Self-consistent model of hydrogen chemisorption*, *Physical Review* **178**, 1123 (1969). [7.1](#)
- [NMR95] B. Neu, G. Meyer und K. H. Rieder, *Controlled vertical and lateral manipulation of single atoms and molecules with the scanning tunneling microscope*, *Modern Physics Letters B* **9**, 963 (1995). [5.1](#)
- [OKW⁺87] M. Okano, K. Kajimura, S. Wakiyama, F. Sakai, W. Mizutani und M. Ono, *Vibration isolation for scanning tunneling microscopy*, *Journal Vacuum Science Technology A* **5**, 3313 (1987). [2.1](#)
- [Ols01] F. Olsson, *Theoretical investigations of scanning tunneling microscopy of adsorbates on metal surfaces*, Thesis for degree of licenciate of engineering, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden, 2001. [6.1](#)
- [OP02] F. Olsson und M. Persson, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden, persönliche Diskussionen, 2001-2002. [6.1](#), [7.2](#), [8](#)
- [ÖPS⁺99] L. Österlund, M. O. Pedersen, I. Stensgaard, E. Lægsgaard und F. Besenbacher, *Quantitative determination of adsorbate-adsorbate interactions*, *Physical Review Letters* **83**, 4812 (1999). [5.2](#)
- [PHK⁺00] J.-Y. Park, U. D. Ham, S.-J. Kahng, Y. Kuk, K. Miyake, K. Hata und H. Shigekawa, *Modification of surface state dispersion upon Xe adsorption: A scanning tunneling microscope study*, *Physical Review B* **62**, R16341 (2000). [6.3](#), [6.4](#)

- [Rep99] J. Repp, *Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie an ultradiinnen NaCl-Filmen auf hochindizierten Cu-Substratflächen und Nanostrukturierung auf atomarer Ebene von CO/Cu(211)*, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, 1999. 1, 4, 6.1, 6.1, 6.2, 6.7, 7.7, 7.9
- [RFMR01] J. Repp, S. Fölsch, G. Meyer und K.-H. Rieder, *Ionic films on vicinal metal surfaces: Enhanced binding due to charge modulation*, Physical Review Letters **86**, 252 (2001). 1, 6.1, 6.1, 6.7, 7.7, 7.9
- [Rob82] W. P. Robins, *Phase noise in signal sources*, Peter Peregrinns Ltd., London, 1982. 4.1
- [Sch97] K. Schaeffer, *Aufbau eines Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskopes*, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, 1997. 3.1
- [Sho39] W. Shockley, *On the surface state associated with a periodic potential*, Physical Review **56**, 317 (1939). 2.4
- [SHTX98] K. Stokbro, B. Y.-K. Hu, C. Thirstrup und X. C. Xie, *First-principles theory of inelastic currents in a scanning tunneling microscope*, Physical Review B **58**, 8038 (1998). 7.5
- [Smi85] N. V. Smith, *Phase analysis of image states and surface states associated with nearly-free-electron band gaps*, Physical Review B **32**, 3549 (1985). 6.4, 6.4, 6.4, 6.4, 8
- [SRH97] B. C. Stipe, M. A. Rezaei und W. Ho, *Single-molecule vibrational spectroscopy and microscopy*, Physical Review Letters **78**, 4410 (1997). 1, 7.5
- [SRH98a] B. C. Stipe, M. A. Rezaei und W. Ho, *Inducing and viewing the rotational motion of a single molecule*, Science **279**, 1907 (1998). 1
- [SRH98b] B. C. Stipe, M. A. Rezaei und W. Ho, *Localization of inelastic tunneling and the determination of atomic-scale structure with chemical specificity*, Physical Review Letters **81**, 1263 (1998). 7.5
- [SS96] R. Stumpf und M. Scheffler, *Ab initio calculations of energies and self-diffusion on flat and stepped surfaces of Al and their implications on crystal growth*, Physical Review B **53**, 4958 (1996). 5.1, 5.8
- [SSP93] C. Schwennicke, J. Schimmelpfennig und H. Pfnür, *Morphology of thin NaCl films grown epitaxially on Ge(100)*, Surface Science **293**, 57 (1993). 6.1, 6.1
- [Ste89] W. Steinmann, *Spectroscopy of image-potential states by two-photon photoemission*, Applied Physics A **49**, 365 (1989). 6.4
- [Sto94] P. Stoltze, *Simulation of surface defects*, Journal of Physics: Condensed Matter **6**, 9495 (1994). 5.1
- [SWA⁺95] T.-C. Shen, C. Wang, G. C. Abeln, J. R. Tucker, J. W. Lyding, Ph. Avouris und R. E. Walkup, *Atomic-scale desorption through electronic and vibrational excitation mechanisms*, Science **268**, 1590 (1995). 7.5
- [Swa96] B. S. Swartzentruber, *Direct measurement of surface diffusion using atom-tracking scanning tunneling microscopy*, Physical Review Letters **76**, 459 (1996). 5.1

- [TBGP00] D. Teillet-Billy, J. P. Gauyacq und M. Persson, *Molecular rotation induced by inelastic electron tunneling*, Physical Review B **62**, R13306 (2000). [7.5](#)
- [TH83] J. Tersoff und D. R. Hamann, *Theory and application for the scanning tunneling microscope*, Physical Review Letters **50**, 1998 (1983). [2.2](#)
- [TH85] J. Tersoff und D. R. Hamann, *Theory of the scanning tunneling microscope*, Physical Review B **31**, 805 (1985). [2.2](#), [5.3](#)
- [Tso73] T. T. Tsong, *Field-ion microscope observations of indirect interaction between adatoms on metal surfaces*, Physical Review Letters **31**, 1207 (1973). [1](#), [5](#), [5.2](#)
- [Tso88] T. T. Tsong, *Experimental studies of the behaviour of single adsorbed atoms on solid surfaces*, Reports on Progress in Physics **51**, 759 (1988). [1](#), [5](#), [5.2](#)
- [VSH84] J. A. Venables, G. D. T. Spiller und M. Hanbücken, *Nucleation and growth of thin films*, Reports on Progress in Physics **47**, 399 (1984). [5.2](#)
- [Wad97] Y. Wada, *Atom electronics: A proposal of atom/molecule switching devices*, Surface Science **386**, 265 (1997). [7](#)
- [WE89] F. Watanabe und G. Ehrlich, *Direct mapping of adatom-adatom interactions*, Physical Review Letters **62**, 1146 (1989). [1](#), [5](#)
- [WE90] S. C. Wang und G. Ehrlich, *Determination of atomic binding sites on the fcc (111) plane*, Surface Science **246**, 37 (1990). [5.1](#), [5.8](#)
- [WE92] S. C. Wang und G. Ehrlich, *Atomic behavior at individual binding sites: Ir, Re, and W on Ir(111)*, Physical Review Letters **68**, 1160 (1992). [5.1](#), [5.1](#)
- [WEOW98] E. Wahlström, I. Ekvall, H. Olin und L. Walldén, *Long-range interaction between adatoms at the Cu(111) surface imaged by scanning tunneling microscopy*, Applied Physics A **66**, S1107 (1998). [5](#)
- [Wie94] R. Wiesendanger, *Scanning probe microscopy and spectroscopy*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1994. [2.1](#)
- [WLK⁺96] W. Wulfhekel, N. N. Lipkin, J. Kliewer, G. Rosenfeld, L. C. Jorritsma, B. Poelsema und G. Comsa, *Conventional and manipulated growth of Cu/Cu(111)*, Surface Science **348**, 227 (1996). [5.1](#)
- [WNA93] R. E. Walkup, D. M. Newns und P. Avouris, *Role of multiple inelastic transitions in atom transfer with the scanning tunneling microscope*, Physical Review B **48**, 1858 (1993). [7.5](#)
- [Wo195] D. Wolf, *Reconstruction of NaCl surfaces from a dipolar solution to the madelung problem*, Physical Review Letters **68**, 3315 (1995). [3.2](#)
- [YY84] T. Yanagihara und H. Yamaguchi, *Potential energy of a gold atom absorbed on stepped surface of sodium chloride crystal*, Japanese Journal of Applied Physics **23**, 529 (1984). [7](#), [7.2](#)
- [YY86] T. Yanagihara und H. Yamaguchi, *Potential energies of a silver atom adsorbed on flat and stepped surfaces of sodium chloride crystal*, physica status solidi (a) **93**, 67 (1986). [7](#), [7.2](#)
- [Zan88] A. Zangwill, *Physics at surfaces*, Cambridge University Press, Cambridge, 1988. [2.4](#), [7](#)

- [Zö96] S. Zöphel, *Adsorptionsplatzbestimmung auf der Cu(211)-Oberfläche und Manipulation von Atomen und Molekülen mit dem Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop*, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, 1996. [3.1](#)
- [Zö00] S. Zöphel, *Der Aufbau eines Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskops und Strukturuntersuchungen auf vicinalen Kupferoberflächen*, Dissertation, Freie Universität Berlin, 2000. [3.1](#)

Curriculum Vitae

Jascha Repp

geboren am 18. Dezember 1972

Chronologie

seit Januar 2000	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Freien Universität Berlin
April 1995 bis Dezember 1999	Studium der Physik an der Freien Universität Berlin mit dem Abschluß als Diplom-Physiker, Note „sehr gut“
Oktober 1994 bis März 1995	Auslandsaufenthalt in Sevilla, Spanien; Erlernen der Sprache an der Escuela de Idioma Dosmil
Juni 1993 bis August 1994	Zivildienst in einem Kinderheim in Aachen und einem Kindergarten in Köln
August 1992 bis Mai 1993	Software-Entwicklung bei der KaSCo-GmbH in Aachen
Juni 1992	Abitur an der „Waldorfschule in Überlingen am Bodensee“

Preise

Mai 2000	Preis der Wilhelm und Else Heraeus Stiftung für die Verkürzung der Dauer des Physikstudiums
----------	---

Veröffentlichungen

Artikel

1. S. Zöphel, J. Repp, G. Meyer und K. H. Rieder, *Determination of binding sites in ordered phases of CO/Cu(211) employing molecular level manipulation*, Chemical Physics Letters **310**, 145 (1999).
2. G. Meyer, J. Repp, S. Zöphel und K. H. Rieder, *Low temperature scanning tunneling microscopy study on the growth and atomic manipulation of NaCl on vicinal copper surfaces*, Proceedings of the ICPE 1999, Osaka (1999).
3. S. Fölsch, A. Helms, S. Zöphel, J. Repp, G. Meyer und K. H. Rieder, *Self-organized patterning of an insulator-on-metal system by surface-faceting and selective growth: NaCl/Cu(211)*, Physical Review Letters **84**, 123 (2000).
4. G. Meyer, J. Repp, S. Zöphel, K.-F. Braun, S. W. Hla, S. Fölsch, L. Bartels, F. Moresco und K. H. Rieder, *Controlled manipulation of atoms and small molecules with a low temperature scanning tunneling microscope*, Single Molecules **1**, 79 (2000).
5. J. Repp, G. Meyer, K. H. Rieder, P. Hyldgaard und M. Persson, *Substrate mediated long range interaction between adatoms: Cu/Cu(111)*, Physical Review Letters **85**, 2981 (2000).
6. J. Repp, S. Fölsch, G. Meyer und K. H. Rieder, *Ionic films on vicinal metal surfaces: Enhanced binding due to charge modulation*, Physical Review Letters **86**, 252 (2001).
7. G. Meyer, F. Moresco, S. W. Hla, J. Repp, K.-F. Braun, S. Fölsch und K. H. Rieder, *Manipulation of atoms and molecules with the low temperature scanning tunneling microscope*, Japanese Journal of Applied Physics **40**, 4409 (2001).
8. F. Moresco, S.W. Hla, J. Repp, K.F. Braun, S. Fölsch, G. Meyer und K.H. Rieder, *Manipulation of atoms, molecules and clusters for construction of nanosystems*, Chinese Physics **10**, 1009 (2001).
9. S. Fölsch, A. Helms, A. Riemann, J. Repp, G. Meyer und K. H. Rieder, *Nanoscale surface patterning by adsorbate-induced faceting and selective growth: NaCl on Cu(211)*, Surface Science **497**, 113 (2002)

Eingeladene Vorträge

1. *A low temperature STM study of ultra thin NaCl layers on Cu(311)*, J. Repp, S. Zöphel, G. Meyer und K. H. Rieder, Department of Applied Physics - Materials and Surface Theory, Chalmers University, Göteborg, Schweden, April 2000.
2. *A low temperature STM study of ultra thin NaCl layers on Cu(311)*, J. Repp, S. Zöphel, S. Fölsch, G. Meyer und K. H. Rieder, Institute for Condensed Matter Physics, University of Basel, Basel, Schweiz, Juni 2000.

3. *Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of ultra thin NaCl layers on Cu(111): Surface states and F-centers*, J. Repp, G. Meyer und K. H. Rieder, Department of Applied Physics - Materials and Surface Theory, Chalmers University, Göteborg, Schweden, August 2001.
4. *Salting the surface: NaCl/Cu as a model system for insulator/metal interfaces*, J. Repp, S. Fölsch, F. Moresco, G. Meyer und K. H. Rieder, IBM Research Laboratory, Zurich, Schweiz, November 2001.

Vorträge

1. *Strukturelle und spektroskopische Untersuchungen von NaCl-Schichten auf Cu(311) mittels Tieftemperatur-RTM*, J. Repp, S. Zöphel, G. Meyer und K. H. Rieder, Frühjahrstagung der DPG, Regensburg, Deutschland, März 2000.
2. *Substratvermittelte langreichweitige Wechselwirkung zwischen Adatomen: Cu/Cu(111)*, J. Repp, F. Moresco, G. Meyer und K. H. Rieder, Frühjahrstagung der DPG, Hamburg, Deutschland, März 2001.
3. *Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of ultra thin NaCl layers on Cu(111): F-centers and surface states*, J. Repp, G. Meyer und K. H. Rieder, 11th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques, Vancouver, Kanada, Juli 2001.

Poster

1. *Electronic spectroscopy of NaCl layers on Cu(311) done with a low temperature STM*, J. Repp, S. Zöphel, G. Meyer und K. H. Rieder, 2nd International Conference on Scanning Probe Spectroscopy 2000, Hamburg, Deutschland, Juli 2000.
2. *Ionische Filme auf vicinalen Metalloberflächen: Verstärkte Bindung durch Ladungsmodulation*, J. Repp, S. Fölsch, G. Meyer und K. H. Rieder, Frühjahrstagung der DPG, Hamburg, Deutschland, März 2001.

Danksagung

Als erstes möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Rieder für die Möglichkeit, diese Arbeit in seiner Gruppe durchführen zu können, die erhaltene Unterstützung und die Betreuung der Arbeit bedanken.

Herrn Prof. Dr. Forstmann danke ich sehr für die fruchtbaren Diskussionen und die Begutachtung dieser Arbeit.

Ganz besonders möchte ich Dr. Gerhard Meyer für die hervorragende Betreuung danken. Von ihm erhielt ich einerseits intensive Unterstützung bei allen Fragen, die ich hatte, andererseits verstand er es, mir genügend Freiraum für eigene Ideen zu lassen.

Bei Dr. Francesca Moresco möchte ich mich für die sehr gute Zusammenarbeit an der Meßapparatur bedanken.

Unseren Kooperationspartnern Fredrik Olsson, Prof. Dr. Mats Persson und Dr. Per Hyldgard, die an der Chalmers University in Göteborg, Schweden, arbeiten, danke ich ebenfalls für die sehr gute Zusammenarbeit und die anregenden Diskussionen.

Herrn Küsel danke ich für die gemeinsame Entwicklung des Phasendetektors, die mir sehr großen Spaß gemacht hat. Dr. Stefan Fölsch, Dr. Karina Morgenstern, Christian Roth, Andreas Riemann, Leo Gross, Angelika Scheffler und den übrigen Mitgliedern der Arbeitsgruppe danke ich für die Diskussionen, Anregungen und die freundliche Arbeitsatmosphäre.

Dr. Martin Kittel danke ich sehr für das Korrekturlesen und seine Unterstützung bei pdfL^AT_EX.