Kapitel 7

Vermessung von Volumenbandkanten mit dem STM

Da die Rastertunnelspektroskopie eine oberflächensensitive Messmethode ist, beschränkt sich die Untersuchung der Dynamik von Elektronen meist auf Oberflächenzustände. Kapitel 4 und 5 stellen Beispiele dafür dar, wie sich die Dimension solcher zweidimensionalen Systeme weiter reduzieren lässt. Im letzten Kapitel wurde deutlich, wie man darüber hinaus die Lage von Bandkanten von projizierten Volumenzuständen oberhalb des Vakuumniveaus über die Reflektivität indirekt bestimmen kann.

Im Allgemeinen spielt die Projektion von Volumenbändern für die elektronische Struktur der Oberfläche eine große Rolle, da es zum Beispiel zur Ausbildung von Oberflächen*resonanzen* kommen kann. Charakteristisch für eine solche projizierte Bandstruktur sind die Bandkanten, die den Übergang zu Bandlücken markieren, in denen Oberflächen*zustände* existieren können.

In der meines Wissens nach einzigen STM-Arbeit zu diesem Thema von Petersen et al. [Pet98a] wurde der Beitrag von Volumenelektronen zu den Friedel-artigen Oszillationen in der Rastertunnelspektroskopie erörtert und erklärt, warum Volumenbandkanten abgebildet werden können. Unsere Untersuchungen in diesem Kapitel ermöglichen es erstmals, den Verlauf solcher Bandkanten im reziproken Raum zu verfolgen. Dabei zeigt sich, dass die Erklärung für das Auftreten dieses Phänomens revidiert werden muss.

7.1 Abschirmeffekte durch Volumenelektronen

Bei der bereits erwähnten Arbeit von Petersen et al. [Pet98a] handelt es sich um eine Fourier-Analyse der stehenden Wellenmuster auf den dichtgepackten Edelmetalloberflächen Au(111) und Cu(111). Die stehenden Wellenmuster sind ein Reaktion des Elektronengases auf das Auftreten von Defekten und dienen zur Ladungsabschirmung. Dieses Phänomen hängt eng mit den Friedel-Oszillationen zusammen (vergleiche Abschnitt 3.3.2). Das Besondere an der von den Autoren verwendeten Messmethode ist, dass keine Lock-in-Technik benutzt wird, sondern die Oberfläche bei sehr kleinen Tun-

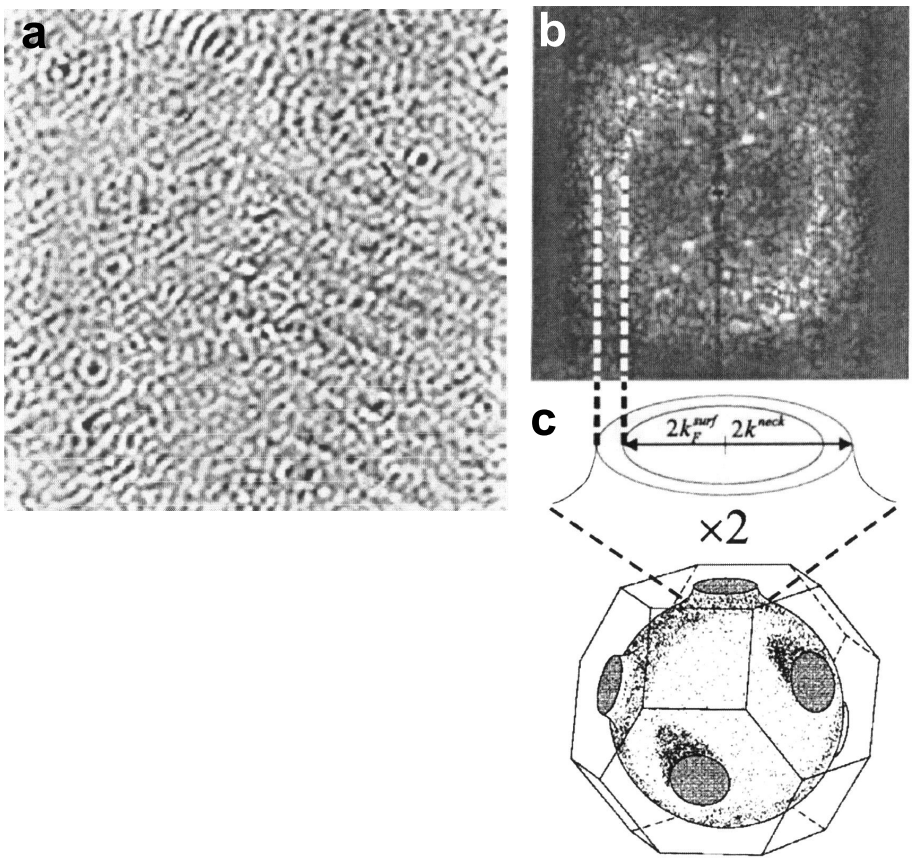

Abbildung 7.1: Abbildung von Volumenbandkanten (nach [Pet00]). (a) STM-Konstantstrombild von stehenden Elektronenwellen auf Au(111) $I = 3,2\,\mathrm{nA}, V_\mathrm{b} = -1,5\,\mathrm{mV}$; $609\times630\,\text{Å}^2$. (b) 2D Fourier-Transformation von (a). Man erkennt zwei konzentrische Ringe, von denen der äußere etwas verwaschen ist. (c) Modell vom Ursprung der zwei Ringe anhand der Fermifläche von Gold. Der innere Ring entspricht dem (111)-Oberflächenzustand, der äußere dem Fermihals am L-Punkt.

nelspannungen ($V_\mathrm{b} \approx 1\,\mathrm{mV}$) im Konstantstrommodus abgebildet wird. Dadurch ist der Energiebereich von E_F bis $eV_\mathrm{b} - E_\mathrm{F}$, über den in diesem Betriebsmodus integriert wird, so klein, dass man in guter Näherung davon ausgehen kann, nur die Elektronenwellen bei der Fermienergie abzubilden. Der geringere apparative Aufwand hat allerdings den Nachteil, dass die Energieabhängigkeit der Oszillationen nicht untersucht werden kann, sondern nur das Verhalten am Ferminiveau.

Abbildung 7.1 (a) zeigt das STM-Bild einer Au(111)-Oberfläche, in dem die stehenden elektronischen Oszillationen um Punktdefekte zu erkennen sind. Weiterhin sieht man diagonale Streifen, die von der so genannten Herringbone $(22\times\sqrt{3})$-Rekonstruktion von Au(111) herrühren [Bar90]. Das komplexe Wellenmuster lässt sich wieder durch eine 2D-Fourier-Transformation auswerten (Abbildung 7.1 (b)). Im FT-STM-Bild lassen sich zwei konzentrische Kreise erkennen, von denen der äußere recht diffus ist. Dies ist zunächst überraschend, da der isotrope (111)-Oberflächenzustand nur eine einzige Kreiskontur ergeben sollte. Der Wellenvektor des äußeren Kreises beträgt $k_\mathrm{F,außen} = 0,21\,\text{Å}^{-1}$, wobei

wieder bedacht werden muss, dass die Friedel-artigen Oszillationen um einen Faktor 1/2 korrigiert werden müssen (vergleiche Gleichung 3.14). Dieser Wert stimmt mit Messungen des Fermihals-Radius, etwa durch de Haas-van Alphen-Oszillationen, überein [Pet98a]. Die Autoren kommen somit zu dem Schluss, dass der äußere Kreis im FT-STM dem Fermihals oder anders ausgedrückt der Bandkante der projizierten Volumenzustände entspricht (siehe Abbildung 7.1 (c)).

Wenn also die Volumenelektronen zur Abschirmung von Defekten an der Oberfläche beitragen, so ist noch die Frage zu klären, warum gerade die Elektronen an der Bandkante zu den im STM beobachteten Oszillationen beitragen und nicht das Kontinuum der Volumenzustände gleichermaßen.

Die lokale Zustandsdichte (LDOS) ist in erster Näherung proportional zum Betragsquadrat der Wellenfunktion. Petersen et al. modellieren die Wellenfunktion in Anlehnung an Tersoff und Hamann (Abschnitt 3.2.2) als Produkt aus einem parallen Anteil und einem exponentiell ins Vakuum abklingenden Teil:

$$\psi = \psi_{\parallel}\left(\boldsymbol{r}_{\parallel}\right) \exp\left(-\sqrt{\alpha^2 + k_{\parallel}^2}\, z\right) \quad , \tag{7.1}$$

wobei $\psi_{\parallel}$ der Anteil parallel zur Oberfläche ist mit dem Wellenvektor $\boldsymbol{k}_{\parallel}$, dem Tunnelabstand z und der Konstanten $\alpha = 2mW_{\mathrm{P}}/\hbar^2$, in die die Elektronenmasse m und die Austrittsarbeit W_{P} eingehen.

Volumenelektronen folgen keiner eindeutigen Dispersionsrelation $E(\boldsymbol{k}_{\parallel})$ wie Oberflächenzustände; statt dessen gibt es zu einer Energie viele Wellenvektoren. Im vorliegenden Fall muss man also über die projizierte Fermifläche integrieren, um die lokale Zustandsdichte abzuschätzen [Pet98a]:

$$\mathrm{LDOS}(E, \boldsymbol{r}) \propto \int_0^{2\pi} \int_{k_{\parallel,\min}}^{k_{\parallel,\max}} \left|\psi_{\parallel}\right|^2 \exp\left(-\sqrt{\alpha^2 + k_{\parallel}^2}\, z\right) k_{\parallel}\, \mathrm{d}k_{\parallel}\, \mathrm{d}\theta \quad . \tag{7.2}$$

Der kleinste Wellenvektor $k_{\parallel,\min}$ entspricht im Fall der (111)-Oberfläche von Gold gerade dem Fermihals (siehe Abbildung 7.1 (c)). Petersen et al. argumentieren, dass für endliche z (also wenn die Spitze etwas von der Probe entfernt ist) der exponentielle Faktor in Gleichung 7.2, der im Wesentlichen den Transmissionsfaktor beschreibt, die Beiträge großer Wellenvektoren $k_{\parallel}$ stark unterdrückt, sodass effektiv nur der Fermihals einen Beitrag zum LDOS-Signal im STM geben kann. Dies soll auch der Grund sein, warum der äußere Ring recht verwaschen ist.

Allerdings bleiben in diesem Modell noch einige Fragen offen. So konnte in der analogen FT-Analyse von Cu(111) nur gelegentlich ein kaum zu trennender Doppel-Ring gefunden werden, was darauf zurückgeführt wurde, dass der Cu(111)-Oberflächenzustand an der Fermienergie dichter an der Bandkante der Volumenzustände liegt [Pet98a]. Außerdem kann die Oberflächenrekonstruktion auf Au(111) als Ursache nicht ausgeschlossen werden, zumal andere STM-Untersuchungen zeigen, dass die Herringbone-Struktur das Oberflächenpotential stark beeinflusst [Fuj97, Che98].

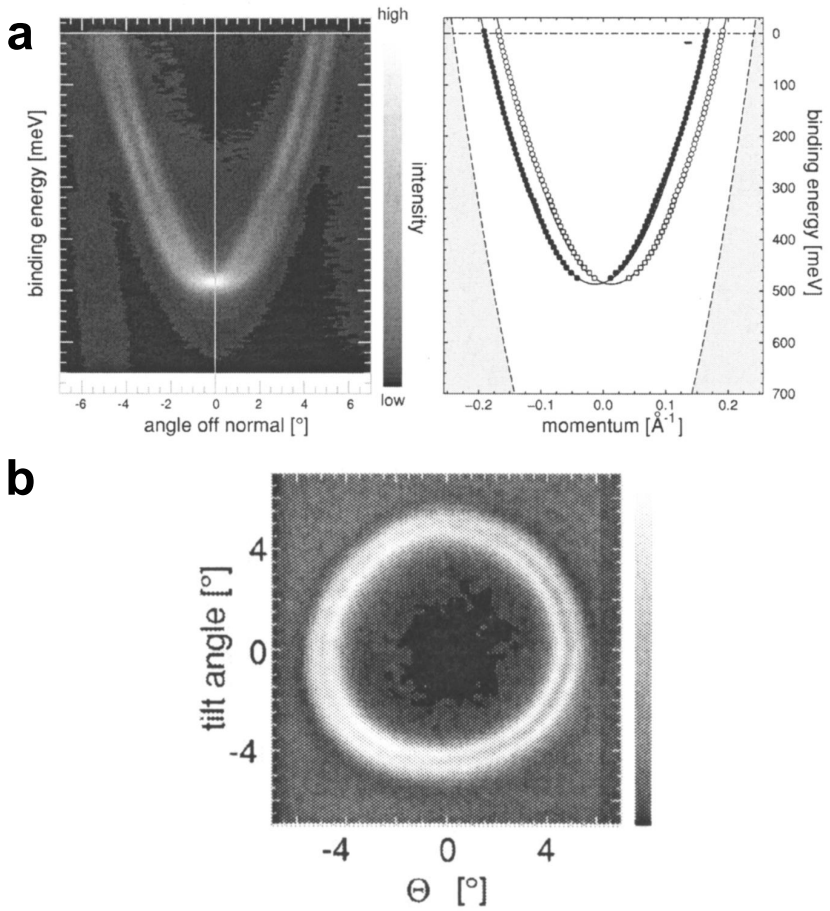

Abbildung 7.2: Messung des Au(111)-Oberflächenzustands mit winkelaufgelöster Photoemission (ARPES). (a) Die Daten von Reinert et al. [Rei01] zeigen, dass der Zustand aus zwei symmetrisch um $\overline{\Gamma}$ verschobene Parabeln besteht. (b) Da der Zustand parallel zur Oberfläche isotrop ist, besteht die Fermikontur aus zwei konzentrischen Kreisen mit $k_{\mathrm{F},1} = 0,167\text{Å}^{-1}$ und $k_{\mathrm{F},2} = 0,192\text{Å}^{-1}$.

Hochauflösende ARPES-Messungen an Au(111) von LaShell et al. [LaS96] und später von Reinert et al. [Rei01] zeigen zudem, dass der Oberflächenzustand (vermutlich aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung) in zwei parallel verschobene Parabeln im reziproken Raum aufgespalten ist. Die Fermi-Kontur besteht aus zwei konzentrischen Kreisen, wobei der äußere einen Radius von $0,19\,\text{Å}^{-1}$ hat, also vergleichbar dem von Petersen et al. gemessenen Wert von $0,21\,\text{Å}^{-1}$, zumal die äußere Kontur in Abbildung 7.1 (b) recht diffus ist. Allerdings wurde in STS-Messungen der Dispersion (also bei variablen Energien) auf Au(111) kein Hinweis auf ein Aufspalten des Oberflächenbandes gefunden, wie etwa Schwebungseffekte in den stehenden Wellenmustern [Bür99]. Dennoch ist die Schlussfolgerung, dass die Doppelring-Struktur nur auf den Beitrag von Volumenelektronen zurückgeführt werden kann, nicht ohne Einschränkung zu akzeptieren.

Im Folgenden soll anhand von eigenen Untersuchungen an Cu(100) und Ag(110) geklärt werden, ob Volumenzustände wirklich zur Ausbildung von stehenden Elektronen-

wellen im STM beitragen können und inwiefern die elektronische Struktur mit dem STM untersucht werden kann.

7.2 Verlauf von Volumenbandkanten im *k*-Raum

Diese Untersuchungen wurden durch die Messungen der Orts- und Energieabhängigkeit der Wellenmuster der Feldemissionsresonanzen in Kapitel 6 motiviert. Abbildung 7.3 zeigt die Fortsetzung der Dispersionsmessung in Abbildung 6.9 für Energien unterhalb des Vakuumniveaus. Dabei fällt auf, dass von knapp unter 2 V bis zum Einsatz der ersten Feldemissionsresonanz bei 4,9 V klare Oszillationen an der Stufenkante (linke Seite) und vor allem an einem Punktdefekt (Mitte des Bildes) zu erkennen sind. Diese Elektronenwellen dispergieren mit zunehmender Energie und besitzen — im Gegensatz zu den in Kapitel 6 besprochenen Feldemissionsresonanzen — eine diskrete Wellenlänge, wie die 1D Fouriertransformation in Abbildung 7.3 (b) zeigt.

Dieser elektronische Zustand mit parabolischer Dispersionsrelation lässt sich mit der berechneten Bandstruktur vergleichen. Von Bedeutung ist nun, dass es in diesem Energiebereich keine Oberflächenzustände gibt; der Bildpotentialzustand setzt erst bei 4 eV ein. Also bleiben nur noch die projizierten Volumenzustände. Der Einsatz der Oszillationen liegt zwar etwas unter dem Minimum der Volumenbandkante an $\overline{\Gamma}$, die Dispersion folgt dem Verlauf der Bandkante mit $k_{\parallel}$ aber sehr gut.

Folgt man der Argumentation von Petersen et al., so ist klar, warum gerade die Band-

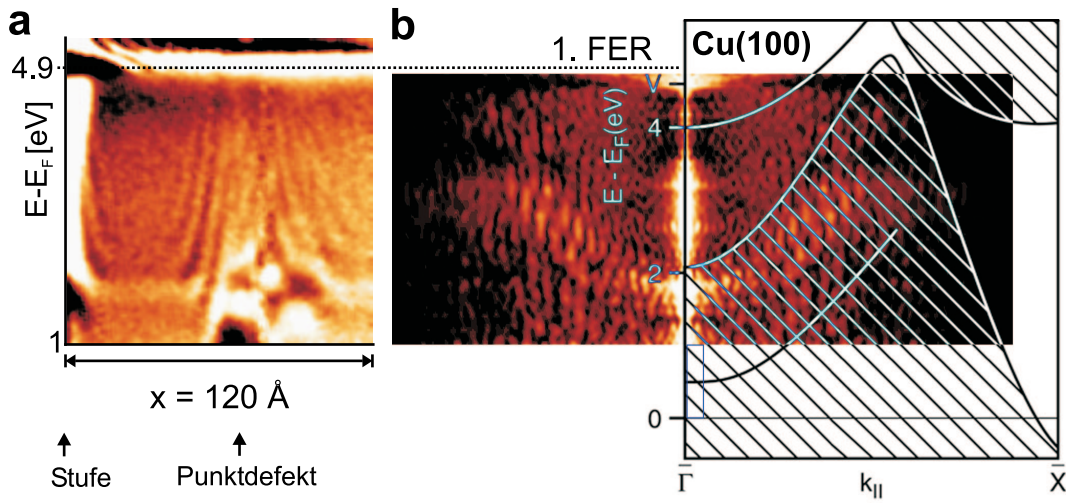

Abbildung 7.3: Dispersionsmessung auf Cu(100). (a) Das dI/dV-Signal wird in Abhängigkeit der Energie (Ordinate) und der Abstands x von einer Stufe auf der linken Seite (Abszisse) auf einer Farbskala aufgetragen. Ein Defekt etwa in der Mitte der x-Achse sorgt für Oszillationen im dI/dV-Signal. Bei 4,9 eV setzt die erste Feldemissionsresonanz (1. FER) ein, vergleiche dazu auch Abbildung 6.9. $I = 10\,\mathrm{nA}$. (b) 1D-FT von (a), zusammen mit einer berechneten Bandstruktur. Die projizierten Volumenzustände sind schraffiert eingezeichnet, das Vakuumniveau ist mit V markiert (nach [Gol85]).

kante im STM sichtbar wird. Nach Gleichung 7.2 sollten die Volumenzustände mit dem kleinsten $k_{\|}$ aufgrund des Transmissionsfaktors als einzige zum Tunnelstrom beitragen.

Vergleich mit Ag(110)

Um die Interpretation der Dispersionsmessung auf Cu(100) auf eine breitere Basis zu stellen, wurde untersucht, ob sich solche Oszillationen von Volumenelektronen auch auf anderen Oberflächen beobachten lassen, z.B. Ag(110). Der Oberflächenzustand von Ag(110) ist vor allem deshalb interessant, weil er nicht im Zentrum der Brillouin-Zone lokalisiert ist, sondern in der Bandlücke am Rand der Brillouinzone um $\overline{Y}$. An $\overline{\Gamma}$ gibt es dagegen über den ganzen relevanten Energiebereich projizierte Volumenzustände.

Abbildung 7.4 (a) zeigt eine Dispersionsmessung auf einer 45 Å breiten Terasse von Ag(110). Bei einer Energie von etwa $E_0 = 1,6\,\mathrm{eV}$ über dem Ferminiveau setzt der Oberflächenzustand von Ag(110) ein, was sich in einem starken Anstieg des $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$-Signals bemerkbar macht [Pas01b]. Die Maxima in $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$ dispergieren nicht kontinuierlich, sondern sind aufgrund des Confinements zwischen den Stufen quantisiert. Da der Oberflächenzustand am Rand der Oberflächen-Brillouinzone liegt, nimmt mit zunehmender

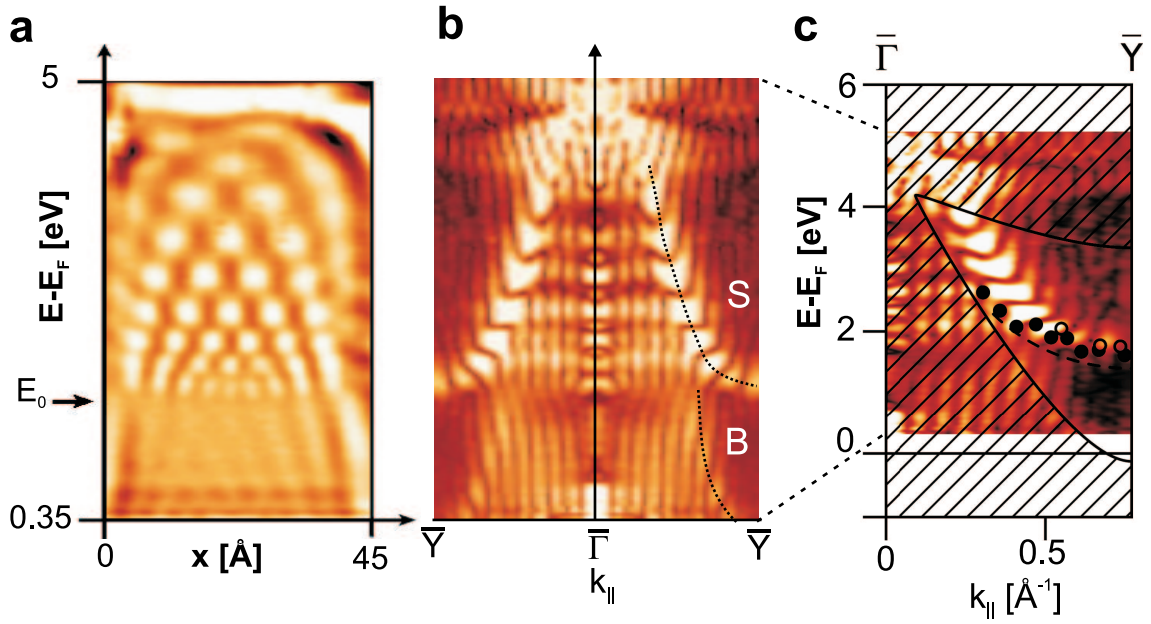

Abbildung 7.4: Dispersionsmessung auf Ag(110). (a) $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$-Signal zwischen zwei Stufen. Da es sich auf beiden Seiten um absteigende Stufe handelt, ist der Potentialtopf symmetrisch. Bei E_0 setzt der Oberflächenzustand ein, der aufgrund des Confinements zwischen den Stufen diskrete Energieniveaus ausbildet. Auch unterhalb von E_0 sieht man dispergierende Wellen [Daten: J. I. Pascual]. (b) 1D-FT von (a). Neben dem Oberflächenzustand S (obere gepunktete Kurve) bilden die Wellen unterhalb von E_0 ein separates Band B (untere gepunktete Kurve). Vertikale Linien in der Nähe von $\overline{\Gamma}$ sind ein Artefakt der Fourier-Transformation. (c) Vergleich von (b) mit der Bandstruktur (nach [Ho80, Gol85, Alt86]). Das untere Band liegt im Bereich der Volumenbandkante.

Energie die Wellenlänge der Oberflächenelektronen zu. Somit passen bei kleinen Energien mehr Wellenmaxima in den Potentialtopf als bei hohen. Aus Form und Lage der Maxima der Quantenzustände lassen sich wichtige Eigenschaften des Potentialtopfs ableiten. Bürgi et al. [Bür98] konnten die Analogie eines solchen Resonators für Oberflächenelektronen mit einem optischen Fabry-Pérot-Etalon nachweisen. Die Energieabhängigkeit des Reflexionskoeffizienten sowie unterschiedliche Streueigenschaften für auf- und absteigende Stufen lassen sich so quantifizieren.

Für den in diesem Kapitel untersuchten Einfluss der Volumenelektronen ist aber der Energiebereich unterhalb der Einsatzenergie E_0 wichtiger. Auch dort lassen sich dispergierende Wellenmuster erkennen. Diese Wellenmuster weisen ebenfalls eine zunehmende Wellenlänge mit steigender Energie auf. Der Energieverlauf ist aber kontinuierlich und nicht in trennbaren Niveaus quantisiert. Die Intensität des $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$-Signals ist deutlich schwächer als bei den Oberflächenelektronen, dank des Confinements zwischen den Stufen sind aber ausreichend Wellenfronten vorhanden, um die Dispersion zu messen. Die fehlende Quantisierung lässt darauf schließen, dass das Stufenpotential für diese Elektronen schwächer ist als für den Oberflächenzustand. Betrachtet man den Übergang bei E_0 von diesen Oszillationen zu den quantisierten Wellenmustern des Oberflächenzustands, so stellt man fest, das sich dort eine Diskontinuität bemerkbar macht. Eine 1D-Fouriertransformation verdeutlicht diese Beobachtung (Abbildung 7.4 (b)). Das Oberflächenband ist klar von dem unterhalb von E_0 erscheinenden Band getrennt. Werden die experimentellen Ergebnisse mit der Bandstruktur von Ag(110) verglichen (Abbildung 7.4 (c)), so stellt sich heraus, das das untere Band gerade im Bereich der Volumenbandkante liegt. Offensichtlich handelt es sich hier also um Oszillationen, die von Volumenelektronen stammen. Die Abweichungen der FT-STM-Messungen vom theoretisch erwarteten parabolischen Verlauf des Oberflächenbandes wurde von Pascual et al. [Pas01b] auf den Einfluss des periodischen Gitterpotentials, also den Blochwellencharakter der Ag(110)-Oberflächenelektronen zurückgeführt.

Die Schlussfolgerung, dass die Oszillationen unterhalb von E_0 von Volumenelektronen verursacht werden, wird durch die geringere $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$-Intensität und die Übereinstimmung in der Bandstruktur motiviert. Der Beitrag der Oberflächenelektronen zum $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$-Signal scheint derart dominant zu sein, dass das den Volumenelektronen zugeschriebene Band nicht mehr oberhalb von E_0 beobachtet werden kann. Dies könnte auch der Grund sein, warum auf den (111)-Oberflächen der Edelmetalle, von denen es zahlreiche in der Literatur beschriebene STM-Untersuchungen gibt, außer durch Petersen et al. [Pet98a] keinerlei Anzeichen für den Beitrag von Volumenelektronen gefunden wurden.

Die Beobachtungen an der Bandlücke um $\overline{Y}$ auf Ag(110) macht es notwendig, das Erklärungsmodell gemäß Gleichung 7.2 von Petersen et al. zu revidieren. Stellt auf Au(111) und in unseren Ergebnissen auf Cu(100) die Bandkante gerade die Volumenelektronen mit dem kleinsten $k_{\|}$-Vektor dar, so sind es bei Ag(110) die Elektronen mit dem *größten* Wellenvektor. Bei Ag(110) kann somit nicht mehr durch den k-abhängigen Transmissionsfaktor erklärt werden, warum genau die Bandkante im STM abgebildet wird, da nach Gleichung 7.1 kleinere Wellenvektoren längere Abklinglängen ins Vakuum ergeben

sollten. Vielmehr sollte die Tatsache von Bedeutung sein, dass die Bandkante den Grenz-Wellenvektor der projizierten Volumenzustände bildet. Die Situation ist vergleichbar mit den Friedel-Oszillationen dreidimensionaler Zustände [Fri58], die bereits in Abschnitt 3.3.2 erwähnt wurden. Auch hier trägt ein Kontinuum von Zuständen bis zu einem Grenzwert bei; im Fall der Friedel-Oszillationen ist dieser Grenzwert der Fermi-Wellenvektor k_{F}. Die Integration über die Zustände führt im Ortsraum zu Oszillationen mit der Wellenlänge $2k_{\mathrm{F}}$. In unserem Fall der auf die Oberfläche projizierten Volumenzustände ist der Grenzwert die Bandkante. Deren zugehöriger k-Wert entspricht den in der Tunnelspektroskopie beobachteten Oszillationen des $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$-Signals.

7.3 Diskussion der Abbildung von Bandkanten

Eine vollständige Erklärung für die Abbildung der Bandkanten in der Rastertunnelspektroskopie kann erst durch Berechnung der lokalen Zustandsdichte der auf die jeweilige Oberfläche projizierten Volumenbänder gegeben werden, aus der sich STM-Simulationen ableiten lassen. In den STM-Simulationen wird neben der Zustandsdichte auch der abstands- und wellenvektorabhängige Transmissionsfaktor mit einbezogen. Solche Rechnungen werden zur Zeit von A. Dick und J. Neugebauer am Fritz-Haber-Institut durchgeführt, sind aber noch nicht abgeschlossen.

Es kann aber vermutet werden, dass an den direktionalen Bandlücken der elektronischen Oberflächenstruktur die Volumenbänder abgeflacht sind, wie das im elementaren eindimensionalen Bändermodell der Fall ist. Flache Bänder sind aber vereinfacht gesprochen mit einer hohen Zustandsdichte verbunden. In diesem Bild, das natürlich die konkrete Bandstruktur der Oberfläche vernachlässigt, ist verständlich, warum sich die Bandkanten mit STM-Methoden, die die lokale Zustandsdichte messen, vom Rest der Volumenzustände unterscheiden lassen.

Die Messung in Abbildung 7.4 bildet Volumen- und Oberflächenzustände gleichzeitig ab. Dabei wird deutlich, dass die Oberflächenzustände ein viel stärkeres $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$-Signal erzeugen als die Volumenzustände. Dies mag daran liegen, dass das Potential der Stufen, die als Streuzentren benutzt werden, für Volumenzustände höchstwahrscheinlich niedriger ist. Ein ähnliches Argument wurde von Ortega et al. für den Übergang von Terrassen- zu Stufenmodulation bei vizinalen Kupferoberflächen benutzt (siehe Abschnitt 5.4). Zudem erwartet man für dreidimensionale Zustände, dass die Amplitude der Friedel-artigen Ozillationen lateral deutlich schneller abklingt als bei zweidimensionalen Oberflächenzuständen [Pet98a]. Die wesentlich schwächeren Oszillationen der Volumenzustände könnten auch erklären, warum die Abbildung der Bandkanten bzw. der Beitrag von Volumenzuständen zur Abschirmung von Defekten an Edelmetalloberflächen in der STM-Literatur nur in [Pet98a] Erwähnung findet: Sobald der Oberflächenzustand einsetzt, dominiert er die elektronische Struktur, und der Beitrag der Bandkanten verschwindet völlig im Untergrund (Abb. 7.4).