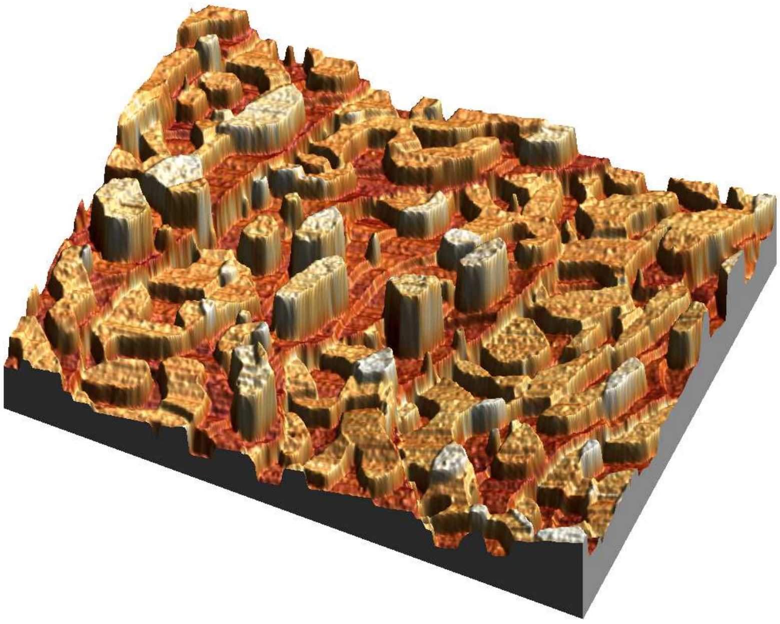
Thermospannung bei der Rastertunnelmikroskopie der metallischen Heterostruktur Blei auf Kupfer (111)



Vom Fachbereich Physik der Universität Duisburg-Essen zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Dissertation

von

Winfried Langenkamp

aus

Witten

Referent: Prof. Dr. Rolf Möller
Korreferent: Prof. Dr. Andreas Wucher
Tag der mündlichen Prüfung: 22. Februar 2008

Die Abbildung auf der Titelseite stellt in einer Falschfarbendarstellung die Daten dar, die auf Seite 58 als Abbildung 6.4 erläutert werden. Die Topographie dient hier als Höheninformation, die Thermospannung wurde für die Farbinformation benutzt.

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1

Einleitung

Motivation

Das Rastertunnelmikroskop ist seit über zwanzig Jahren ein sehr erfolgreiches Gerät zur Analyse der Oberfläche von elektrisch leitenden Materialien. Wenn Probe und Spitze des Rastertunnelmikroskops unterschiedliche Temperaturen haben, entsteht zwischen ihnen eine Spannung. Diese Thermospannung liefert zusätzliche Informationen, die mit der elektronischen Struktur der Probe zusammenhängen.

Legierungen von Blei und Kupfer sind technisch wichtig, daher wurde das System aus Blei auf Kupferoberflächen schon früh und ausführlich untersucht.

Bei Raumtemperatur aufgewachsenes Blei ist auf der Kupfer(111)-Oberfläche sehr mobil und sammelt sich zu sehr glatten, gleichmäßigen Inseln an. Diese Inseln haben spezielle elektronische Eigenschaften („Quantentopfzustände“), die von der Höhe der Inseln abhängen. Viele physikalische Eigenschaften des Bleis werden von dieser besonderen elektronischen Struktur beeinflusst.

In dieser Arbeit wurden Bleiinseln auf Kupfer untersucht, um ausgehend von den bekannten elektronischen Eigenschaften der Bleiinseln die Thermospannung besser zu verstehen.

Gliederung

In Kapitel 2 wird das Messprinzip des Rastertunnelmikroskops sowie eine Erläuterung der Grundlagen, die zur zusätzlichen Thermospannung führen, vorgestellt.

Die verwendete Vakuumapparatur, die durchgeführten Experimente und der Ablauf der Thermospannungs-Messungen mit dem Rastertunnelmikroskop werden in Kapitel 3 beschrieben.

In Kapitel 4 wird das Verhalten von aufgedampftem Blei auf Kupfer (111) von einzelnen Atomen bis hin zum Wachstum von Inseln beschrieben.

Im folgenden Kapitel 5 findet sich eine kurze Erläuterung zu elektronischen Zuständen, die nur an Festkörperoberflächen beziehungsweise in dünnen Schichten auftauchen.

Im 6. Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse vorgestellt.

Im anschließenden Kapitel 7 wird ein Modell entwickelt, wie die Thermospannungsmessungen über die Quantentopfzustände der Bleiinseln interpretiert werden können.

Schließlich enthält Kapitel 8 eine Zusammenfassung der Ergebnisse und eine Einordnung dieser Arbeit.

Kapitel 2

Messmethode: Rastertunnelmikroskopie mit Thermospannung

In diesem Kapitel wird ausgehend von der Bardeen-Theorie des Tunnelprozesses erläutert, wie es zu einer temperaturabhängigen Spannung zwischen Spitze und Probe in einem Rastertunnelmikroskop kommt.

Anschliessend wird die Methode beschrieben, wie an diesem Experiment STM-Bilder und die Thermospannung gemessen werden.

2.1 Prinzip des Rastertunnelmikroskops

Wenn man eine metallische Spitze an eine metallische Probe annähert, zwischen denen man eine Spannung angelegt hat, kann man schon einen elektrischen Strom messen, bevor die beiden Materialien sich mechanisch berühren. Diesem Strom liegt der quantenmechanische Tunneleffekt zugrunde, der erklärt, wie Teilchen eine Potentialbarriere überwinden können, an der sie klassisch reflektiert würden. Dieser Strom nimmt mit wachsendem Abstand exponentiell ab, da die Potentialbarriere dadurch breiter wird.

Wenn man die Spitze parallel zur Oberfläche über die Probe rastert und dabei den Strom über eine Abstandsregelung konstant hält, kann man die Oberfläche der Probe abbilden. Ein solches Rastertunnelmikroskop (*scanning tunneling microscope*, STM) wurde zuerst in [Bin82a, Bin82b] vorgestellt.

Zur Rasterung und Abstandsregelung benutzt man Piezokeramiken, die ihre Länge je nach angelegter Spannung verändern. Damit ist es möglich, einzelne Atome abzubilden.

2.2 Tunnelstrom

Eine Möglichkeit, den Tunnelstrom durch eine isolierende Schicht[1] zu beschreiben, formulierte Bardeen 1961 in [Bar61]: Damit Elektronen aus einem Material (der Spitze) in ein anderes (die Probe) übergehen[2], müssen Zustände gleicher Energie in Spitze und Probe vorliegen; die Zustände der Spitze müssen besetzt sein, die Zustände der Probe unbesetzt. Die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang von einem Zustand μ in den anderen ν wird über das Übergangs-Matrixelement $M_{\mu\nu}$ bestimmt. Dieses errechnet sich als

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int \left(\Psi_\mu^\star \vec{\nabla} \Psi_\nu - \Psi_\nu \vec{\nabla} \Psi_\mu^\star \right) \mathrm{d}\vec{S} \,, \tag{2.1}$$

dabei ist $\hbar$ das reduzierte Wirkungsquantum, m ist die Elektronenmasse, Ψ_μ und Ψ_ν die Wellenfunktionen der Zustände μ und ν; integriert wird über eine beliebige Fläche, die die beiden Materialien trennt.

Der messbare Tunnelstrom lautet aufgrund dieser Überlegung:

$$I_\mathrm{t} = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} \underbrace{f_\mathrm{S}(E_\mu)}_{\boxed{\text{Zustand in der Spitze besetzt?}}} \underbrace{(1 - f_\mathrm{P}(E_\nu - eU))}_{\boxed{\text{Zustand in der Probe frei?}}} \underbrace{\delta(E_\mu - E_\nu)}_{\boxed{\text{Energie gleich?}}} |M_{\mu\nu}|^2 \,. \tag{2.2}$$

Dabei wird über alle Kombinationen von Zuständen der Probe μ und der Spitze ν summiert. f_S und f_P sind die Fermiverteilungen von Spitze bzw. Probe, e ist die Elementarladung und U die angelegte Spannung.

In [Ter85] wurden diese Berechnungen für die Gold-(110)-Oberfläche mit einfachen Annahmen über die Wellenfunktionen durchgeführt.

Für die praktische Berechnung ist es einfacher, statt über alle Zustände zu summieren, ein Integral über die Zustandsdichten zu berechnen:

$$I_\mathrm{t} \sim \int \underbrace{\rho_\mathrm{S}(E)\, f_\mathrm{S}(E)}_{\boxed{\text{Besetzte Zustände der Spitze}}} \underbrace{\rho_\mathrm{P}(E + eU)\ (1 - f_\mathrm{P}(E + eU))}_{\boxed{\text{Freie Zustände der Probe}}} \underbrace{T(d, E)}_{\boxed{\text{Transmissionswahrscheinlichkeit}}} \mathrm{d}E \,, \tag{2.3}$$

dabei ist I_t der Tunnelstrom, $\rho_\mathrm{S}(E)$ bzw. $\rho_\mathrm{P}(E)$ die Zustandsdichten von Spitze und Probe, U die von außen angelegte Spannung, $f_\mathrm{S}(E)$ und $f_\mathrm{S}(E)$

[1] im STM häufig Vakuum, aber auch Luft oder Wasser

[2] Oder umgekehrt: Die Richtung des Stroms wird durch die von außen angelegte Spannung bestimmt.

die Fermiverteilungen von Spitze und Probe und $T(d, E)$ eine vom Abstand d zwischen Spitze und Probe abhängige Transmissionswahrscheinlichkeit.

Eine Schwierigkeit bei diesem Ansatz besteht darin, die Transmissionswahrscheinlichkeit $T(d, E)$ anzugeben. Wenn man den Tunnelprozess eindimensional betrachtet und das Tunnelpotential als lineare Interpolation der Austrittsarbeiten der beiden Materialien annähert, kann man $T(d, E)$ über die WKB-Näherung abschätzen zu [Ham93, Wie94]:

$$T(d,E) \;=\; \exp\left(-\frac{2d\sqrt{2m}}{\hbar}\sqrt{\Phi+\frac{eU}{2}-E}\right)\;. \tag{2.4}$$

Dabei ist d der Abstand zwischen Spitze und Probe, m die Masse der Elektronen, $\hbar$ das reduzierte Wirkungsquantum, Φ das mittlere Austrittspotential der beiden Materialien, e die Elementarladung, U die angelegte Spannung und E die Energie des betrachteten Elektrons.

In Gleichung 2.4 ist die Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand zwischen Spitze und Probe und von der Höhe der Potentialbarriere enthalten. In Gleichung 2.3 erkennt man aber, dass auch die Besetzungswahrscheinlichkeiten und Zustandsdichten von Probe und Spitze den Tunnelstrom beeinflussen. In Abbildung 2.1 sind die einzelnen Terme von Gleichung 2.3 veranschaulicht.

Den Faktor $T(d, E)$ kann man, wie hier geschehen, als einen eigenen Term in Gleichung 2.3 auffassen. Eine andere häufige Schreibweise fasst ihn mit der Zustandsdichte der Probe zusammen, in

$$\widetilde{\rho}_{\mathrm{P}}(d,E) \;=\; \rho_{\mathrm{P}}(E)\; T(d,E) \tag{2.5}$$

ist $\widetilde{\rho}_{\mathrm{P}}(d, E)$ die Zustandsdichte der Probe im Vakuum.

In den meisten Anwendungen liegen die Tunnelspannungen U bei unter 1 V, die Austrittsarbeiten bei etwa 4 V, die Temperatur bei Raumtemperatur oder darunter. Der Abstand wird so geregelt, dass der resultierende Tunnelstrom bei weniger als 1 nA konstant ist. Der Abstand beträgt dann etwa 0,5 nm.

Dieses Modell beschreibt nur Prozesse, bei denen das Elektron während des Tunnelprozesses seine Energie beibehält. Inelastische Tunnelprozesse, bei denen das Elektron einen Teil seiner Energie abgibt, sind möglich, wenn Zustände niedrigerer Energie unbesetzt sind. Je größer die Tunnelspannung U ist und je weiter die Fermiverteilungen temperaturbedingt verbreitert sind, um so wahrscheinlicher werden solche Prozesse. In diesen Fällen haben die Elektronen viele Zustände zur Auswahl, in die sie wechseln können. Die freiwerdende Energie kann Phononen anregen (siehe zum Beispiel [Sti98, Kim02]) oder — bei großer

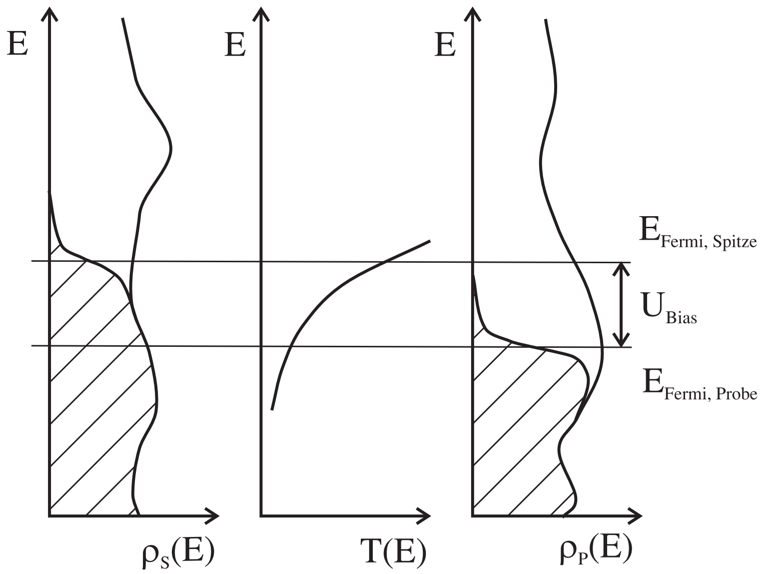


Abbildung 2.1: Dargestellt sind rechts und links Zustandsdichten $\rho(E)$ von Probe und Spitze. Die aufgrund der Fermiverteilungen und der angelegten Spannung U_{Bias} besetzten Zustände sind schraffiert dargestellt. Die Transmissionswahrscheinlichkeit $T(E)$ für Elektronen hoher Energie ist höher, da sie einen geringeren Potentialwall überwinden müssen. Das Produkt aus besetzten Zuständen der Spitze, unbesetzten Zuständen der Probe und dem Transmissionsterm ist üblicherweise um die Fermienergie konzentriert.

Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand — als Licht abgestrahlt werden (zum Beispiel in [Hof01]). Auch bei diesen Experimenten ändern weniger als 1 % der Elektronen ihre Energie; diese Elektronen zu vernachlässigen liefert also trotzdem gute Näherungen für den Tunnelstrom.

2.3 Thermisch getriebener Tunnelstrom

Wenn keine Spannung zwischen Spitze und Probe anliegt, muss man Ströme in beide Richtungen betrachten. Der Gesamtstrom ergibt sich als Differenz zweier Terme entsprechend Gleichung 2.3. Mit einfachen Umformungen erhält man

$$I_{\mathrm{thermo}} \sim \int \rho_{\mathrm{S}}(E)\, \rho_{\mathrm{P}}(E)\ \ (f_{\mathrm{S}} - f_{\mathrm{P}})\ \ T(d, E)\, \mathrm{d}E\ . \qquad (2.6)$$

Der interessante Punkt ist der Term $(f_{\mathrm{S}} - f_{\mathrm{P}})$: Wenn Spitze und Probe die gleiche Temperatur haben, sind die Fermiverteilungen identisch, dieser Term ist Null und der Tunnelstrom ist auch Null. (Tatsächlich kann man dann immer noch ein thermisches Rauschen des Tunnelstroms beobachten.)

Für experimenttypische Temperaturen von Spitze und Probe ist dieser Term in Abbildung 2.2 aufgetragen. Dort erkennt man, dass es sich um eine ungerade Funktion handelt, die um die Fermienergie konzentriert ist. Wenn die anderen Faktoren des Integrals konstant bezüglich der Energie sind, ist das Integral Null. Variationen, zum Beispiel der Zustandsdichte, innerhalb eines Bereichs von wenigen $k_{\mathrm{B}}T$ um die Fermienergie erzeugen jedoch einen Tunnelstrom.

Als erste Näherung kann man angeben, dass der thermisch induzierte Strom proportional zur Ableitung der Zustandsdichten ist. Weitergehende Aussagen erfordern eine (numerische) Integration von Gleichung 2.6.

2.4 Thermospannung

Experimentell kommt zu diesem Strom I_{thermo} der Strom hinzu, der durch die extern angelegte Spannung U erzeugt wird:

$$I_{\mathrm{tunnel}} \ = \ I_{\mathrm{thermo}} + \sigma_{\mathrm{tunnel}} U \qquad (2.7)$$

Dabei ist σ_{tunnel} die Leitfähigkeit der Tunnelbarriere.

Eine Möglichkeit, den Thermostrom getrennt zu messen, besteht darin, die Spannung U so zu regeln, dass der Gesamtstrom Null wird. Die dafür nötige

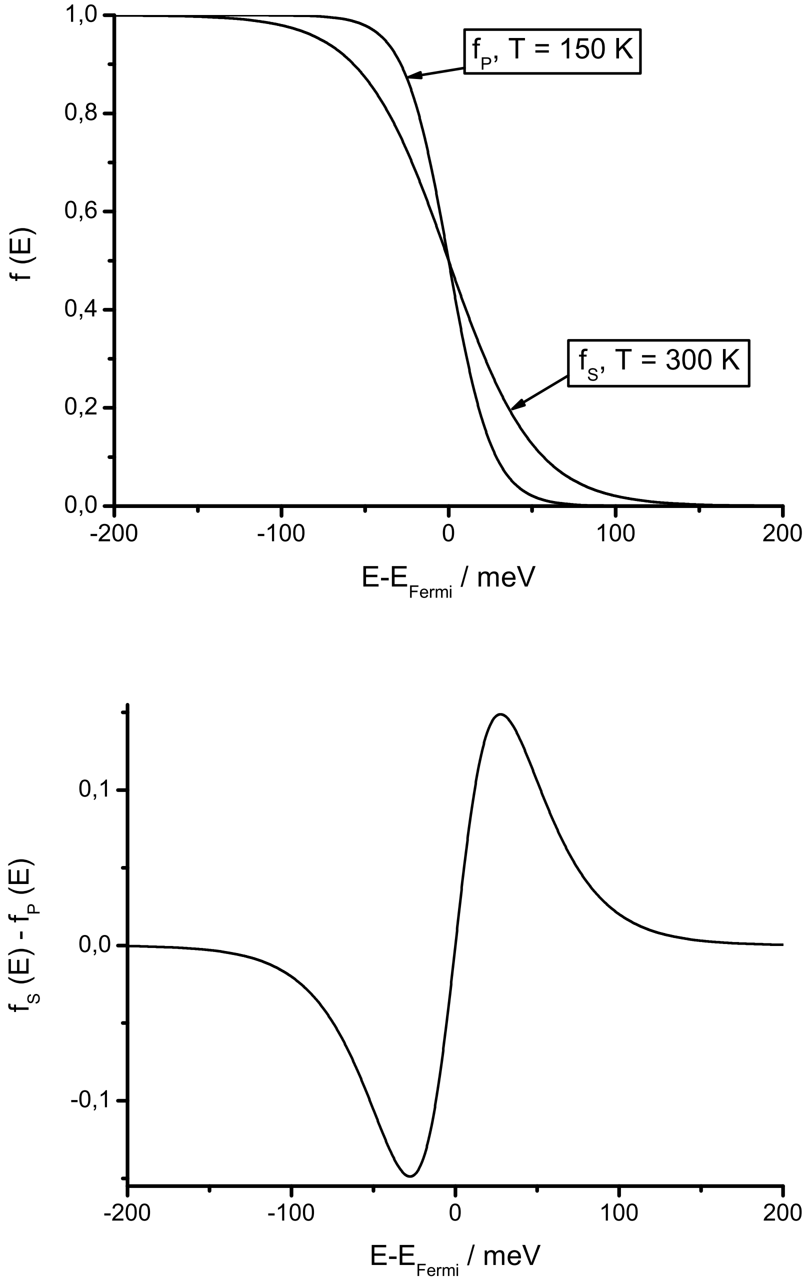


Abbildung 2.2: Oben: Fermifunktionen bei verschiedenen Temperaturen. Die Energie E ist als Differenz zur Fermienergie angegeben. Unten: Differenz der Fermifunktionen $f_{\mathrm{S}} - f_{\mathrm{P}}$.

Spannung entspricht (bis auf das Vorzeichen) einer den Thermostrom treibenden Thermospannung.

$$\begin{aligned} I_{\text{tunnel}} &\stackrel{!}{=} 0 \\ \Rightarrow U &= -\frac{I_{\text{thermo}}}{\sigma_{\text{tunnel}}} \end{aligned} \tag{2.8}$$

Über die Leitfähigkeit der Tunnelbarriere kann man damit die Thermospannung aus dem Thermostrom errechnen. Unter der Annahme niedriger Temperaturen, kleiner Temperaturdifferenzen und linearer Zustandsdichten kamen Støvneng und Lipavský in [Stø90] zu dem Ergebnis

$$\begin{aligned} U_{\text{thermo}} &= \frac{\pi^2 {k_{\text{B}}}^2}{3e} \cdot \left(T_{\text{S}}^2 - T_{\text{P}}^2\right) \\ &\cdot \left\{ \underbrace{\left.\frac{\frac{\partial}{\partial E}\rho_{\text{P}}}{\rho_{\text{P}}}\right|_{E=E_{\text{F}}}}_{A} + \underbrace{\left.\frac{\frac{\partial}{\partial E}\rho_{\text{S}}}{\rho_{\text{S}}}\right|_{E=E_{\text{F}}}}_{B} + \underbrace{\frac{d}{\hbar}\sqrt{\frac{2m}{\Phi}}}_{C} \right\} . \end{aligned} \tag{2.9}$$

Dabei ist k_{B} die Boltzmannkonstante, e die Elementarladung, T_{S} und T_{P} sind die Temperaturen von Spitze und Probe, ρ_{S} und ρ_{P} die Zustandsdichten von Spitze und Probe. d ist der Abstand zwischen Spitze und Probe. $\hbar$ ist das reduzierte Wirkungsquantum, m die Elektronenmasse und Φ das mittlere Austrittspotential von Spitze und Probe.

Die Thermospannung ist also in dieser Näherung zunächst abhängig von den Temperaturen von Spitze und Probe.

Term A ist die normierte Ableitung der Zustandsdichte der Probe an der Fermienergie; diese kann von Ort zu Ort auf der Probe unterschiedlich sein.

Term B enthält die gleiche Information für die Spitze; während eines Scans sollte die Spitze sich nicht ändern, daher sollte dieser Term konstant sein.

Term C wird bestimmt durch den globalen Parameter Φ. Wenn sich der Abstand d während der Messung nicht ändert, ist auch dieser Term konstant.

Gleichung 2.9 legt also nahe, dass ein konstanter Untergrund (*Offset*) der Thermospannung durch Eigenschaften der Spitze und des experimentellen Aufbaus gegeben ist, die Unterschiede der Thermospannung aber durch die Eigenschaften der Zustandsdichte an verschiedenen Orten der Probe hervorgerufen werden.

2.5 Messprinzip

Während eines Scans müssen Spitze und Probe auf einem Abstand gehalten werden, der einen messbaren Tunnelstrom ermöglicht; gleichzeitig soll der Tunnelstrom Null sein. Um dies zu ermöglichen, werden zwei Regelkreise benutzt, die gleichzeitig arbeiten. Eine kleine Wechselspannung (ca. 2 mV, 2 kHz) wird an den Tunnelkontakt angelegt. Im Tunnelstrom können dann alternierende und konstante Anteile voneinander getrennt werden:

Durch eine Mittelung wird der Wechselstromanteil des Tunnelstroms entfernt, der gemittelte Tunnelstrom wird auf den Sollwert Null geregelt, indem die Tunnelspannung U eingestellt wird. Diese Spannung wird als Thermospannung vom Computer gemessen.

Ein zweiter Regler erhält als Regelgröße den (logarithmierten) gleichgerichteten Tunnelstrom. Wenn der erste Regler den mittleren Strom auf Null regelt, wird dieser Anteil nur durch den Wechselstrom hervorgerufen. Den Abstand d zwischen Spitze und Probe stellt der zweite Regler so ein, dass dieser Strom konstant ist. Auch die Höheninformation wird vom Computer gespeichert und liefert Bilder konstanter Tunnelleitfähigkeit.

2.6 Thermospannung bei konstanter Tunnelleitfähigkeit

Nach Gleichung 2.9 erwartet man zunächst keinen Einfluss auf die Thermospannung, wenn sich die Zustandsdichte der Probe von einem Ort der Probe zu einem anderen ändert. Wenn man jedoch bedenkt, dass bei der Messung nicht der Abstand d, sondern die Tunnelleitfähigkeit σ konstant gehalten wird, erkennt man eine Abhängigkeit:

Angenommen, die Zustandsdichte der Probe erhöhe sich von $\rho_{\mathrm{P},0}$ auf $(1+x)\rho_{\mathrm{P},0}$. Dann erhöht sich auch die Leitfähigkeit um den Faktor $(1+x)$. Die Regelung wird nun die Spitze zurückziehen, bis wieder die ursprüngliche Leitfähigkeit erreicht ist. Das ist dann der Fall, wenn

$$\rho_{\mathrm{P},0}\; T(d_0, E_{\mathrm{Fermi}}) \;=\; (1+x)\;\rho_{\mathrm{P},0}\; T(d(x), E_{\mathrm{Fermi}}) \tag{2.10}$$

ist. Dabei ist d_0 der Abstand zwischen Spitze und Probe bei ursprünglicher Zustandsdichte und $d(x)$ der Abstand gleicher Tunnelleitfähigkeit bei erhöhter Zustandsdichte. E_{Fermi} ist die Fermienergie. Mit $T(d,E)$ aus Gleichung 2.4 errechnet man die Strecke Δd, um die die Spitze zurückgezogen wird, zu:

$$
\begin{aligned}
\Delta d &= d(x) - d_0 \\
&= \frac{\ln(1+x)}{\sqrt{\frac{8m}{\hbar^2}\,(\Phi - E_{\mathrm{Fermi}})}} \\
&= \frac{\ln(1+x)}{R\,\sqrt{\frac{\Phi - E_{\mathrm{Fermi}}}{\mathrm{eV}}}}\ , \text{ mit} \qquad (2.11) \\
R &\approx\ 10{,}25\ \frac{1}{\mathrm{nm}}\ . \qquad (2.12)
\end{aligned}
$$

Mit einer Austrittsarbeit $(\Phi - E_{\mathrm{Fermi}})$ von 4 eV errechnet man damit zum Beispiel, dass die Spitze bei einer Verdoppelung der Zustandsdichte ($x = 1$) um $\Delta d = 0{,}013$ nm zurückgezogen wird.

Aus Term C in Gleichung 2.9 erhält man damit eine Änderung der Thermospannung $\Delta U_{\mathrm{thermo}}$. Mit Temperaturen von Spitze und Probe von $T_{\mathrm{S}} = 170$ K und $T_{\mathrm{P}} = 300$ K ergibt sich in diesem Beispiel $\Delta U_{\mathrm{thermo}} = 65$ µV.

2.7 Tunnelspektroskopie

Man spricht von Tunnelspektroskopie (*scanning tunneling spectroscopy*, STS), wenn bei festem Tunnelabstand d die Tunnelspannung verändert und dabei die Änderung des Tunnelstroms aufgezeichnet wird.

Häufig wird dazu mit einer zusätzlichen Wechselspannung die Tunnelspannung variiert ($\mathrm{d}V$) und die dadurch hervorgerufene Änderung des Tunnelstroms ($\mathrm{d}I$) mit einem Lock-In-Detektor aufgenommen. Die interessante Größe ist dann $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$.

R. M. Feenstra und andere haben in [Fee87] gezeigt, dass $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$ mit der Zustandsdichte der Probe ρ_{P} korreliert ist. Aus $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$ kann man jedoch nicht direkt die Zustandsdichte errechnen, plötzliche Änderungen der Zustandsdichte sind lediglich als Struktur in $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$ sichtbar.

Ein Versuch, eine Methode aufzustellen, mit der aus $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$ die Zustandsdichten erhalten werden können, findet sich zum Beispiel in [Ukr95].

Kapitel 3

Versuchsaufbau – Experimentelles

In diesem Kapitel wird zunächst die verwendete Tunnel-Mikroskopie-Anlage beschrieben, an der das bei variabler Temperatur arbeitende Rastertunnelmikroskop (VT-STM) angeschlossen ist.

Im Anschluss daran werden die üblichen Schritte bei der Durchführung eines Experiments beschrieben.

3.1 Tunnel-Mikroskopie-Anlage

Die Tunnel-Mikroskopie-Anlage ist in einen sandgefüllten Stahlrohr-Rahmen montiert, der auf luftgefederten Füßen gelagert ist. Damit ist das Experiment weitgehend von Gebäudeschwingungen, die zum Beispiel durch Trittschall, zuschlagende Türen oder Kraftfahrzeuge auf nahen Straßen erzeugt werden, entkoppelt.

Bei der Untersuchung von Oberflächen mit einem Rastertunnelmikroskop haben häufig schon kleine Verunreinigungen großen Einfluss auf die Oberfläche. Aus diesem Grund werden die Experimente im Ultrahochvakuum (UHV), also bei einem Druck $p \leq 1 \cdot 10^{-10}$ mbar, durchgeführt.

Dieses Vakuum wird mithilfe diverser Pumpen erzeugt und aufrechterhalten. Ein Vorvakuum wird schon in einem Nebenraum erzeugt, um die Schwingungen der dazu benötigten Drehschieberpumpen nicht in die Anlage einzukoppeln. Diese Pumpen erzeugen einen Druck in der Größenordnung von $p \approx 1 \cdot 10^{-2}$ mbar.

Direkt an der Anlage befindet sich eine Turbomolekularpumpe, die in der Kammer einen typischen Druck von $p \approx 1 \cdot 10^{-9}$ mbar erzeugt. Wenn dieser Druck erreicht ist, wird die Kammer mit einem Ventil von der Turbopumpe getrennt und über Ionengetterpumpen weitergepumpt. Diese erreichen dann Drücke von $p \approx 5 \cdot 10^{-10}$ mbar in der Präparationskammer bzw. $p \approx 5 \cdot 10^{-11}$ mbar in der STM-Kammer.

Der Teil der Anlage, in der UHV herrscht, unterteilt sich weiter in drei Kammern. Über diverse Wobbelsticks, Magnet-Transferstangen und Manipulatoren werden Proben und Spitzen innerhalb dieser Kammern bewegt.

3.1.1 Schleuse

Die Schleuse dient zum zügigen Transfer von Proben und Spitzen ins UHV. Nachdem die Plätze in der Schleuse frisch belegt wurden, kann dieser Teil der Anlage innerhalb einer Nacht ausgeheizt werden, für die gesamte Präparationskammer dauert derselbe Vorgang mehrere Tage. Die Schleuse wird während des Ausheizens über eine separate Turbopumpe evakuiert. Im Normalbetrieb ist sie an die Präparationskammer gekoppelt, um die Turbopumpe zur Vermeidung von Schwingungen herunterfahren zu können.

3.1.2 Präparationskammer

Die Präparationskammer ist die Kammer, in der die meisten Schritte bei der Vorbereitung der Proben durchgeführt werden. In dieser Kammer befindet sich ein Präzisionsmanipulator. Mit diesem können die Spitzen und Proben gekühlt und geheizt werden, es kann Hochspannung an die Probenträger angelegt werden, und die Proben können zu diversen Geräten hin orientiert werden:

- Ein Spitzenheiz-Filament, mit dem Tunnelspitzen über Elektronenstoßheizung gereinigt werden können. Dieses besteht aus einer Glühwendel, wie sie auch in Halogen-Glühbirnen verwendet wird. Wenn diese über der zu präparierenden Spitze positioniert wird, können durch Glühemission freie Elektronen erzeugt werden, die mit Hochspannung auf die Spitze zu beschleunigt werden und ihre Energie dort abgeben. Die Hitze soll dann dazu führen, dass die Oxidschicht, die sich auf der Oberfläche der Spitze gebildet hat, abgesprengt wird. Der besondere Vorteil der Elektronenstoßheizung liegt darin, dass die Elektronen durch das elektrische Feld auf die Spitze zu beschleunigt werden und die Hitze sehr lokal durch das plötzliche Abbremsen entsteht[1].

[1] Die Glühwendel ist natürlich auch relativ heiß.

- Eine Ionenkanone (*sputter-gun*), in der Argon zunächst ionisiert und anschließend mit Hochspannung auf die Probe zu beschleunigt wird. Der Argon-Ionen-Strahl fällt durch mehrere Blenden, die differentielle Pumpstufen voneinander trennen. Damit wird der Eintrag von Argon (und den im Argongas enthaltenen Verunreinigungen) in die Kammer reduziert. Schließlich wird der Argonstrahl mit Ablenk-Kondensatoren über die Probe gerastert, um die Probenoberfläche gleichmäßig zu behandeln und möglichst wenig des umliegenden Probenträgers abzutragen.

  Wenn ein Argonion auf die Oberfläche auftrifft, gibt es seine kinetische Energie an die Atome der Oberfläche ab; einzelne Oberflächenatome werden dabei aus der Oberfläche herausgelöst[2]. Auf diese Weise können die obersten Lagen der Probe abgetragen werden; über dieses Sputtern wird die Oberfläche des Einkristalls gereinigt.

- Ein Aufdampfofen, in dem über Elektronenstoßheizung ein Titantiegel mit dem zu verdampfenden Material erhitzt wird. Der Tiegel und das ihn umgebende Filament wird hier von einer Kupferhülle umgeben, die mit Wasser gekühlt wird. Damit heizt sich das Äußere des Ofens nicht auf. Zum Aufdampfen wird ein kleines Loch im Ofen geöffnet, während die Probe zum Ofen hin orientiert ist.

Desweiteren befindet sich in dieser Kammer ein Quadrupol-Massenspektrometer, mit dem die Zusammensetzung des Restgases in der Kammer und die Aufdampfrate des Ofens bestimmt werden kann.

Die Präparationskammer kann über eine Ionengetterpumpe mit integrierter Titansublimationspumpe und Kühlfalle gepumpt werden. Da die Ionengetterpumpe nach Möglichkeit keinem Argon und keinen hohen Drücken[3] ausgesetzt werden sollte, kann die Präparationskammer alternativ auch über eine Turbopumpe gepumpt werden.

3.1.3 Analysekammer

In der Analysekammer befindet sich eine Auger-Elektronenoptik und das Rastertunnelmikroskop mit einem Helium-Durchflusskryostaten, mit dem die Probe bis auf 30 K gekühlt werden kann.

Diese Kammer wird über eine Ionengetterpumpe mit eingebauter Titansublimationspumpe und Kühlfalle gepumpt.

[2] Die Anzahl der gesputterten Atome pro eintreffendem Ion, der „*sputter yield*“, ist abhängig von der Gassorte, der Anzahl an Elektronen, die das Atom verloren hat, der Beschleunigungsspannung und dem Material, das gesputtert wird.

[3] „Hoch“ sind hier schon Drücke von 10^{-7} mbar.

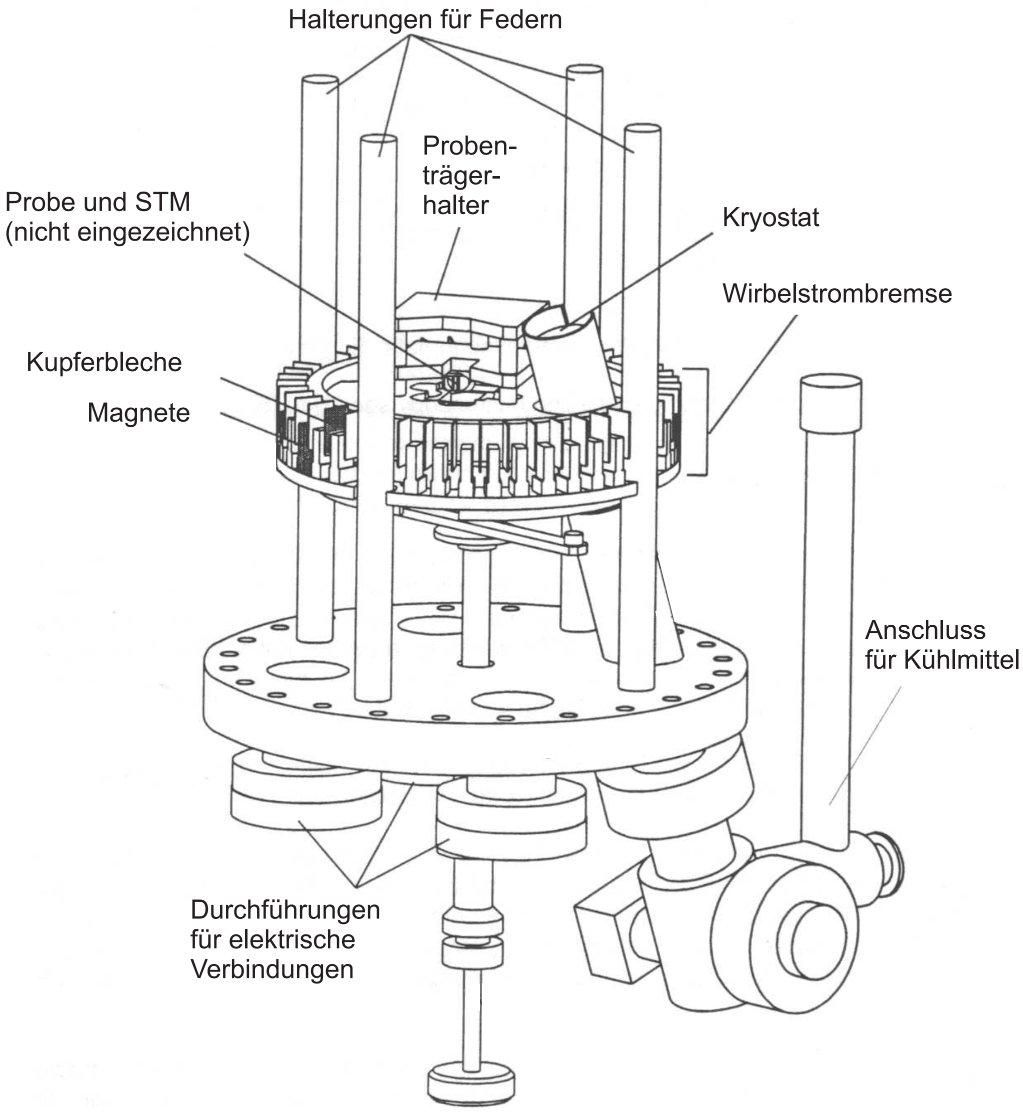


Abbildung 3.1: Der Probenteller des STMs zum Größenvergleich. Der Basisflansch hat einen Außendurchmesser von 25 cm. (Abbildung aus [Omi96].)

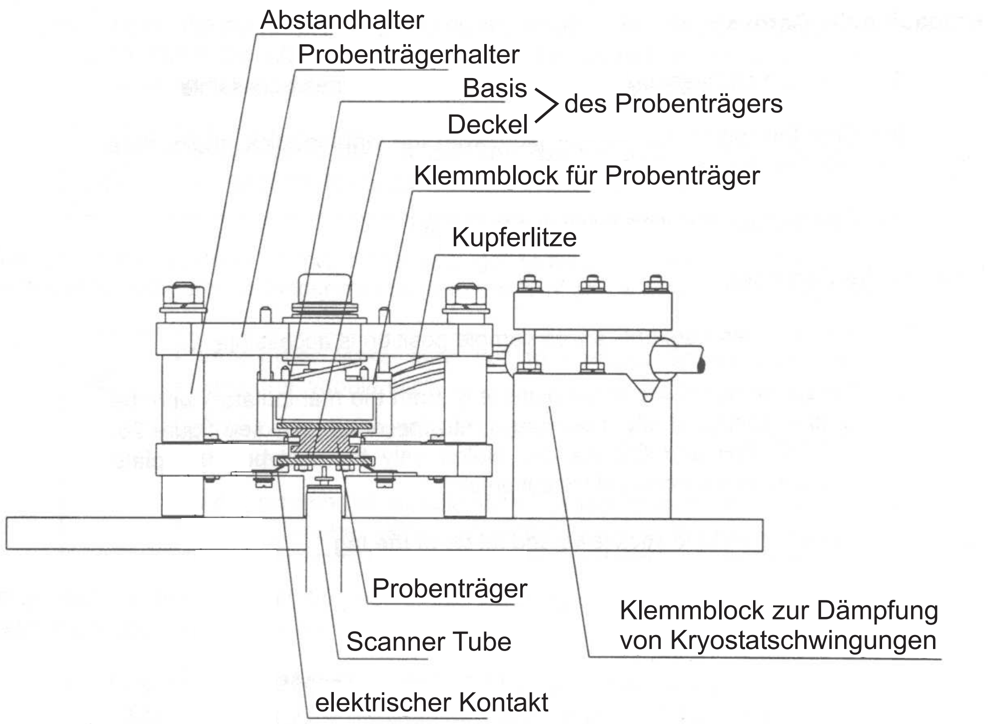


Abbildung 3.2: Probenhalterung auf dem STM-Teller. (Abbildung aus [Omi96].)

Abbildung 3.3: Skizze eines Tube Scanners: Man erkennt die äußeren Elektroden und unten eine Halterung und die Tunnelspitze. Die Verbiegung ist stark übertrieben dargestellt. Für diese Verbiegung wäre zwischen rechter und linker Elektrode eine Spannung angelegt. (Abbildung aus [Fuj95].)

Innerhalb der Anlage entstehen weitere Schwingungen, zum Beispiel durch laufende Ventilatoren und Turbopumpen, fließende Kühlflüssigkeiten und -gase oder durch Geräusche, die sich auf die Kammerwände übertragen. Um das eigentliche Rastertunnelmikroskop auch von diesen Vibrationen zu befreien, ist es auf einem Teller montiert, der an vier Federn aufgehängt ist. Zur Schwingungsdämpfung sind um diesen Teller Kupferbleche angebracht, die sich im Feld von Magneten befinden und damit als Wirbelstrombremse dienen. Der Teller mit Kupferblechen zur Wirbelstrombremsung, Halterungen für die Federn und dem Kryostat ist in Abbildung 3.1 abgebildet.

Die Halterung, in der Probenträger befestigt werden, ist zentral auf dem Teller montiert. In Abbildung 3.2 ist diese mit einem eingebauten Probenträger und einigen Anschlüssen dargestellt.

Das Rastertunnelmikroskop ist als „*tube-scanner*“ konzipiert, das heißt, dass sowohl die Rasterbewegung als auch die Abstandsregelung über Spannungen gesteuert wird, die an die Kontakte eines Röhrenpiezos angelegt werden. Dazu wird die äußere Elektrode des Piezos in vier Segmente unterteilt. Die Scanbewegung wird durchgeführt, indem an gegenüberliegende Segmente entgegengesetzte Spannungen angelegt werden. Als Resultat verbiegt sich der Piezo, wie in Abbildung 3.3 gezeigt.

Der Abstand der Spitze zur Probe wird geregelt, indem an eine innere Elektrode eine weitere Spannung angelegt wird; dies verlängert oder verkürzt den Piezo.

Zur Grobpositionierung der Spitze zur Probe dient ein x-y-Verschiebetisch und ein z-Schlitten. Beide bewegen die Basis des Tube-Scanners. Diese Grobpositionierungen arbeiten über *slip-stick*-Bewegungen.

Zur Kühlung des STMs befindet sich ein Kryostat in der Analysekammer, der durch durchfließendes Helium oder Stickstoff gekühlt werden kann. Über vergoldete Kupferlitze ist dieser gut wärmeleitend mit dem Probenträger verbunden.

Zur Temperaturmessung und Regelung befinden sich am Probenträgerhalter und am Kryostat jeweils eine Temperaturmess-Diode.

Auf die Temperaturstabilität wurde bei dieser Anlage besonderes Augenmerk gelegt, da viele der Scans einige Stunden zur Aufnahme benötigten. Veränderungen wie Sonneneinstrahlung auf die Anlage, geänderte Raumtemperatur oder eine Änderung des Drucks im Kühlmittelbehälter können die Temperaturregelung so stark stören, dass die thermische Drift eine Auswertung der Bilder unmöglich macht.

3.2 Durchführung der Experimente

3.2.1 Probenreinigung

Zur Präparation von Bleiinseln auf Kupfer (111) wird der Kristall zunächst gereinigt. Dazu wird er mit der auf Seite 21 beschriebenen Sputtergun mit Argonionen beschossen. Die Beschleunigungsspannung beträgt 1,5 keV, der Sputterstrom von etwa 2 µA verteilt sich auf eine Probenoberfläche von 3 mm x 5 mm. Damit wird etwa alle 7 Sekunden eine atomare Lage Kupfer entfernt.

Während des Sputterns wird der Kristall zunächst gekühlt, um Blei und Verunreinigungen der Oberfläche möglichst unbeweglich zu machen. Wenn die ersten Lagen entfernt sind, wird der Kristall geheizt; auf diese Weise wird die Beweglichkeit der Kupferatome erhöht, sodass die durch die Ioneneinschüsse gestörte Oberfläche wieder glatt ausheilt.

3.2.2 Probenheizung

Nach dem Sputtern wird der Kristall noch einmal höher geheizt, um die Größe der Terrassen weiter zu erhöhen und implantierte Argonatome im Kupfer zu mobilisieren und so aus der Probe zu entfernen.

Eine Gefahr beim Heizen der Probe besteht darin, dass der Heizer aus Bornitrit (PBN) Gase (insbesondere Stickstoff) an das Restgas in der Anlage abgibt und damit die Probe wieder verunreinigt. Die Probe wird für eine Minute auf 350 °C geheizt, wobei noch kein Druckanstieg in der Kammer festzustellen war.

3.2.3 Bedampfen mit Blei

Zum Aufdampfen des Bleis wird die Probe auf Temperaturen unter Raumtemperatur abgekühlt. Die Temperatur beeinflusst dabei die Dichte, mit der Inseln wachsen: Je höher die Temperatur, desto weiter liegen die Inseln auseinander [Lan01]. Aufdampfen bei Raumtemperatur liefert Inseln, die etwa 1 μm auseinanderliegen.

Der Metallverdampfungsofen wird geheizt und zunächst einige Minuten mit konstanter Heizleistung betrieben, damit seine Temperatur und damit die Aufdampfrate nicht zu stark variiert. Vor dem Aufdampfen wird mit dem Massenspektrometer kontrolliert, ob die Aufdampfrate konstant ist. Anschließend wird die Probe zum Ofen orientiert und der Ofen geöffnet. Nach einer bis fünf Minuten sind mehrere Lagen Blei auf die Probe aufgedampft und der Ofen wird wieder geschlossen.

3.2.4 Beobachtung mit dem STM

Unmittelbar anschließend wird die Probe ins STM transferiert. Das STM wurde schon vorher gekühlt, um sicherzugehen, dass der Kryostat das kälteste Objekt in der STM-Kammer ist. Verunreinigungen im Restgas werden daher hauptsächlich am Kryostat kondensieren und nicht an der Probe.

Die Temperaturregelung benötigt etwa eine halbe Stunde, bis die Probe auf der gewünschten Temperatur konstant gehalten wird[4]. Dann kann mit den STM-Messungen begonnen werden.

Um thermische Drift auszuschließen, muss sich jedoch im ganzen STM eine quasistationäre Temperaturverteilung eingestellt haben. Dies ist erst nach einigen Stunden der Fall.

[4]mit Schwankungen von typischerweise weniger als ± 0,1 K

Kapitel 4

Wachstum von Blei auf Kupfer (111)

In diesem Kapitel wird das Wachstum von Blei auf Kupfer beschrieben. Bei verschiedenen Temperaturen und aufgedampften Mengen Blei bilden sich dabei unterschiedliche Mischsysteme.

4.1 Mischungsverhalten von Blei und Kupfer

Die thermodynamisch stabile Form von Blei und Kupfer ist jeweils ein kubisch flächenzentrierter (*face centered cubic*, fcc) Kristall, wie er in Abbildung 4.1 dargestellt ist. Allerdings haben Blei und Kupfer deutlich verschiedene Gitterkonstanten: Für Kupfer wurde bei Raumtemperatur $a_{\mathrm{Cu}} = 0{,}361$ nm gemessen ([Str69]), für Blei hingegen $a_{\mathrm{Pb}} = 0{,}494$ nm ([Klu46]).

Aus den Gitterkonstanten ergeben sich die Abstände zu den nächsten Nachbarn als $d_{\mathrm{nn}} = a/\sqrt{2}$. Dieser Nächster-Nachbar-Abstand entspricht dem Kugeldurchmesser, wenn man sich den Festkörper aus harten Kugeln aufgebaut denkt. In diesem Kugelmodell ist ersichtlich, dass es schwierig ist, große Bleiatome in einen Kristall aus kleineren Kupferatomen einzubauen. Umgekehrt können Atome eines Bleifestkörpers auch nur unter Energieaufwand durch Kupfer ersetzt werden.

Das Phasendiagramm von Blei und Kupfer in Abbildung 4.2 zeigt diese Eigenschaften: Bei Temperaturen über 1358 K, der Schmelztemperatur von Kupfer, gibt es für alle Mischungsverhältnisse eine gemischte, flüssige Phase L. Bei sinkenden Temperaturen bildet sich zunächst eine kupferreiche feste Phase. Aus der bleireichen, flüssigen Phase scheidet sich weiteres Kupfer ab. In Abbildung 4.3 erkennt man, dass man Blei und Kupfer durch einfaches Abkühlen auf wenige Promill Fremdatome trennen kann.

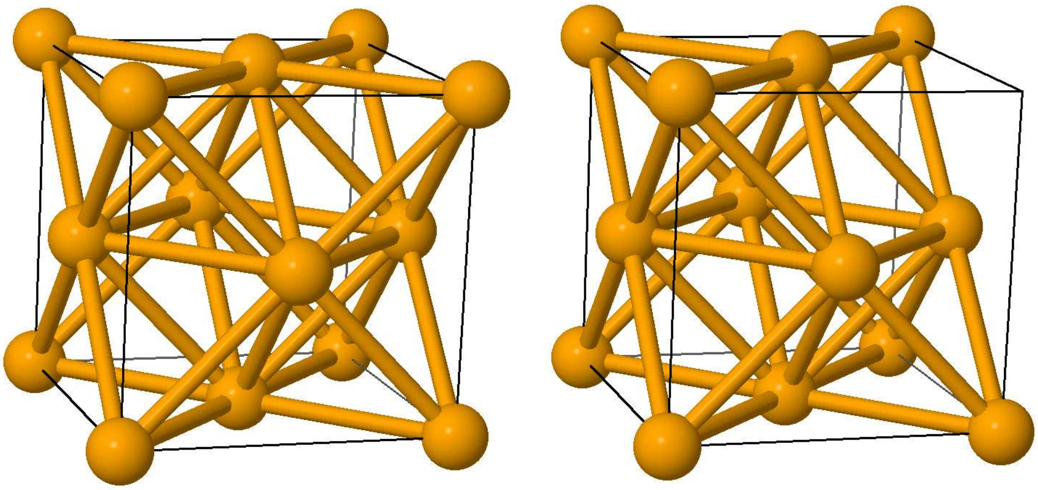


Abbildung 4.1: Einheitszelle eines kubisch flächenzentrierten Kristalls: Links ist die würfelförmige Einheitszelle in schwarz abgebildet, die Kantenlänge des Würfels ist die Gitterkonstante a. In den Ecken und mittig auf den Würfelflächen befinden sich Atome. In der Zeichnung gibt es zwischen jedem Atom und seinen nächsten Nachbarn eine zylinderförmige „Bindung“. Rechts ist ein Eckatom entfernt: die sich ergebende Fläche ist eine (111)-Oberfläche, die Atome in dieser Fläche sind hexagonal angeordnet. (Die Abbildungen wurden mit [Jmol] erstellt.)

Die große Mischungslücke im Phasendiagramm von Blei und Kupfer ist für technische Anwendungen von Bedeutung. Wenn man eine Mischung von Blei und Kupfer schnell abkühlt, bildet das Blei kugelförmige Einschlüsse im Kupfer. Wenn man ein Lager aus solchem Material fertigt, wirkt das Blei als Schmiermittel, während das Kupfer die Stabilität erzeugt. Ein weiterer Vorteil gegenüber reinem Kupfer besteht bei der zerspanenden Bearbeitung: Die Späne können an den Bleieinschlüssen abbrechen, die typische Spanlänge ist also kürzer. Die Struktur einer solchen Legierung erkennt man in Abbildung 4.4.

Für die Durchführung von Epitaxie-Experimenten hat die schlechte Mischbarkeit den Vorteil, dass aufgebrachtes Blei nicht in den Kupfer-Einkristall eindringt, der Kristall also auch nach vielen Aufdampf- und Sputterschritten noch hochrein ist.

4.2 Weniger als eine Monolage

4.2.1 Vorbemerkung zu Bedeckungsangaben

In der ersten Lage einer Kupfer-(111)-Oberfläche befinden sich $1{,}77 \cdot 10^{19}$ Atome pro m^2. Wenn man einzelne Atome auf die Oberfläche aufdampft, gibt man

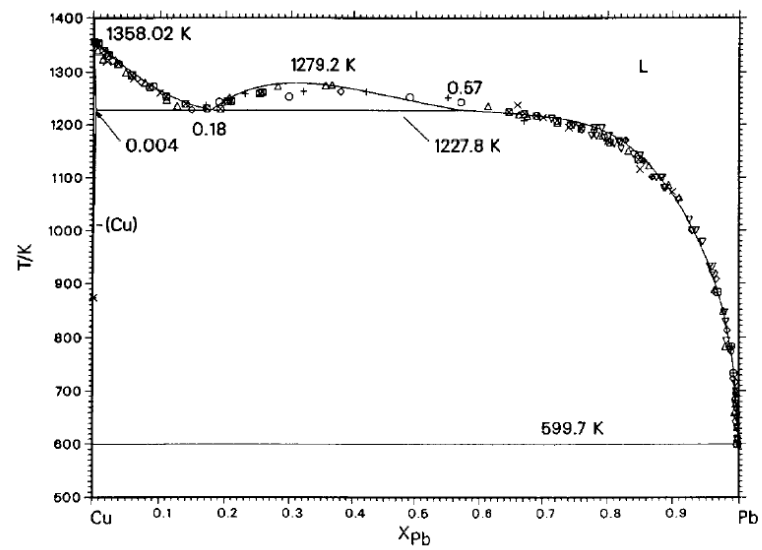


Abbildung 4.2: Phasendiagramm zur Mischung von Blei und Kupfer: Temperaturen sind in Kelvin angegeben, x_{Pb} ist der Anteil an Bleiatomen in der Legierung. Interessant sind hier die flüssige Phase L, das feste Kupfer (Cu) und der große Bereich unterhalb 1220 K, in welchen sich Legierungen spontan entmischen, da keine gemischte Phase existiert. Die verschiedenen Symbole entsprechen diversen Messungen, welcher Anteil an Blei und Kupfer in einer Phase möglich ist. Die Kurven sind beste analytische Näherungen. (Abbildung aus [Tep91].)

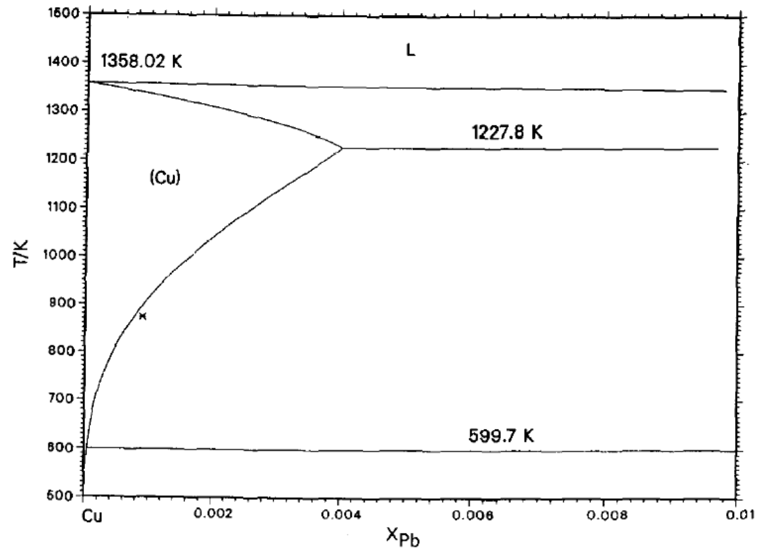


Abbildung 4.3: Vergrößerung aus Abbildung 4.2 für fast reines Kupfer: Kupfer wird bei 1358 K fest. Im Kupfer-Festkörper werden maximal 0,4 % Bleiatome eingebaut, bei Temperaturen unter 1000 K deutlich weniger.

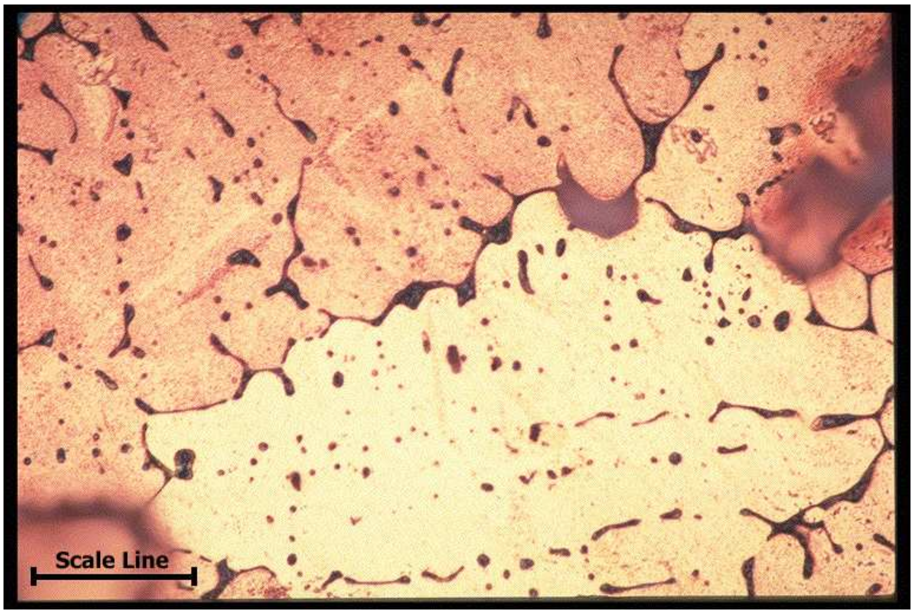


Abbildung 4.4: Legierung von Kupfer mit Blei: Der Massenanteil von Blei beträgt 6,8 %. Die verschieden hellen Bereiche sind Körner des Kupfers, deren kristallographische Achsen unterschiedlich ausgerichtet sind. Blei erscheint dunkel und ist an der Korngrenze und in Form von ungefähr kugelförmigen Einschlüssen im Kupfer vorhanden. Die Scale Line ist 50 µm lang. (Abbildung von [CDA07].)

den Quotienten aus aufgedampften Atomen und den Atomen der Oberfläche als Bedeckung θ an. Eine Bedeckung von $\theta = 1$ erhält man, wenn sich über jedem Oberflächenplatz ein aufgedampftes Atom befindet.

Wenn man größere Mengen Material aufdampft, ist es einfacher, geschlossene Lagen zu zählen. Die aufgedampfte Menge wird dann als Monolagen (ML) angegeben. Dabei ist zu beachten, dass 1 ML meist nicht einer Bedeckung von $\theta = 1$ entspricht. Auf der (111)-Oberfläche von Blei befinden sich $9{,}42 \cdot 10^{18}$ Atome pro m^2. Würde Blei mit dieser Dichte auf Kupfer wachsen, entspräche 1 ML etwa $\theta = 0{,}533$.

4.2.2 Einzelne Atome

Bei Temperaturen deutlich höher als Raumtemperatur können einzelne Bleiatome in die erste Lage Kupfer eindringen. Es bildet sich eine Oberflächenlegierung, die in [Bea96] über die Streuung von Heliumatomen (*thermal energy atom scattering*, TEAS) untersucht wurde. In [Nag94] wurden die einzelnen Bleiatome nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit dem STM abgebildet.

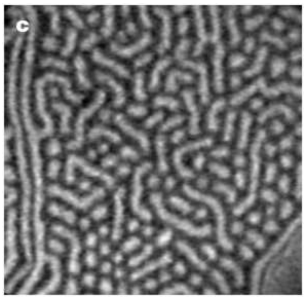


Abbildung 4.5: Selbstorganisierte Bleiinseln auf Cu (111). Die Temperatur beträgt 673 K, die Bedeckung ist etwa $0,35$ ML. Abbildung mit LEEM (*low energy electron microscopy*) aus [Pla01].

Ab einer Bedeckung von etwa $\theta = 0{,}21$ nimmt die erste Lage kein weiteres Blei mehr auf, stattdessen bilden sich einlagige Bleiinseln wie in Abbildung 4.5. Die runde Form und gleichmäßige Anordnung der Inseln zeigt die hohe Beweglichkeit der Bleiatome.

Auch bei Raumtemperatur sind einzelne Bleiatome so beweglich auf der Kupferoberfläche, dass das Wachstum von Inseln an Stufen beginnt. Beide Materialien mischen sich bei diesen Temperaturen allerdings nicht; Blei liegt als getrennte Lage auf der Kupferoberfläche.

4.2.3 Erste geschlossene Lage Blei

Da der Nächster-Nachbar-Abstand von Blei um 37 % größer ist als der von Kupfer, kann das Blei nicht mit der Gitterkonstante von Kupfer aufwachsen. Wenn sich jedoch auf jeweils vier Kupferatome drei Bleiatome anordnen, müssten die Bleiatome um 2,5 % gestaucht werden.

In der Ebene entspräche das der in Abbildung 4.6 dargestellten p4x4-

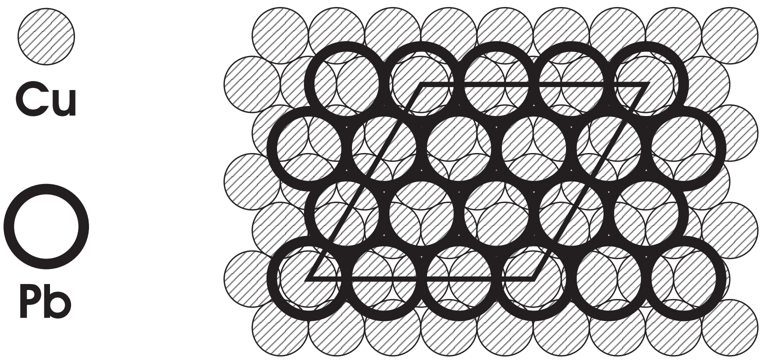


Abbildung 4.6: Mögliche Überstruktur von Blei auf Kupfer (111). Die Kupferatome sind schraffiert dargestellt, die Bleiatome als dickere Kreise. Die rautenförmige Einheitszelle enthält 16 Kupferatome und 9 Bleiatome.

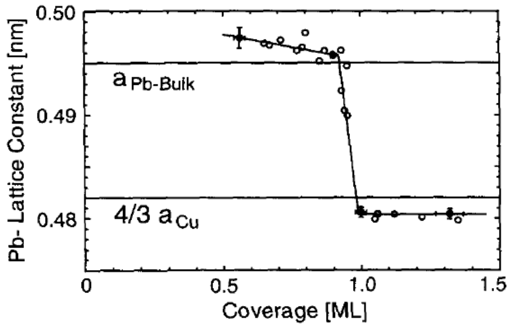


Abbildung 4.7: Bedeckungsabhängige Messung des Blei-Gitterabstands aus [Mue97]. Die waagerechten Linien entsprechen den Werten für den Blei-Festkörper bzw. für die 4x4-Überstruktur. 1 ML ist hier auf die Bedeckung festgelegt, bei der der Gitterabstand den unteren Wert angenommen hat.

Überstruktur[1], bei der auf jeweils 16 Kupferatomen 9 Bleiatome liegen. Bei dieser Überstruktur entspricht eine Monolage also $\theta = 9/16 \approx 0,56$.

In LEED-Untersuchungen wurde diese Überstruktur 1971 festgestellt [Hen71]; eine bedeckungsabhängige Analyse mit SPA-LEED [Mue97] kam 1997 zu dem Ergebnis, dass Blei zunächst in der Art wächst, dass die Abstände zu benachbarten Bleiatomen den Abständen im Bleifestkörper entsprechen. Erst wenn die erste Lage geschlossen ist, wird die Schicht komprimiert, sodass die Bleiatome ungefähr den Abstand haben, der der 4x4-Überstruktur entspricht. (Siehe Abbildung 4.7.)

Mit dem STM würde man bei einem solchen nicht-epitaktischen Wachstum ein Moiré-Muster beobachten. Aufgrund des kleinen Unterschieds von 0,4 % zwischen dem Gitterabstand der 4x4-Überstruktur und dem in [Mue97] gemessenen Abstand erwartet man ein Muster, das sich nach etwa 250 Atomen oder 64 nm wiederholt. Zur Beobachtung einer ungestörten Schicht ist es dabei wichtig, dass auf einem Vielfachen dieser Länge keine Verunreinigungen oder Stufen des Substrats vorliegen, an denen sich die Atome der Bleischicht orientieren.

Es ist jedoch schwierig, Oberflächen so zu präparieren, dass die Abstände zwischen Stufenkanten deutlich über diesem Wert liegen. Mna kann daher nicht erwarten, den Unterschied zur 4x4-Überstruktur messen zu können[2]. In [Nag96] wurde die 4x4-Überstruktur ausführlich analysiert, Abbildung 4.8 zeigt eine eigene Aufnahme bei Raumtemperatur.

[1] p für primitiv, das heisst, die Gittervektoren der Kupferoberfläche und der Überstruktur sind nicht gegeneinander verdreht. 4 und 4 gibt die Größe der Überstruktur als Vielfaches der Kupfer-Einheitszelle an.

[2] Auch die Oberfläche aus [Mue97] war gestuft mit einer typischen Terrassenbreite von 55 nm.

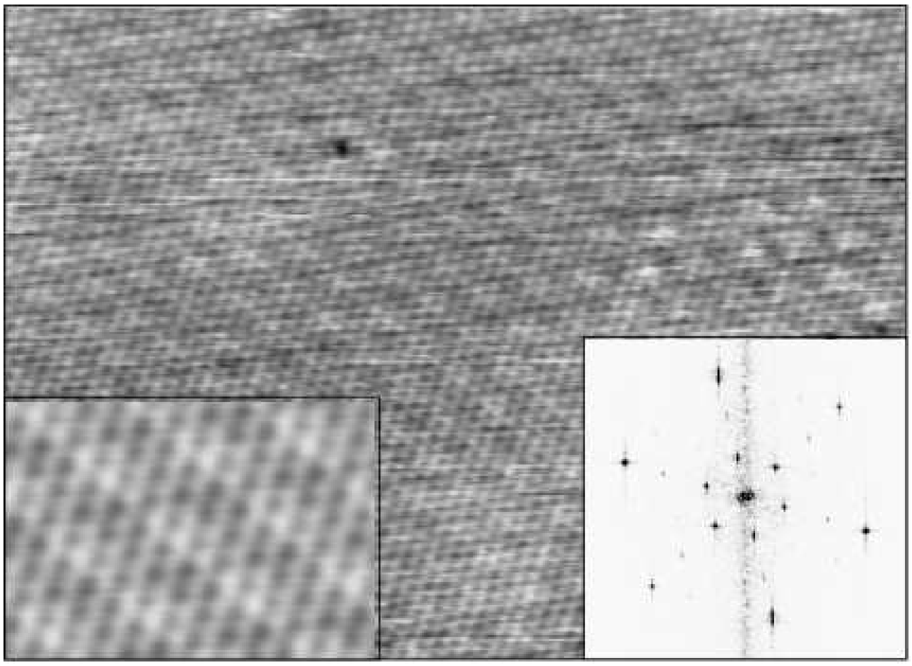


Abbildung 4.8: STM-Aufnahme der 4x4-Überstruktur von Blei auf Kupfer: die Vergrößerung unten links zeigt eine Überlagerung der einzelnen Einheitszellen (*unit cell averaging*), rechts ist eine 2D-Fouriertransformation gezeigt.

4.3 Mehr als eine Monolage

4.3.1 Stranski-Krastanow-Wachstum

Wenn die erste Lage geschlossen ist, wächst weiteres Blei wie in Abbildung 4.9 skizziert in Inseln, die mehrere Lagen hoch sind. Bei diesem so genannten Stranski-Krastanow-Wachstumsmodus kann das Blei in den Inseln mit den für den Blei-Festkörper üblichen Gitterabständen wachsen. Dies stellt einen Energiegewinn im Vergleich zu einer Struktur dar, die sich am Kupfer-Substrat orientiert.

Ein Stranski-Krastanow-artiges Verhalten kann man schon aus [Bai50] schließen: Dabei wurde Kupfer einer Bleidampfatmosphäre ausgesetzt und anschließend der Kontaktwinkel zwischen Kupfer und Bleitropfen gemessen, um die Oberflächenspannungen zu bestimmen. Einerseits wurde dabei festgestellt, dass das Blei das Kupfer nicht benetzt. Blei wuchs also in gesonderten Inseln auf Kupfer auf. Andererseits wurde beobachtet, dass die Kupferoberfläche, die Bleidampf ausgesetzt war, langsamer korrodierte als die unbehandelte Kupferoberfläche. Dies kann mit einer einatomigen Bleischicht problemlos erklärt werden.

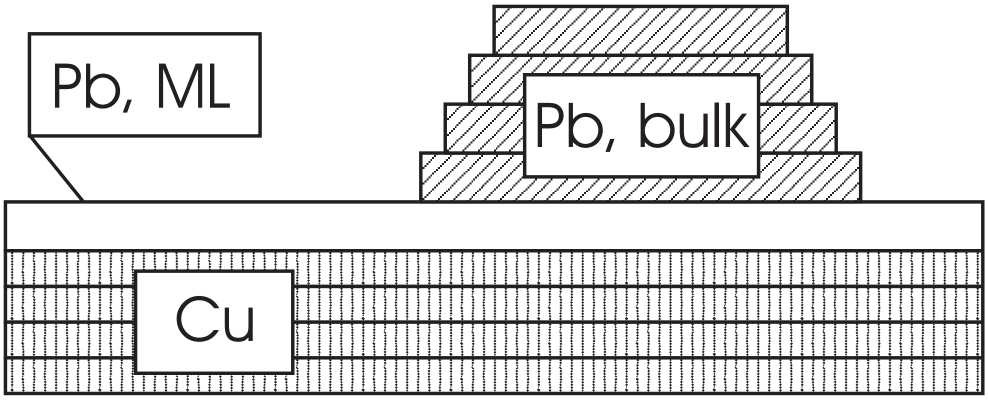


Abbildung 4.9: Der Wachstumsmodus von Blei auf Kupfer: nur eine Monolage Blei legt sich benetzend auf die Oberfläche (nicht schraffiert dargestellt). Nach dieser *wetting layer* wächst weiteres Material in gesonderten Inseln (diagonal schraffiert).

4.3.2 Inselwachstum ausgehend von Stufenkanten

Einzelne Bleiatome sind auf der Kupferoberfläche sehr mobil: Selbst bei den niedrigsten hier beobachteten Aufdampftemperaturen kam es nicht zu einer Nukleation von Inseln auf glatten Terrassen, sondern zum Wachstum von Stufenkanten aus. Man muss daher davon ausgehen, dass die Keime für alle beobachteten Inseln an Verunreinigungen oder Stufenkanten lagen. Eine Insel, die an einer Stufenkante entstanden ist, kann über die obere und die untere Terrasse Atome aufnehmen. Die Insel kann damit über eine oder auch mehrere Stufen hinwegwachsen.

4.3.3 Einflussfaktoren auf die Inselform

Die Form der Inseln wird zum Einen durch dynamische Prozesse während des Wachstums festgelegt, zum Anderen durch die Gesamtenergie, die die Insel aufgrund ihrer Form hat. Elektronen in Quantentopfzuständen können einen wichtigen Teil dieser Gesamtenergie ausmachen, wodurch einzelne Inselhöhen statistisch bevorzugt sind.

Quantentopfzustände werden in Kapitel 5.3 ab Seite 44 erklärt, die bevorzugten Inselhöhen (*magic heights*) für das Wachstum von Blei auf Kupfer (111) wurden in [Ote02] beschrieben.

Die Oberfläche der resultierenden Insel kann verschiedene Formen annehmen, die als *carpet mode* (teppichartig) und *wedge mode* (keilförmig) beschrieben werden. Diese Inselformen sind in den Abbildungen 4.10 und 4.11 dargestellt.

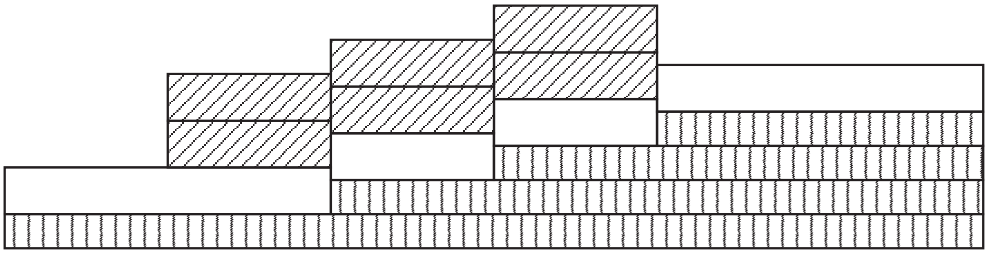


Abbildung 4.10: Teppichartige Insel: Die Stufen des Substrats sind an den gleichen Stellen und in der gleichen Höhe auf der Inseloberfläche festzustellen. Die Anzahl an Lagen über dem Substrat ist auf allen Stufen gleich.

Bei einer teppichartigen Insel befinden sich über jeder Stufe des Substrats gleich viele Lagen Blei. Auf der Oberfläche der Insel erkennt man Stufen der gleichen Höhe, wie sie das Substrat aufweist. Teppichartige Inseln sind besonders dann zu erwarten, wenn einzelne Inselhöhen energetisch bevorzugt sind.

Bei einer keilförmigen Insel verändert sich die Anzahl der Bleilagen an einer Substratstufe: An jeder Stufe „aufwärts“ des Substrats verringert sich die Schichtdicke. An der Inseloberfläche ist nur eine kleine Stufe festzustellen, die der Differenz der Stufenhöhen der beiden Materialien entspricht. Bei keilförmigen Inseln ist die Energie, die benötigt wird, um die Stufen auf der Inseloberfläche zu erzeugen, geringer, da die Stufen kleiner sind. Keilförmige Inseln sind damit bevorzugt, wenn der Energiegewinn aufgrund der Stufenkantenenergie größer ist als der Energieaufwand aufgrund einer ungünstigen Inselhöhe. Dieser Energieaufwand ist proportional zur Inselfläche: Je enger die Stufen des Substrats liegen, desto wahrscheinlicher sollten keilförmige Inseln auftreten.

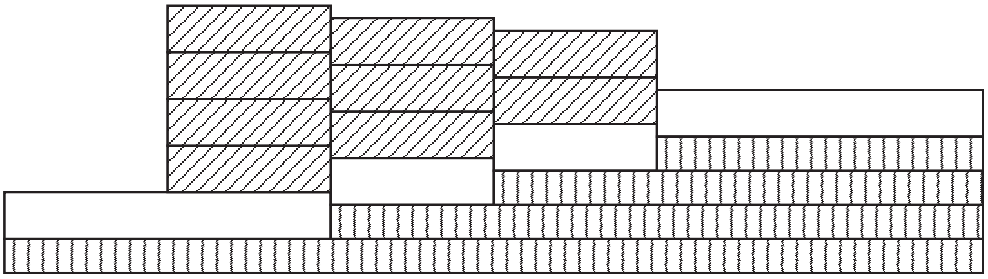


Abbildung 4.11: Keilförmige Insel: Auf der Inseloberfläche treten kleine Stufen an den Stellen auf, an denen Substratstufen liegen. Da Blei eine größere Einheitszelle als Kupfer hat, kehrt sich die Richtung der Stufen auf der Insel im Vergleich zu den Substratstufen um. Die Anzahl an Bleilagen nimmt mit jeder Stufe zu.

Kapitel 5

Elektronen an Oberflächen und in dünnen Schichten

In diesem Kapitel werden zunächst Eigenschaften von Elektronen in Kristallen beschrieben. Im Anschluss werden die Unterschiede zu elektronischen Zuständen an Oberflächen vorgestellt. Schließlich werden Zustände in dünnen Schichten, insbesondere in Bleiinseln auf Kupfer, betrachtet.

5.1 Elektronen im Festkörper

5.1.1 Schrödingergleichung

Das Verhalten eines Elektrons in einem Festkörper kann man über die (zeitunabhängige) Schrödingergleichung beschreiben:

$$\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r}) + \Big(V(\vec{r}) - E\Big)\,\Psi(\vec{r}) = 0\ , \tag{5.1}$$

dabei ist $\hbar$ das reduzierte Wirkungsquantum, m ist die Masse des Elektrons. $\Psi(\vec{r})$ ist die Wellenfunktion des Elektrons, $V(\vec{r})$ das Potential, in dem es sich bewegt und E die Energie, die das Elektron besitzt.

5.1.2 Eindimensionale Modellierung

Im Folgenden werden zunächst eindimensionale Modelle betrachtet, um die entscheidenden Eigenschaften der Zustände zu begründen. Anschließend werden die Ergebnisse von dreidimensionalen Betrachtungen vorgestellt.

Die Schrödingergleichung vereinfacht sich im Eindimensionalen zu

$$\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}z^2}\Psi(z) + \Big(V(z) - E\Big)\,\Psi(z) = 0 \ . \tag{5.2}$$

5.1.3 Bloch-Theorem

In einem Einkristall ist das Potential, das die Elektronen spüren, periodisch:

$$V(z) \ = \ V(z+a) \ , \tag{5.3}$$

a ist die Periodizität des Potentials, die der Gitterkonstante des Festkörpers entspricht.

Nach dem Bloch-Foquet-Theorem lassen sich dann die Lösungen der Schrödingergleichung schreiben als

$$\Psi(z) \ = \ u(z)\,e^{ikz} \ , \tag{5.4}$$

dabei besitzt die Blochfunktion $u(z)$ die gleiche Periodizität wie das Potential $V(z)$, es gilt also $u(z) = u(z+a)$. k ist die Wellenzahl, die man diesem Zustand zuordnet.

5.1.4 Bandstruktur

Bei der Suche nach physikalisch sinnvollen Wellenfunktionen schließt man mathematische Lösungen aus, die exponentiell anwachsen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des entsprechenden Teilchens wäre dann nicht normierbar. In der Beschreibung von Gleichung 5.4 entspricht dies einer Beschränkung von k auf reelle Werte. Die Energiebereiche, in denen Lösungen der Schrödingergleichung existieren, nennt man Bänder, die Bereiche ohne Lösungen Bandlücken oder verbotene Bereiche.

Für dreidimensionale Kristalle werden die Energien, für die Lösungen der Schrödingergleichung existieren und die dazugehörigen Wellenvektoren als Bandstruktur bezeichnet. Dargestellt (zum Beispiel in Abbildung 5.1 für Kupfer) werden Schnitte der Bandstruktur entlang ausgezeichneter Kristallrichtungen. Aus der Bandstruktur kann die elektronische Zustandsdichte im Festkörper berechnet werden.

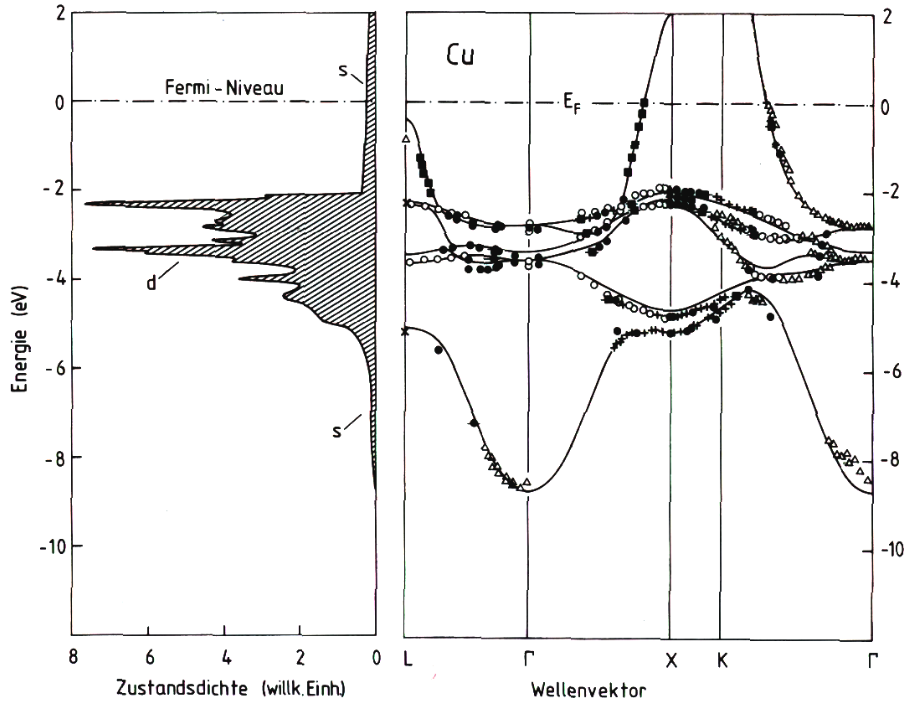


Abbildung 5.1: Bandstruktur von Kupfer: Rechts dargestellt ist die Bandstruktur von Kupfer. Die Symbole entstammen verschiedenen Messungen, die durchgezogenen Linien einer Rechnung. Auf der linken Seite ist die Zustandsdichte abgebildet. (Abbildung aus [Iba99].)

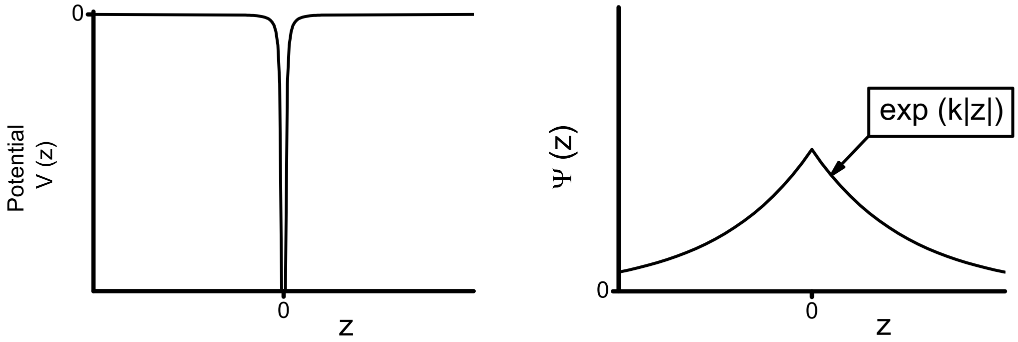


Abbildung 5.2: Modell eines Tamm-Oberflächenzustands: Das Potential ist eine Deltafunktion, die Wellenfunktion ist aus zwei Exponentialfunktionen zusammengesetzt.

5.2 Oberflächenzustände

Bei Oberflächenzuständen handelt es sich um elektronische Zustände, in denen sich die Elektronen nur nahe der Oberfläche aufhalten können. Die Wellenfunktionen für diese Zustände müssen also sowohl im Festkörper als auch im Vakuum verschwinden. Zwei Modelle beschreiben, wie eine solche Beschränkung auf einen kleinen Bereich hervorgerufen werden kann:

5.2.1 Tamm-Zustände

Als Tamm-Zustände bezeichnet man Oberflächenzustände, die durch ein besonderes Potential an der Oberfläche verursacht werden.

Dieses Potential kann zum Beispiel durch Adsorbate auf der Oberfläche oder durch freie Bindungen (*dangling bonds*) bei kovalent gebundenen Festkörpern erzeugt werden.

Das einfachste Modellpotential für diese Zustände ist eine Deltafunktion am Ort der Oberfläche, wie sie in Abbildung 5.2 skizziert ist. In den potentialfreien Bereichen sind die Lösungen der Schrödingergleichung zu negativen Energien Exponentialfunktionen $\exp(k\,|z|)$. Integration der Schrödingergleichung um $z = 0$ liefert eine Bedingung für k und damit die Energie des gebundenen Zustands (siehe zum Beispiel: [Nol94], Aufgabe 4.2.5).

Die Energie dieser Zustände ist durch die Eigenschaften der Grenzfläche bestimmt; die Energien von Tamm-Zuständen können sowohl in elektrischen Bändern als auch in Bandlücken des Festkörpers liegen.

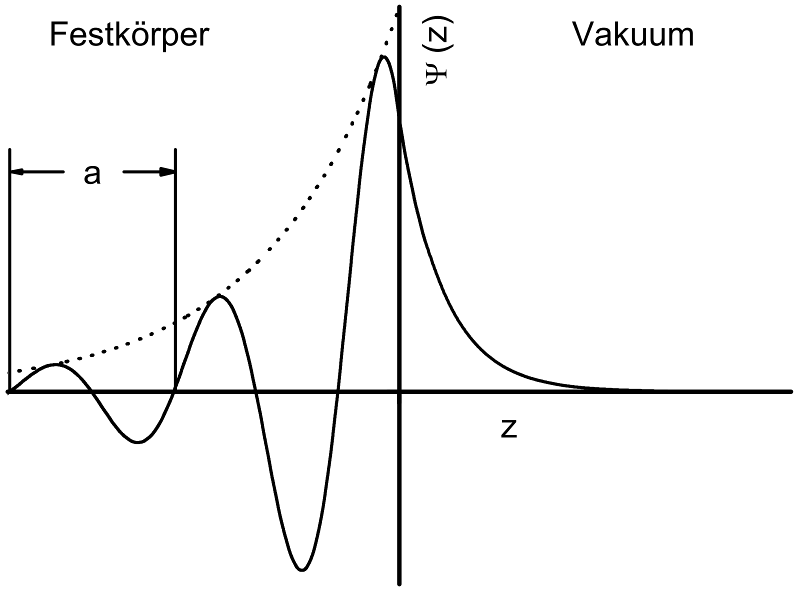


Abbildung 5.3: Modell eines Shockley-Oberflächenzustands: Im Festkörper links liegt ein Potential der Periodizität a vor. Die mathematische Lösung der Schrödingergleichung existiert hier in Form einer Sinusfunktion multipliziert mit einer exponentiellen Einhüllenden. Im Vakuum kann eine exponentiell abnehmende Funktion angeschlossen werden.

5.2.2 Shockley-Zustände

Als Shockley-Zustände werden solche Zustände bezeichnet, die nur aufgrund der Grenze des Kristallgitters existieren und nicht wegen der besonderen Eigenschaften der Grenzfläche. Shockley-Zustände können nur in Bandlücken (im dreidimensionalen: in projizierten Bandlücken) existieren.

In diesen Fällen hat die Wellenfunktion einen komplexen Wellenvektor k und wächst zur Oberfläche hin exponentiell an. Im Vakuum außerhalb des Festkörpers hat das gebundene Elektron eine exponentiell abfallende Wellenfunktion. Bei gewissen Energien kann es nun möglich sein, eine blochartig anwachsende Wellenfunktion im Festkörper stetig an eine exponentiell abnehmende Wellenfunktion für das Vakuum anzuschließen. Zur Veranschaulichung ist eine einfache solche Wellenfunktion in Abbildung 5.3 skizziert.

Das Ergebnis ist eine Wellenfunktion, die nur im Bereich um die Festkörperoberfläche von Null verschieden ist. Diese Funktion ist also normierbar, das Elektron hält sich nur nahe der Festkörperoberfläche auf.

An realen Oberflächen wird eine Mischung aus Oberflächeneffekten und Effekten aufgrund des Endes des periodischen Gitters auftreten. Dennoch werden Oberflächenzustände als tamm-artig beschrieben, wenn die Potentiale an der Oberfläche einen starken Einfluss auf sie haben, bzw. als shockley-artig, wenn dies nicht der Fall ist.

5.2.3 Richtungen parallel zur Oberfläche

Nachdem bisher nur die Richtung senkrecht zur Festkörperoberfläche untersucht wurde, muss man natürlich für Elektronen an realen Oberflächen auch die Richtungen parallel zur Oberfläche betrachten.

Innerhalb des Kristalls befinden sich die Elektronen in einem in alle drei Raumrichtungen periodischen Potential, die Wellenfunktionen lassen sich analog zu Gleichung 5.4 als eine dreidimensionale Blochwelle

$$\Psi(\vec{r}) \;=\; u(\vec{r})\, e^{i\vec{k}\vec{r}} \tag{5.5}$$

schreiben. Dabei ist $u(\vec{r})$ nun eine Funktion, die in alle Raumrichtungen periodisch ist:

$$u(\vec{r}) = u(\vec{r} + n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3)\ , \tag{5.6}$$

n_1, n_2, n_3 sind beliebige ganzen Zahlen. $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ und $\vec{a}_3$ sind die Gittervektoren des Kristalls.

Den Wellenvektor $\vec{k}$ kann man aufteilen in einen Vektor ($\vec{k_\parallel}$) parallel zur Oberfläche und eine Wellenzahl ($k_\perp$) senkrecht zur Oberfläche. In der Richtung senkrecht zur Oberfläche stört die Oberfläche die Periodizität des Potentials, für $k_\perp$ gelten also die Überlegungen aus der eindimensionalen Betrachtung. Parallel zur Oberfläche ist das Potential hingegen vollkommen periodisch, und aus den Überlegungen in Abschnitt 5.1.4 folgt, dass die Elemente von $\vec{k_\parallel}$ reell sind.

5.2.4 Kupfer-(111)-Oberflächenzustand

Die (111)-Oberflächen der Edelmetalle Gold, Silber und Kupfer besitzen einen shockley-artigen Oberflächenzustand. Mithilfe der winkelaufgelösten Photonen-Emissions-Spektroskopie (*angle-resolved photon electron spectroscopy*, ARPES) wurden diese Zustände unterhalb der Fermikante vermessen [Kev87, Pan95]. Es ergaben sich parabelförmige Dispersionsrelationen

$$E(\vec{k_\parallel}) \;=\; E_0 + \frac{\hbar^2}{2m^\star}\,\vec{k_\parallel}^{\,2}\;, \tag{5.7}$$

diese Zustände lassen sich also durch Angabe der Bandkante E_0 und der effektiven Masse $m^\star$ vollständig beschreiben. Diese Zustände sind nicht richtungsabhängig, sodass man statt des Wellenvektors $\vec{k_\parallel}$ nur dessen Betrag $k_\parallel$ betrachtet. Die Elektronen in diesen Zuständen verhalten sich wie ein zweidimensionales Elektronengas.

5.2.5 Zustandsdichte

Die Zustandsdichte eines Oberflächenzustands lässt sich analog zur Zustandsdichte eines freien Elektronengases im Dreidimensionalen bestimmen. Hier folge ich der Argumentation aus [Iba99], dazu betrachtet man einen zweidimensionalen quadratischen Potentialkasten.

Die Randbedingungen erlauben nur bestimmte Wellenvektoren $\vec{k_\parallel}$, die im k-Raum regelmäßig angeordnet sind. Die Zustände im k-Raum nehmen jeweils die Fläche $(2\pi/L)^2$ ein, wobei L für die Kantenlänge des Potentialkastens steht.

Über die Dispersionsrelation kann man zu jedem $\vec{k_\parallel}$ die Energie $E(\vec{k_\parallel})$ dieses Zustands berechnen, dabei liegen gleiche Energien auf Kreisen um den Ursprung. Zwischen den Energien $E(\vec{k_\parallel})$ und $E(\vec{k_\parallel}) + \mathrm{d}E$ liegt ein Kreisring der Fläche $2\pi\, k_\parallel\, \mathrm{d}k_\parallel$.

Der Quotient aus der Fläche des Rings und der Fläche pro Zustand liefert die Anzahl der Zustände im betrachteten Energieintervall:

$$\begin{aligned} \mathrm{d}Z &= \frac{2\pi\, k_\parallel\, \mathrm{d}k_\parallel}{(\frac{2\pi}{L})^2} \\ &= L^2 \frac{k_\parallel}{2\pi}\mathrm{d}k_\parallel\;. \end{aligned} \tag{5.8}$$

Aus der Dispersionsrelation Gleichung 5.7 folgt

$$k_\parallel\, \mathrm{d}k_\parallel \;=\; \frac{m^\star}{\hbar^2}\,\mathrm{d}E\;. \tag{5.9}$$

Nun setzt man die Beziehung 5.9 in Gleichung 5.8 ein und erhält

$$\mathrm{d}Z = \frac{L^2}{2\pi}\,\frac{m^\star}{\hbar^2}\,\mathrm{d}E\ . \tag{5.10}$$

Die Zustandsdichte ergibt sich nach Division durch das Volumen L^2 als

$$\begin{aligned}\rho(E) &= \frac{1}{L^2}\,\frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}E} \\ &= \frac{m^\star}{2\pi\hbar^2}\ .\end{aligned} \tag{5.11}$$

Die Zustandsdichte aufgrund des Oberflächenzustands springt also bei E_0 von Null auf einen konstanten Wert, die Gesamt-Zustandsdichte an der Oberfläche wird dann eine entsprechende Stufe haben.

Diese Herleitung benutzt die Dispersionsrelation 5.7 des Oberflächenzustands. Für große Wellenvektoren (und damit Energien) wird diese nicht mehr zutreffen. Die ARPES-Messungen in [Kev87, Pan95] zeigen jedoch, dass diese Dispersionsrelationen und damit auch die Zustandsdichte für Energien unterhalb der Fermienergie eine sehr gute Näherung darstellt. Mit dem STM wurden diese Dispersionsrelationen für Silber in [Li97] getestet, die Ergebnisse sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Diese Messungen liefern nicht die Genauigkeit der ARPES-Untersuchungen, sind aber in der Lage, auch Zustände oberhalb der Fermienergie zu vermessen.

5.3 Quantentopfzustände

5.3.1 Gemeinsamkeiten mit Oberflächenzuständen

Elektronen in dünnsten Schichten[1] an der Festkörperoberfläche können sich ähnlich verhalten wie Elektronen in Oberflächenzuständen: In beiden Fällen ist der Aufenthalt des Elektrons im Vakuum verboten (es besteht ein Austrittspotential). Wenn auch die Bewegung des Elektrons in den Festkörper verboten ist, ist das Elektron in einem kleinen Bereich an der Oberfläche eingesperrt, seine Wellenfunktion hat dann nur in diesem Bereich von Null verschiedene Werte.

Mögliche Oberflächen, für die die Bewegung von Elektronen in den Festkörper verboten sind, sind Halbleiter. Quantentopfzustände können dann innerhalb der Bandlücke liegen. Ein häufig untersuchtes System dieser Art ist Blei auf Silizium (111).

[1] Die Bezeichnung „dünne Schichten“ wird häufig für Lagen benutzt, die mehrere 100 nm dick sind. Die hier betrachteten Schichten haben Dicken zwischen einer atomaren Lage und 2 nm.

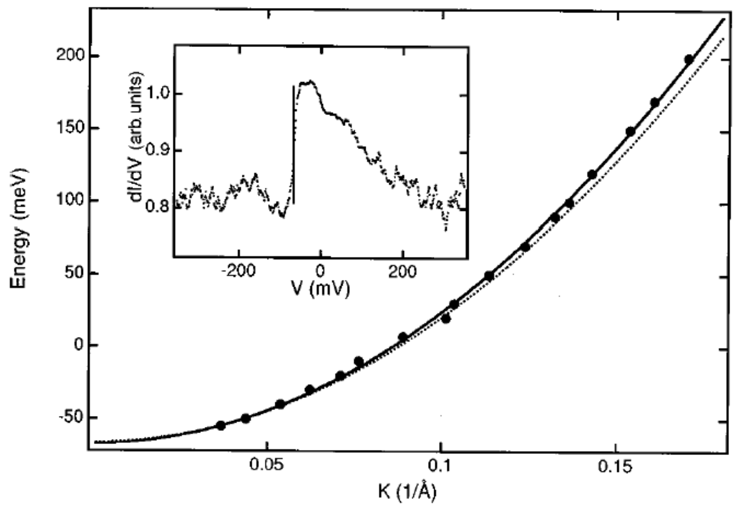


Abbildung 5.4: Messungen des Oberflächenzustands auf Silber (111): Aus Bildern zu verschiedenen Tunnelspannungen kann der Betrag des Wellenvektors $k(E)$ bestimmt werden. Dies liefert die Punkte, die durchgezogene Kurve ist ein parabolischer Fit an diese Daten. Die gepunktete Kurve entspricht den Messwerten aus [Pan95]. Im eingefügten Bild ist eine $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$-Messung dargestellt: Die Bandkante des Oberflächenzustands wird klar wiedergegeben, die Zustandsdichte bleibt jedoch auf einem höheren Niveau, wohingegen $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$ wieder absinkt. (Abbildung aus [Li97].)

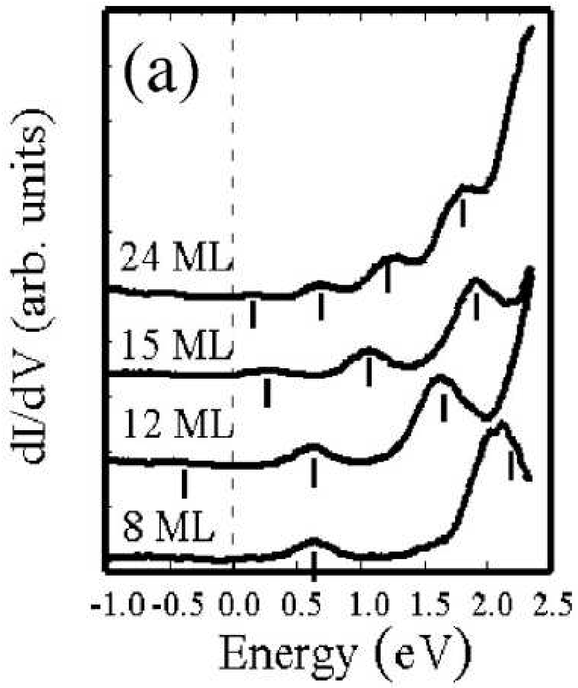


Abbildung 5.5: dI/dV-Messungen an Bleiinseln unterschiedlicher Höhe. Die senkrechten Striche entsprechen den berechneten Energien aus dem Modell mit reduzierten Topfbreiten auf Seite 47. Abbildung aus [Ote00].

In dieser Arbeit wurde das System Blei auf Kupfer (111) untersucht. Hier verbietet die projizierte Bandlücke das Eindringen von Elektronen in den Festkörper, die keinen oder nur einen geringen Wellenvektor parallel zur Oberfläche haben. (In dieser projizierten Bandlücke liegt auch der im letzten Unterkapitel beschriebene Oberflächenzustand.) Die Quantentopfzustände in diesem System wurden über Tunnelspektroskopie vermessen [Ote00] und mit verschiedenen quantenmechanischen Modellen berechnet [Mat01, Oga04, Oga05].

5.3.2 Tunnelspektroskopiemessungen

Die Quantentopfzustände in Bleiinseln auf Kupfer wurden mit Rastertunnelspektroskopie (STS) vermessen [Ote00], in Abbildung 5.5 sind einige Messungen für verschiedene Inselhöhen abgebildet. Man erkennt für jede Inselhöhe in regelmäßigen Energieabständen eine Erhöhung des dI/dV-Signals, die man als Bandkante eines Quantentopfzustands auffassen kann.

Die Zustandsdichte in Folge der Quantentopfzustände ähnelt der aufgrund eines Oberflächenzustands: In beiden Fällen ist die Bewegung nur senkrecht zur Oberfläche gestört, parallel zur Oberfläche können sich die Elektronen in einem periodischen Potential frei bewegen. Statt einer Bandkante, an der die Zustandsdichte eine Stufe aufweist, gibt es aber mehrere Bandkanten; die Zustandsdichte als Funktion der Energie ähnelt einer Treppe.

5.3.3 Einfache Potentialtopfmodelle

Die Energie der Bandkanten kann man mithilfe einfacher eindimensionaler Modelle annähern. In [Ote00] wurden die drei folgenden Modelle untersucht:

Eindimensionaler Potentialtopf, unendlich hohe Wände

Ein unendlich tiefer Potentialtopf, wie er in Abbildung 5.6 skizziert ist, ist mathematisch am einfachsten zu behandeln: Die Wellenfunktionen außerhalb des Topfes verschwinden, innerhalb des Topfes sind sie sinusförmig. Die Energieniveaus kann man dann über die Dispersionsrelation im Blei bestimmen.

In Abbildung 5.7 sind die berechneten Energieniveaus mit den gemessenen Energien verglichen; obwohl das Modell sicher nicht dem realen Potentialverlauf entspricht, liefert es eine gute Übereinstimmung mit den Messdaten.

Eindimensionaler Potentialtopf, endlich hohe Wände

Die Potentiale, die die Bewegung der Elektronen aus dem Bleifilm verhindern, sind bekannt: Auf der Vakuumseite ist dies die Austrittsarbeit des Bleis von 4,25 eV, auf der anderen Seite legt die projizierte Bandlücke des Kupfers das Potential bei 3,8 eV fest.

In Abbildung 5.8 ist ein entsprechender Potentialtopf skizziert. Die Wellenfunktionen von Quantentopfzuständen setzen sich aus sinusförmigen Teilen im Bereich der Bleiinsel und exponentiellen Anteilen in den klassisch verbotenen Bereichen zusammen.

Die Vorhersagen dieses Modells für die Bandkanten der Quantentopfzustände sind in Abbildung 5.9 mit den gemessenen Werten verglichen. Überraschenderweise erklärt dieses verbesserte Modell die beobachteten Energien deutlich schlechter.

Eindimensionaler Potentialtopf, endliche Wände, Reduktion der Breite

Das Potential, in dem sich die Elektronen bewegen, wird keine Sprünge aufweisen, sondern sich stetig verändern. Die genaue Form des Potentials ist dabei unbekannt. Man kann nun annehmen, dass das Potential zwar als Sprung angenähert werden kann, wobei die Breite des Potentialwalls aber nicht der Höhe der Insel entspricht. (Siehe Abbildung 5.10.)

Die Reduktion der Topfbreite Δ (*well width reduction*) ist dabei von den benutzten Materialien abhängig. In [Ote00] wurde sie variiert, um eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment zu erhalten. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.11 dargestellt.

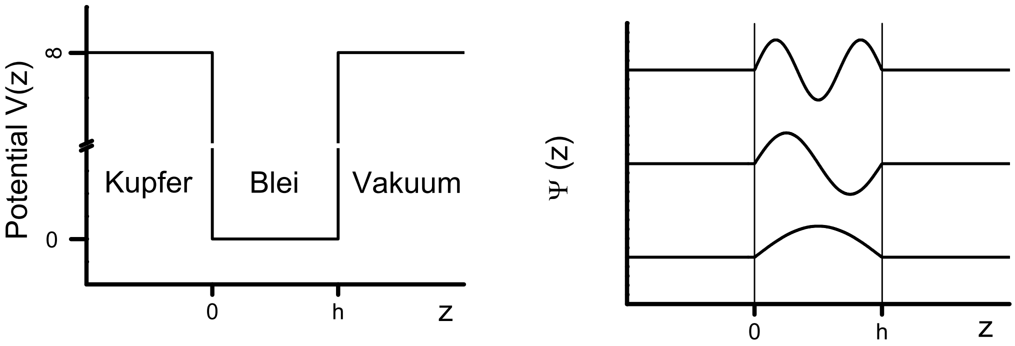


Abbildung 5.6: Einfachstes Modell: ein unendlich hoher Potentialtopf. Links der Potentialverlauf, rechts die dazugehörigen Wellenfunktionen. Die Höhe der Bleiinsel ist h.

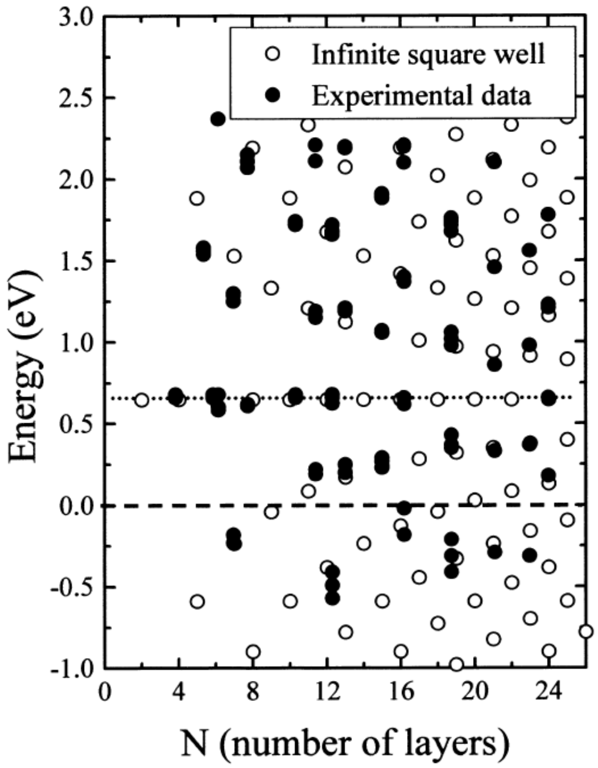


Abbildung 5.7: Vergleich der Messwerte von $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$-Messungen (ausgefüllte Symbole) mit Energien aus dem Modell eines unendlich tiefen Potentialtopfs (leere Symbole). (Abbildung aus [Ote00].)

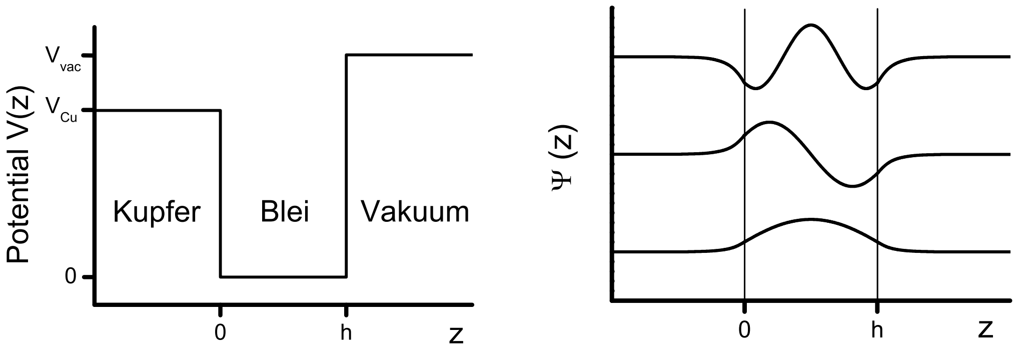


Abbildung 5.8: Realistischeres Modell: Elektronen bewegen sich im Kupfer und im Vakuum in endlichen Potentialen, die Wellenfunktionen rechts sind aus Sinus- und Exponentialfunktionen zusammengesetzt.

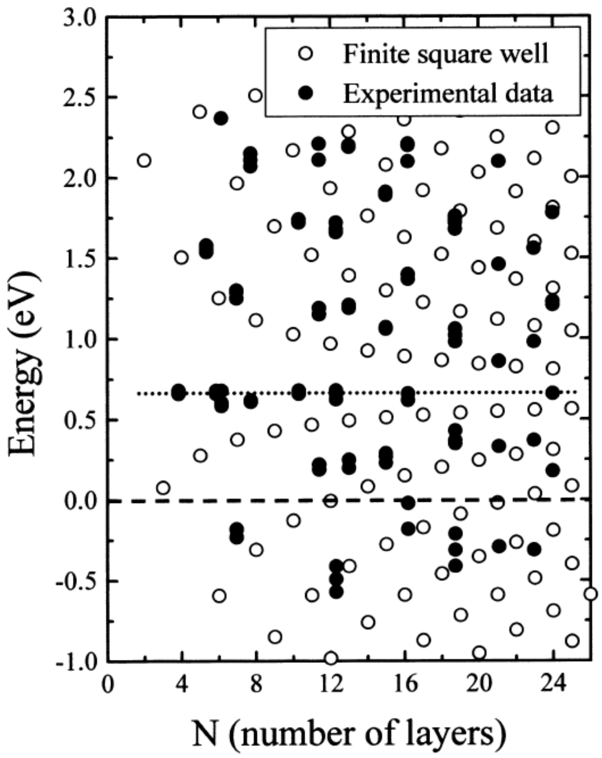


Abbildung 5.9: Vergleich der Messwerte von $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$-Messungen (ausgefüllte Symbole) mit einem endlich tiefen Potentialtopf (leere Symbole). Die Übereinstimmung der Energien ist deutlich schlechter als in Abbildung 5.7. (Abbildung aus [Ote00].)

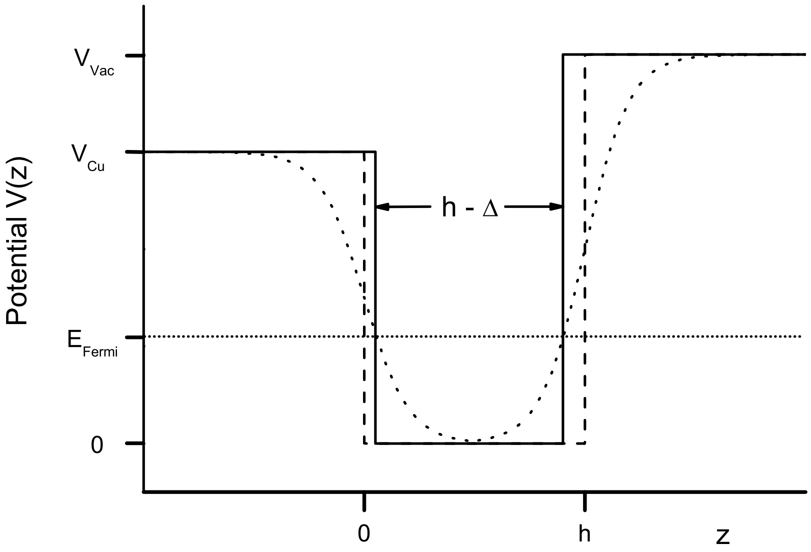


Abbildung 5.10: Endlich hohe Wände, Veränderung der Topfbreite: Gestrichelt ist das einfache Modellpotential gezeichnet, das sich an der Inselhöhe h orientiert. Gepunktet ein realistischeres Potential, das als Glättung aus diesem hervorgeht. Für Elektronen, die Energien nahe der Fermikante besitzen, wirkt dieses Potential wie das durchgezogen eingezeichnete Potential mit reduzierter Topfbreite.

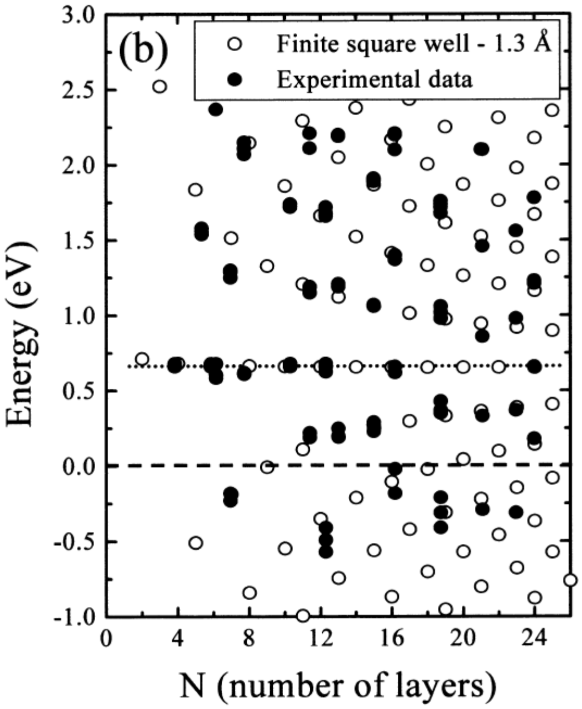


Abbildung 5.11: Vergleich der Messwerte von dI/dV-Messungen (ausgefüllte Symbole) mit einem endlich tiefen Potentialtopf mit veränderter Topfbreite (leere Symbole). (Abbildung aus [Ote00].)

Dieses Modell ähnelt dem *phase accumulation model* [Smi85, Smi94], bei dem das unbekannte Potential am Rand durch einen festen Phasenfaktor berücksichtigt wird.

Die Energien aus diesem Modell werden in Kapitel 7 benutzt, um die Thermospannung aufgrund von Quantentopfzuständen zu modellieren.

5.3.4 Modelle mit Dichtefunktionaltheorie

Eindimensionale Dichtefunktionaltheorie

In [Oga04] und [Oga05] wurden Berechnungen vorgestellt, in denen die energetische Struktur des Systems Blei auf Kupfer (111) mithilfe der Dichtefunktionaltheorie (*density functional theory*, DFT) bestimmt wurde.

Hierbei handelt es sich um eindimensionale Rechnungen; damit wurde die Frage, in welcher atomaren Struktur das Blei auf dem Kupfer aufwächst, umgangen. Für das Kupfer wurde ein Pseudopotential gewählt, das die projizierte Bandstruktur des Kupfers wiedergibt. Das Blei wurde als Jellium modelliert, also als gleichmäßig verteilte elektrisch positive Ladung, die für die Elektronen ein anziehendes Potential bewirkt. In Abbildung 5.12 ist einer der benutzten Potentialverläufe dargestellt.

Die mit Hilfe dieser Potentiale berechneten Energieniveaus der Quantentopfzustände sind in Abbildung 5.13 dargestellt. Für Inselhöhen über 10 ML geben diese Berechnungen die gemessenen Bandkanten wieder, niedrige Inseln werden aber offenbar nicht gut beschrieben. Ein möglicher Grund für dieses Phänomen liegt in der komplizierten Struktur, die die Grenzfläche darstellt: Die erste Lage Blei liegt gestaucht auf dem Kupfersubstrat; erst im Laufe weiterer Lagen bildet sich die Blei-Festkörperstruktur aus. Die dadurch erzeugten mechanischen Verspannungen haben auch Auswirkungen auf die elektronische Struktur.

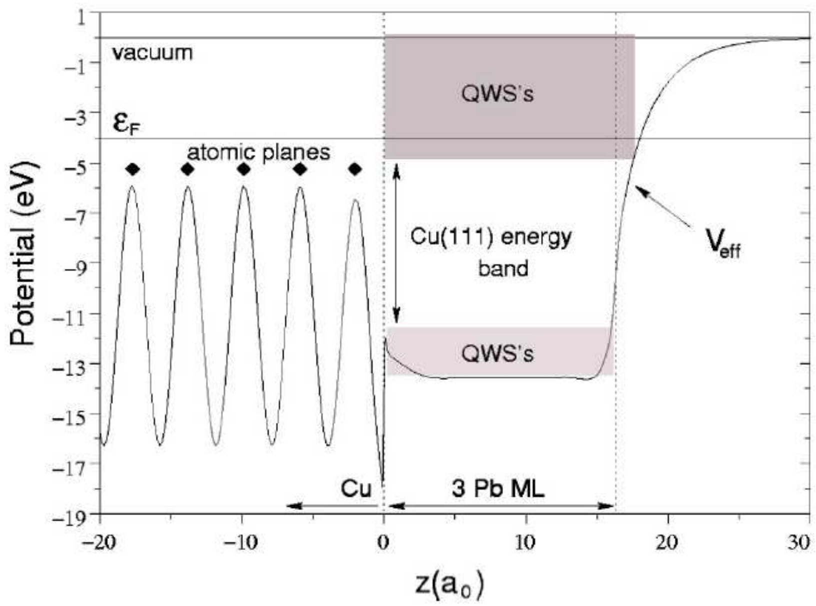


Abbildung 5.12: Potential für Dichtefunktionaluntersuchungen: Die Grenzfläche zwischen Kupfer und Blei liegt bei $z = 0$. Die Energie 0 entspricht der Austrittsarbeit von Kupfer, die Fermienergie ist als ε_F bezeichnet. Quantentopfzustände (*quantum well states*, QWSs) können nur in den grau unterlegten Bereichen liegen. (Abbildung aus [Oga04].)

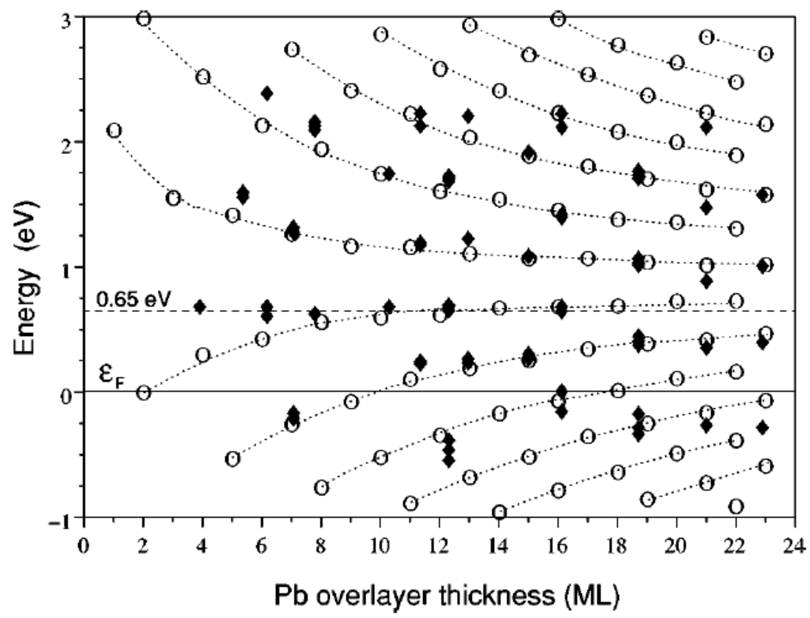


Abbildung 5.13: Vergleich der Messwerte von $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$-Messungen (ausgefüllte Symbole) mit Berechnungen mit Dichtefunktionaltheorie (leere Symbole). (Abbildung aus [Oga04].)

Kapitel 6

Thermospannungsmessungen von Blei auf Kupfer

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Thermospannungsmessungen an Bleiinseln auf Cu(111) vorgestellt.

6.1 Messung auf der 4x4-Überstruktur

Die Bereiche der Oberfläche, auf denen sich eine Monolage Blei befindet, wurden in Abbildung 4.7 auf Seite 32 dargestellt. Diese Aufnahmen wurden durchgeführt, während sich die Probe auf Raumtemperatur befand. Um die Thermospannung zu bestimmen, wurde die Probe auf 150 K abgekühlt und der Messmodus am STM geändert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.1 wiedergegeben.

Im Thermospannungssignal sind einzelne Bleiatome und die Überstruktur deutlich zu erkennen, in der Topographie sind sie jedoch mit den gewählten Tunnelbedingungen nur schwer wahrzunehmen. Drift aufgrund einer instabilen Temperaturregelung verzerrt das Bild, sodass atomare Reihen nicht gerade erscheinen. In den Fouriertransformationen rechts sind mit Kreisen die Stellen markiert, an denen man ohne Drift Spots erwarten würde.

Die Unterschiede der Thermospannung zwischen den verschiedenen Bleiatomen der Überstruktur betragen bis zu 20 μV.

Die Atome der Blei-Überstruktur sind unterschiedlich an die Unterlage gebunden, damit ändert sich auch ihre elektronische Struktur. Die Thermospannung ist eine Folge dieser elektronischen Struktur und wiederholt sich damit im gleichen räumlichen Abstand wie die Bindungen an die Unterlage.

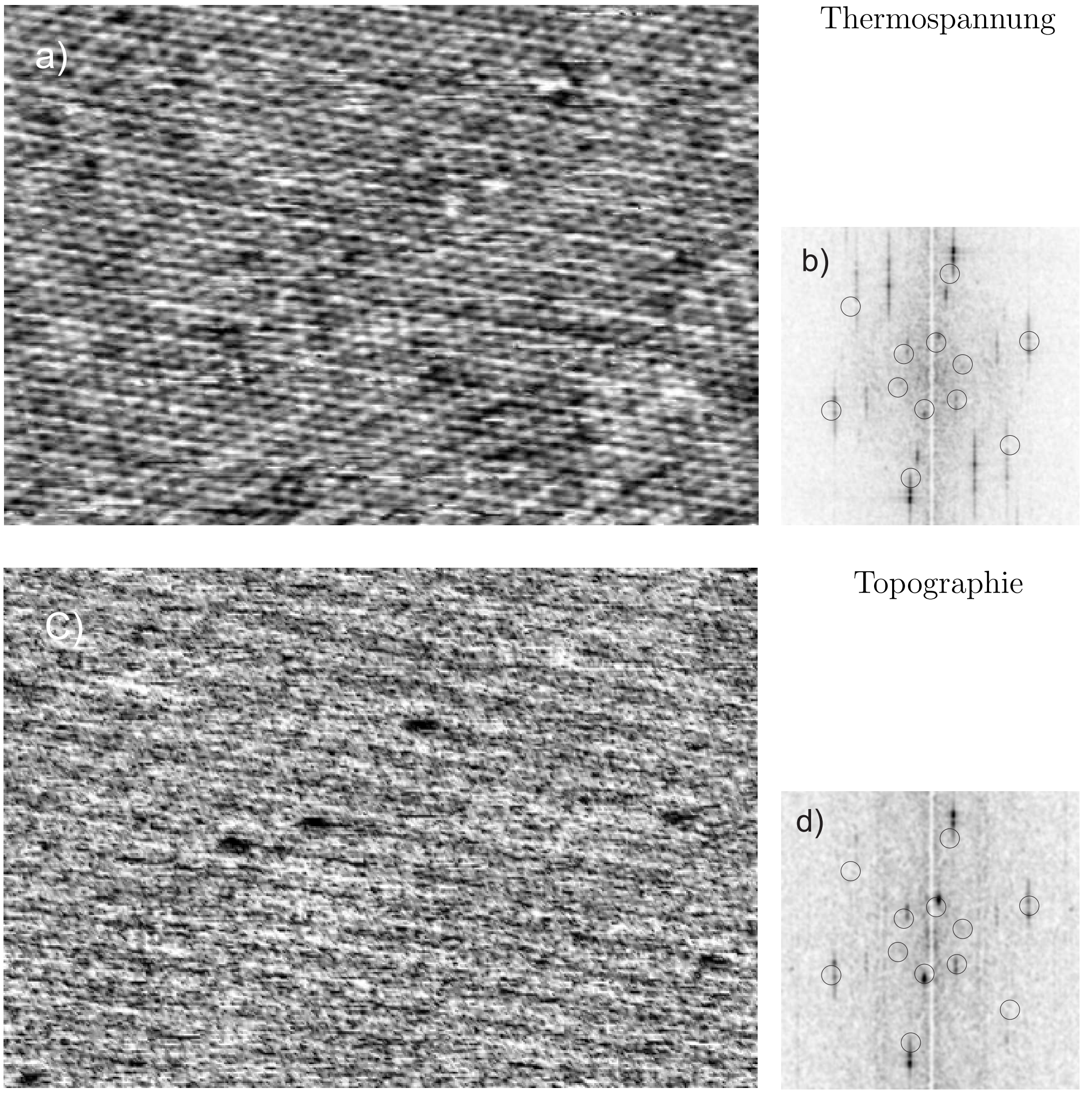


Abbildung 6.1: Atomare Auflösung der 4x4-Überstruktur in der Thermospannung: a) Die gemessene Thermospannung. Atomare Reihen werden durch thermische Drift verzerrt. Der dargestellte Bereich ist etwa (13 nm x 9 nm). b) 2D-Fouriertransformation von a). Mit Kreisen sind die Stellen markiert, an denen ohne Drift Reflexe zu erwarten sind. c) Die Topographie des gleichen Bereichs. Die Korrugation, also die scheinbare Höhe der Überstruktur, beträgt etwa 40 pm. d) 2D-Fouriertransformation von c).

6.2 Messungen an Bleiinseln

Auf Abbildungen, die einen größeren Bereich der Probenoberfläche zeigen, ist die atomare Struktur parallel zur Oberfläche nicht mehr zu erkennen. Allerdings ist es weiterhin möglich, atomare Stufen und deren Höhe zu messen.

Zur Untersuchung, wie die Thermospannung von der Höhe einer Bleiinsel abhängt, sind Inseln besonders interessant, die über Stufen des Substrats hinweggewachsen sind.

6.2.1 Keilförmige Insel

Abbildung 6.2 auf Seite 56 zeigt eine Aufnahme einer Insel, die an der Stelle, an der das Substrat eine Stufe von 210 pm „aufwärts“ macht, eine kleine Stufe von 70 pm „abwärts“ aufweist. Da sich die Höhen einer Lage Kupfer und einer Lage Blei im Festkörper um 70 pm unterscheiden, liegt nahe, dass die Insel auf der „oberen“ Seite der Kupferstufe eine Lage niedriger ist als auf der anderen Seite.

Anhand der Ränder der Insel kann man bestimmen, dass sich im linken Bereich der Insel drei Monolagen Blei über der *wetting layer* befinden, im rechten Bereich zwei.

Die entspechende Thermospannung ist im Teilbild d) dargestellt. Man erkennt, dass sich die Thermospannungen der beiden Inselbereiche deutlich voneinander und von der Thermospannung der *wetting layer* unterscheiden.

6.2.2 Teppichartige Insel

In Abbildung 6.3 auf Seite 57 ist eine Insel abgebildet, in der eine Stufe des Substrats auf der Inseloberfläche in der gleichen Höhe erscheint. Die Anzahl der Bleilagen ist also in beiden Bereichen der Insel gleich, anhand der Höhendifferenzen am Inselrand erkennt man, dass sich in beiden Bereichen der Insel 5 Monolagen Blei über der *wetting layer* befinden.

Im Teilbild d) erkennt man, dass die Thermospannungen beider Inselbereiche gleich sind. An den Inselrändern und an der Stufe wird die Anordnung der Atome in der Bleiinsel gestört; diese Störungen verursachen ein zusätzliches Thermospannungssignal.

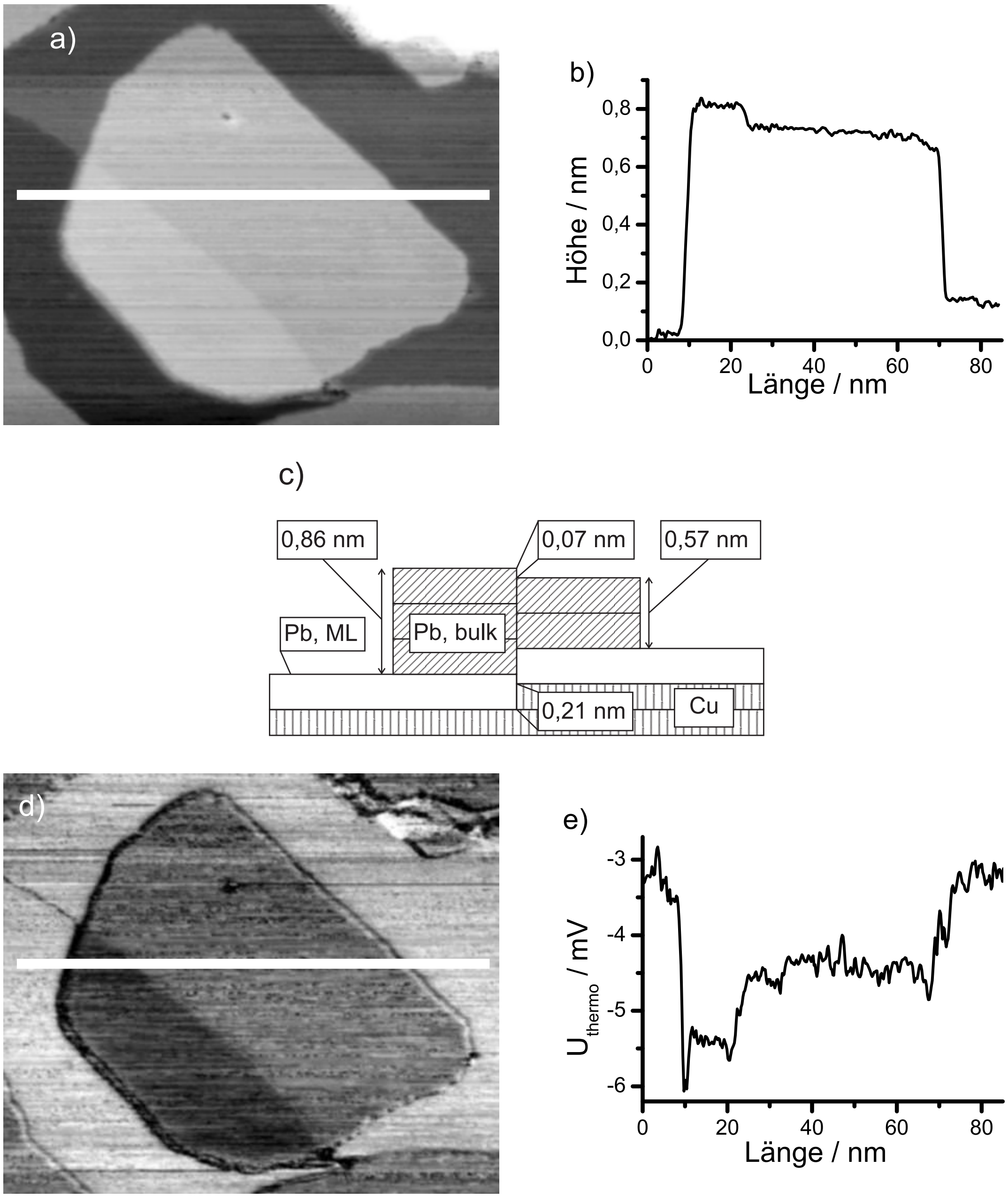


Abbildung 6.2: Keilförmige Insel: a) Topographieaufnahme einer Insel, die keilförmig über eine Stufe des Kupfers wächst. Die Größe des Bildes ist 90 nm x 75 nm. b) Im Höhenprofil erkennt man die geringe Höhenänderung auf der Insel von 70 pm. Man beachte die unterschiedliche Skalierung: die Insel ist etwa 60 nm breit, aber weniger als 1 nm hoch. c) Modell der Insel aus Kupfer-Unterlage (Cu), Blei-erste Lage (Pb, ML) und weiteren Bleilagen (Pb, bulk). d) Gleichzeitig gemessenes Thermospannungsbild. e) Schnitt durch das Thermospannungsbild.

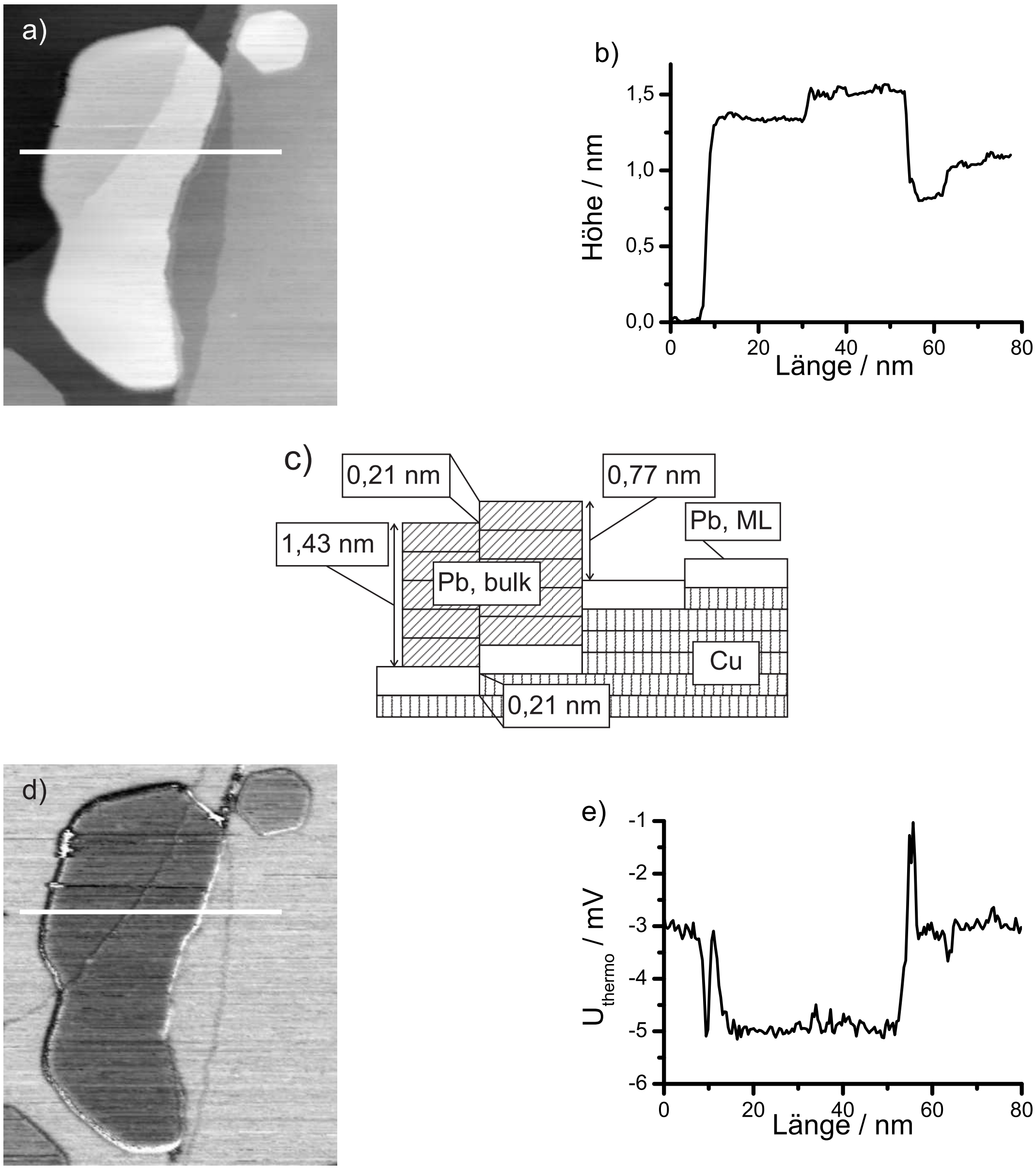


Abbildung 6.3: Teppichförmige Insel: a) Topographieaufnahme einer Insel, die teppichartig über eine Stufe des Kupfers wächst. Die Größe des Bildes ist 100 nm x 120 nm. b) Im Höhenprofil erkennt man auf der Insel eine Stufe von etwa 0,2 nm. c) Modell der Insel aus Kupfer-Unterlage (Cu), Blei-erste Lage (Pb, ML) und weiteren Bleilagen (Pb, bulk). Auch diese Insel ist mit 1,4 nm Höhe und etwa 50 nm Breite noch mit einem Teppich zu vergleichen, auch wenn sie im Modell als Turm erscheint. d) Gleichzeitig gemessenes Thermospannungsbild. e) Schnitt durch das Thermospannungsbild.

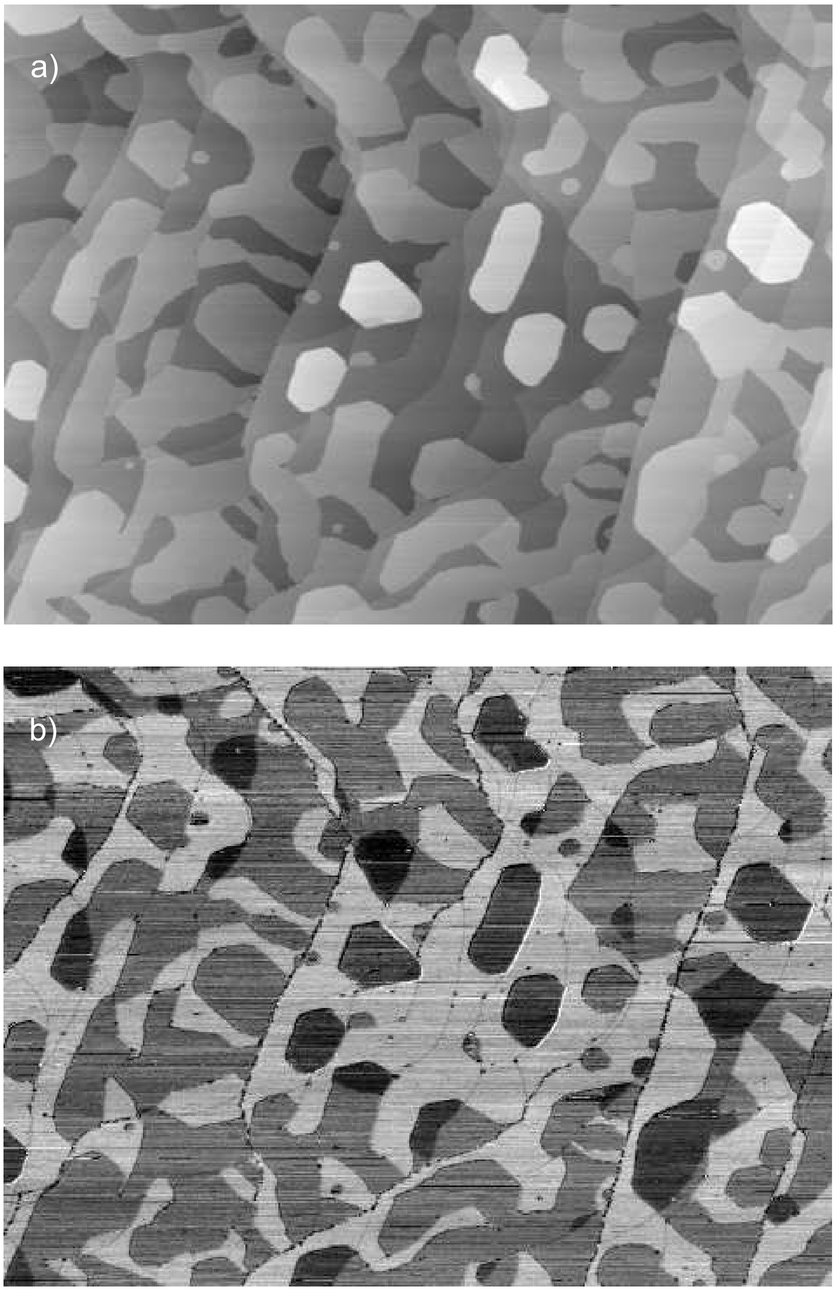


Abbildung 6.4: Aufnahme eines größeren Bereichs (800 nm x 600 nm) der Oberfläche: a) Topographiedaten b) Thermospannung. Keilförmige Inseln erkennt man an den Änderungen der Thermospannung an Stufen, Teppichförmige Inseln daran, dass die Thermospannung trotz Stufe konstant bleibt. Temperatur der Probe: 170 K. Für das Titelbild wurden diese beiden Datensätze zu einer Darstellung zusammengeführt.

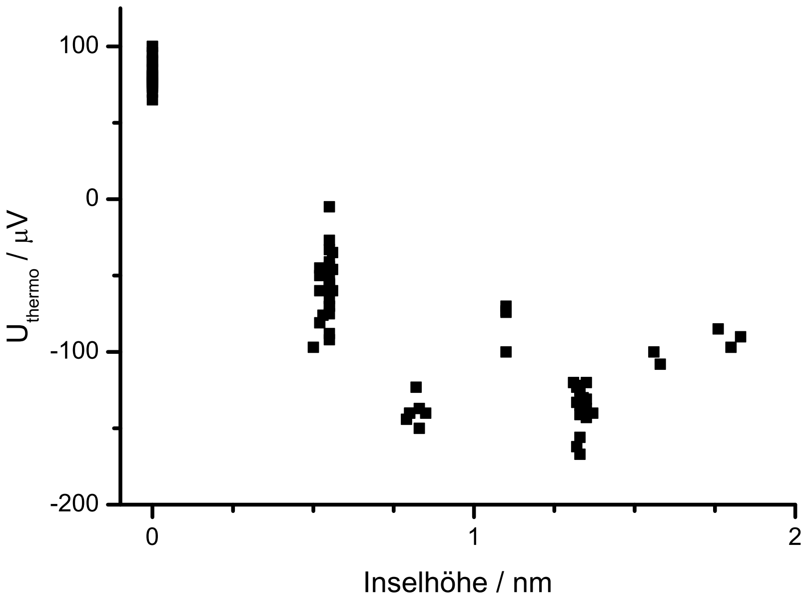


Abbildung 6.5: Höhenabhängige Thermospannung: Für einige Inseln ist die Thermospannung gegen die Inselhöhe oberhalb der wetting layer aufgetragen. Die Temperatur der Probe betrug 170 K.

6.2.3 Große Bilder: Vermeiden von Spitzenwechseln

Da die gemessene Thermospannung auch von der elektronischen Struktur der Spitze abhängt, ist es erstrebenswert, alle Messungen durchzuführen, ohne dass sich die Spitze ändert. Dann sollte die Thermospannung nur von den Eigenschaften der Probe, hier also von der Höhe der Bleiinseln, abhängen.

Eine Methode, Spitzenwechsel bei der Auswertung zu umgehen, liegt in der Aufnahme großer Bilder. Ein während des Scans stattfindender Spitzenwechsel[1] kann in den Bildern leicht festgestellt werden. Dann werden nur Bereiche ausgewertet, die von einer Spitze gemessen wurden. In Abbildung 6.4 ist eine solche Aufnahme mit einigen verschieden hohen Inseln abgebildet.

6.2.4 Statistik der Inselhöhen

In Abbildung 6.5 sind Inselhöhen und dazugehörende Thermospannungen für einige Bleiinseln aufgetragen. Dabei wurde eine Auswahl von Bildern getroffen,

[1]Zum Beispiel durch ein Atom, dass von der Probe zur Spitze wechselt. Aber auch eine Umordnung der Atome an der Spitze verändert schon ihre elektronischen Eigenschaften.

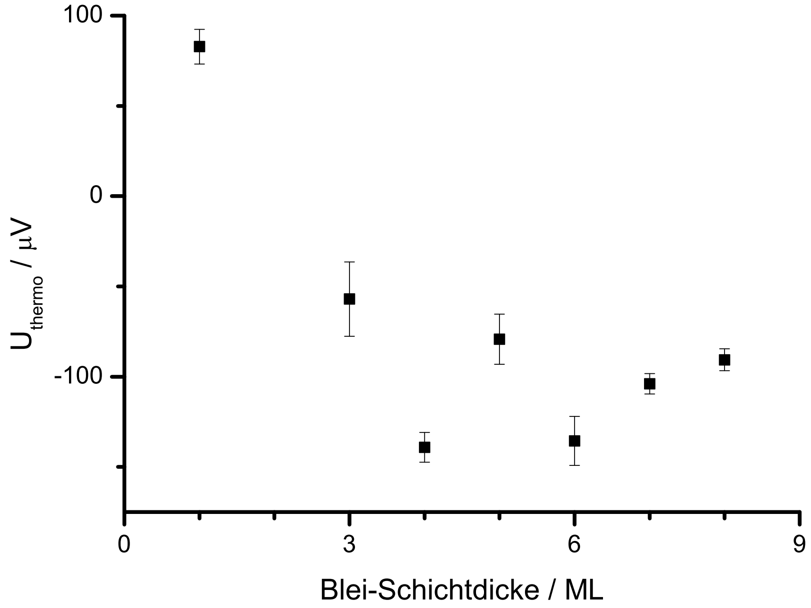


Abbildung 6.6: Lagenabhängige Thermospannung: Die Blei-Schichtdicke ist hier in ML über dem Kupfersubstrat angegeben, die *wetting layer* ist also als erste Lage mitgezählt. Die Temperatur der Probe betrug 170 K.

bei der die Thermospannung auf der *wetting layer* einen ähnlichen Wert annahm, die also mit vergleichbaren Spitzen aufgenommen wurden.

Da beim Wachstum einige Inselhöhen bevorzugt werden (siehe Kapitel 4.3.3 auf Seite 34), sind diese Inselhöhen in dieser Auswertung stärker und andere Inselhöhen schwächer repräsentiert. Unter den gewählten Wachstumsbedingungen konnten nur zwei Inseln mit Höhen von etwa 1,6 nm (= 7 ML) und drei Inseln von etwa 1,8 nm (= 8 ML) gefunden werden.

Neben der Streuung der Thermospannungen für eine Inselhöhe erkennt man hier auch die Messgenauigkeit des STMs für Inselhöhen von etwa 5 %. Für die weitere Auswertung wurde jeweils eine ganze Zahl an Lagen angenommen, die *wetting layer* wurde als erste Lage mitgezählt.

In Abbildung 6.6 sind die Thermospannungen, die bei einer Probentemperatur von 170 K gemessen wurden, in Abhängigkeit von der Anzahl an Bleilagen aufgetragen.

Diese Daten sollen im nächsten Kapitel mithilfe von Gleichung 2.6 für den thermisch getriebenen Strom und der elektronischen Zustandsdichte im Blei erklärt werden.

Kapitel 7

Vergleich der Thermospannung mit Modellrechnungen

In diesem Kapitel wird ein Modell entwickelt, das den gemessenen Zusammenhang zwischen Blei-Schichtdicke und Thermospannung erklärt.

7.1 Einfluss der Bandkanten

Zunächst soll ein Modell betrachtet werden, das nur die Sprünge der Zustandsdichten an den Bandkanten der Quantentopfzustände beinhaltet. In der Herleitung zu Gleichung 2.9 von Seite 15 wurde die Zustandsdichte der Probe als linear in E angenommen. Hier seien die Zustandsdichten von Spitze und Probe $\rho_{\mathrm{S}}(E)$ und $\rho_{\mathrm{P}}(E)$ zunächst konstant, durch die Quantentopfzustände gibt es zusätzlich Sprünge der Zustandsdichte der Probe[1]. Betrachten wir einen Quantentopfzustand, der bei E_0 einsetzt, dann lautet der thermisch getriebene Strom nach Gleichung 2.6 von Seite 13

$$I_{\mathrm{thermo}} \sim \int_0^{\infty} \rho_{\mathrm{S}} \left(\rho_{\mathrm{P}} + \Theta(E - E_0)\rho_{\mathrm{QWS}}\right) \left(f_{\mathrm{S}} - f_{\mathrm{P}}\right) T(d, E)\, \mathrm{d}E\ , \qquad (7.1)$$

dabei ist ρ_{QWS} die Höhe des Sprungs in der Zustandsdichte aufgrund des Quantentopfzustands und $\Theta(E - E_0)$ eine Heaviside-Funktion, die bei E_0 ihren Wert von 0 auf 1 ändert.

[1] Abbildung 5.1 auf Seite 39 zeigt die Zustandsdichte von Kupfer; in der Nähe der Fermienergie ist diese in guter Näherung konstant.

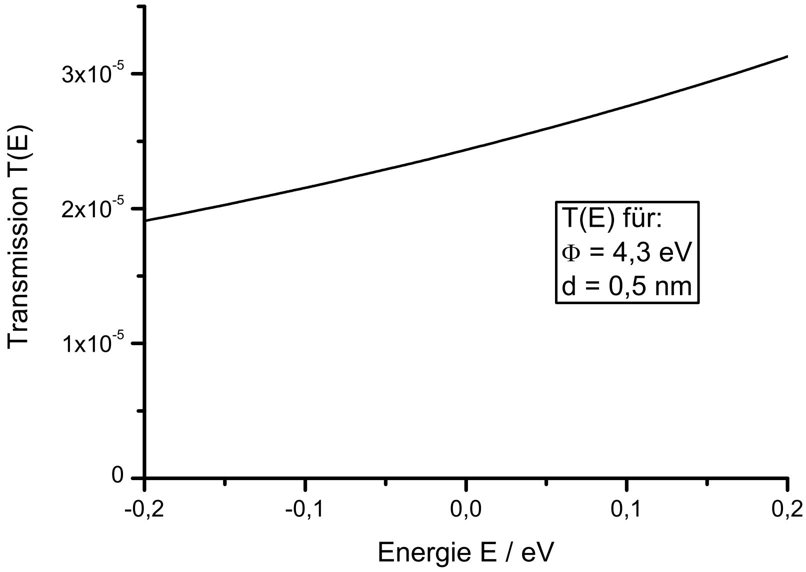


Abbildung 7.1: Die Transmissionswahrscheinlichkeit T als Funktion der Energie in der WKB-Näherung.

7.1.1 Modellierung mit konstanter Transmission

Die Transmissionswahrscheinlichkeit $T(d, E)$ wurde schon als Gleichung 2.4 auf Seite 11 vorgestellt, für eine Tunnelspannung von $U = 0$ vereinfacht sie sich zu:

$$T(d, E) = \exp\left(-d\, R \sqrt{\frac{\Phi - E}{\mathrm{eV}}}\right) \text{ , dabei ist} \tag{7.2}$$

$$R = \sqrt{\frac{8m\,\mathrm{eV}}{\hbar^2}} \approx 10{,}25\ \frac{1}{\mathrm{nm}}\ . \tag{7.3}$$

Φ ist die mittlere Austrittsarbeit von Probe und Spitze, d ist der Tunnelabstand und E die Energie des betrachteten Elektrons.

In diesem Modell betrachten wir den Tunnelabstand d als konstant, eine Variation von T tritt also nur durch unterschiedliche Austrittsarbeiten Φ und durch die Elektronenenergie E auf. Die Austrittsarbeiten liegen im Bereich 4 eV bis 4,5 eV [Ash76][2]. In Abbildung 7.1 ist die Transmissionswahrscheinlichkeit für $d = 0{,}5$ nm und $\Phi = 4$ eV dargestellt. Dort erkennt man, dass $T(d, E)$ im durch die

[2]Kupfer: 4,4 eV, Blei: 4,0 eV, Wolfram: 4,5 eV

Fermifunktionen bestimmten interessanten Energiebereich von etwa 100 meV um die Fermienergie als konstant angenähert werden kann[3].

Damit lässt sich Gleichung 7.1 vereinfachen zu

$$I_{\mathrm{thermo}} \sim \int_0^\infty \rho_\mathrm{S} \left(\rho_\mathrm{P} + \Theta(E - E_0)\rho_\mathrm{QWS}\right) \left(f_\mathrm{S} - f_\mathrm{P}\right) \, \mathrm{d}E \; , \tag{7.4}$$

die Integrale über konstante ρ_S und ρ_P liefern Null, es bleibt ein Integral über die Zustandsdichte aufgrund des Quantentopfzustands:

$$I_{\mathrm{thermo}} \sim \int_0^\infty \Theta(E - E_0) \left(f_\mathrm{S} - f_\mathrm{P}\right) \, \mathrm{d}E \; . \tag{7.5}$$

Natürlich kann man die Integration auch nur über die Bereiche ausführen, in denen die Heaviside-Funktion 1 ist:

$$I_{\mathrm{thermo}} \sim \int_{E_0}^\infty \left(f_\mathrm{S} - f_\mathrm{P}\right) \, \mathrm{d}E \; . \tag{7.6}$$

Der Integrand, der durch die Fermiverteilungen von Spitze und Probe gegeben ist, ist in Abbildung 7.2 skizziert. Die niedrigere Temperatur bestimmt dabei das Verhalten nahe der Fermienergie, die höhere Temperatur legt den asymptotischen Abfall auf 0 für Energien fern der Fermienergie fest. Zur Vereinfachung der Rechnung ist im Folgenden die Fermienergie als Nullpunkt der Energie gewählt.

Die Fermiverteilung der Spitze $f_\mathrm{S}(E)$ lautet

$$f_\mathrm{S}(E) = \frac{1}{1 + \exp(A_\mathrm{S} E)} \; , \text{ dabei ist} \tag{7.7}$$

$$A_\mathrm{S} = \frac{1}{k_\mathrm{B} T_\mathrm{Spitze}} \approx 38{,}7 \, \frac{1}{\mathrm{eV}} \; . \tag{7.8}$$

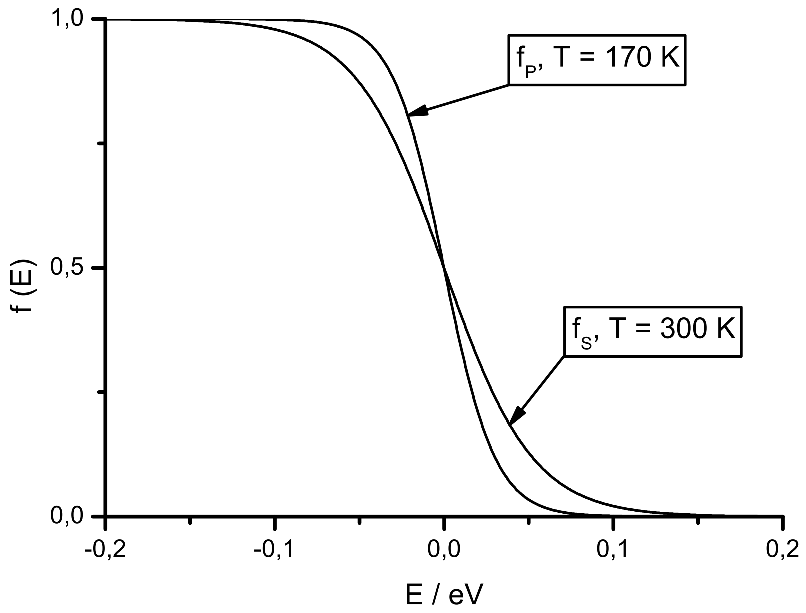
Entsprechend gilt für die Probe:

$$f_\mathrm{P}(E) = \frac{1}{1 + \exp(A_\mathrm{P} E)} \; , \text{ mit} \tag{7.9}$$

$$A_\mathrm{P} = \frac{1}{k_\mathrm{B} T_\mathrm{Probe}} \approx 68{,}3 \, \frac{1}{\mathrm{eV}} \; . \tag{7.10}$$

Die Temperaturen von Spitze und Probe waren $T_\mathrm{Spitze} = 300$ K beziehungsweise $T_\mathrm{Probe} = 170$ K.

[3] Wenn man in der Herleitung zu Gleichung 2.9 von Seite 15 die Transmissionswahrscheinlichkeit als konstant annimmt, erhält man die gleiche Formel ohne den Term C.



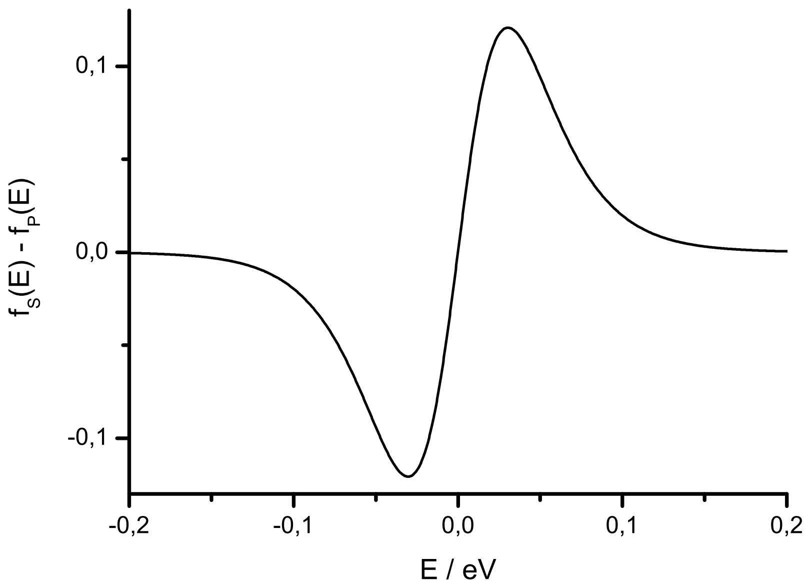


Abbildung 7.2: Oben: Fermiverteilungen für eine Probentemperatur von 170 K und Spitzentemperatur von 300 K (Raumtemperatur). Unten: Die Differenz der Fermifunktionen.

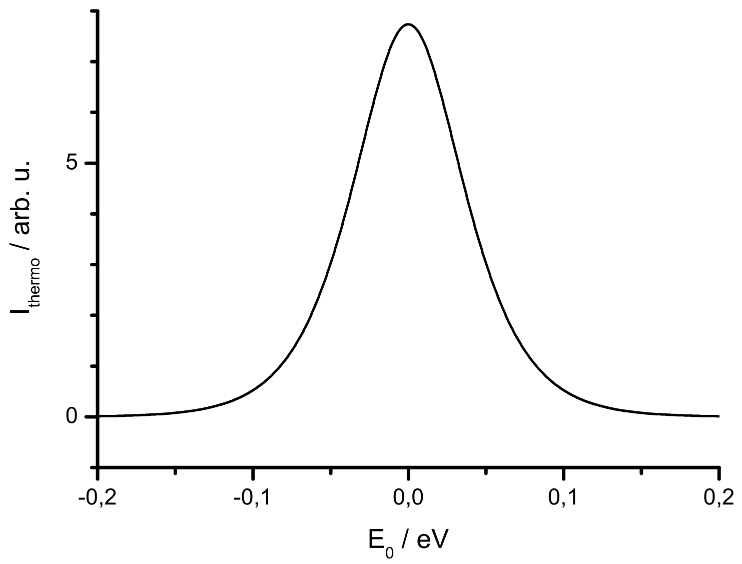


Abbildung 7.3: Integral über die Differenz der Fermiverteilungen von der Bandkante E_0 eines Quantentopfzustands bis unendlich. Im Bereich ± 100 eV um E_{Fermi} ist ein deutliches Signal zu erwarten, außerhalb sind die Signale stark unterdrückt.

7.1.2 Thermospannung bei Bandkanten an der Fermienergie

Das Integral in Gleichung 7.6 ist mit diesen Fermiverteilungen analytisch lösbar,

$$I_{\mathrm{thermo}} \sim \frac{1}{A_{\mathrm{S}}} \ln\bigl(1 + \exp(A_{\mathrm{S}} E_0)\bigr) - \frac{1}{A_{\mathrm{P}}} \ln\bigl(1 + \exp(A_{\mathrm{P}} E_0)\bigr) \ , \tag{7.11}$$

in Abbildung 7.3 ist dieser Thermostrom als Funktion der Bandkante E_0 des Quantentopfzustands dargestellt. Das qualitative Verhalten dieser Funktion ergibt sich aus den Eigenschaften von $(f_{\mathrm{S}} - f_{\mathrm{P}})$: auch diese Funktion ist nur im Bereich ± 100 meV um die Fermienergie von 0 verschieden. Da $(f_{\mathrm{S}} - f_{\mathrm{P}})$ eine ungerade Funktion ist, ist der Thermostrom eine gerade Funktion von E_0. Da Gleichung 7.6 nur eine Proportionalität der Thermostroms angibt, sind diese Berechnungen in frei gewählten Einheiten (*arbitrary units*, arb. u.) durchgeführt.

Aus Abbildung 5.10 auf Seite 50 kann man für die verschieden hohen Bleiinseln die Bandkanten der vorhandenen Quantentopfzustände ablesen. In Abbildung 7.4 sind diese Bandkanten in einer logarithmischen Auftragung von Gleichung 7.11 eingezeichnet.

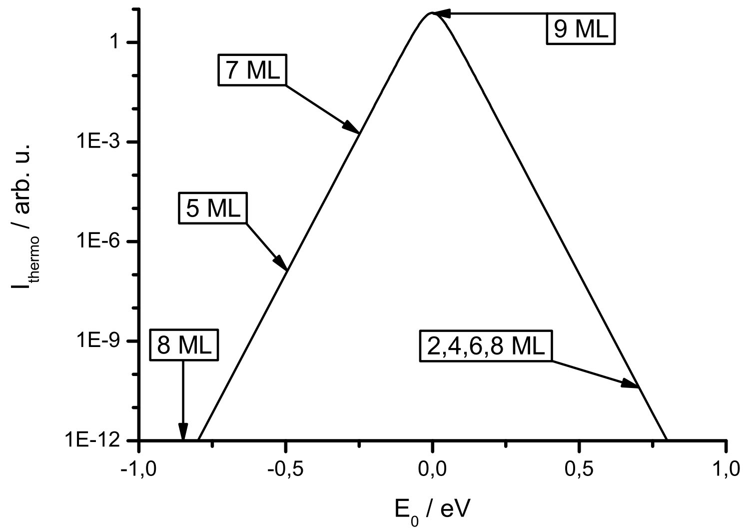


Abbildung 7.4: Integral über die Differenz der Fermiverteilungen in logarithmischer Auftragung. Markiert sind die Bandkanten von Quantentopfzuständen, die bei verschiedenen Inselhöhen vorliegen. (Eine Insel mit 9 ML Höhe konnte leider nicht gefunden werden.)

Bei einer Inselhöhe von 8 Monolagen[4] liegen zwei Bandkanten von Quantentopfzuständen im Bereich der projizierten Bandlücke von Kupfer. Thermoströme aufgrund dieser Zustände müssen addiert werden.

Man erkennt, dass sich die Thermoströme in diesem Modell über viele Größenordnungen erstrecken: wenn an einer Insel mit 7 ML Höhe ein Thermostrom gemessen werden kann, müssten die anderen beobachteten Thermoströme um 4 Größenordnungen unterdrückt und damit nicht messbar sein.

Dieses Modell, bei dem der Einfluss der Sprünge in der Zustandsdichte auf den Thermostrom (und damit auch auf die Thermospannung) untersucht wurde, kann die beobachteten Thermospannungen also nicht erklären. Alle Bandkanten von Quantentopfzuständen liegen bei den untersuchten Inselhöhen so weit von der Fermikante entfernt, dass die Zustandsdichte an der Fermikante als konstant angenommen werden kann.

[4]Und bei vielen höheren Inseln, die aber nicht gemessen wurden.

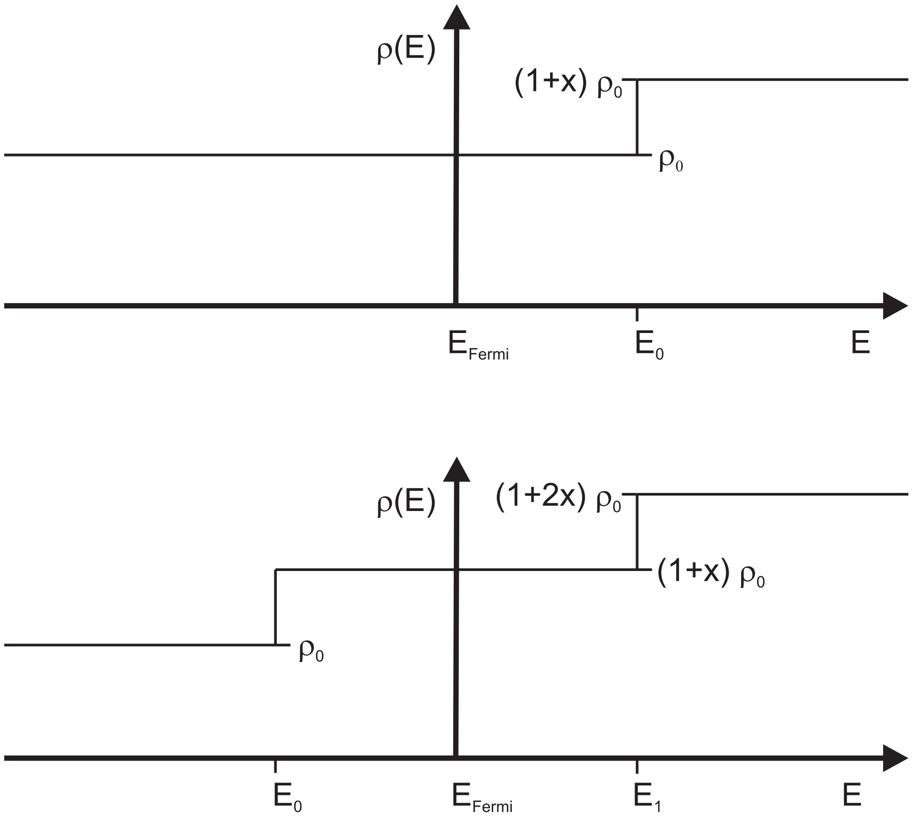


Abbildung 7.5: Modell der Zustandsdichte aufgrund der Quantentopfzustände: Durch die Festkörpereigenschaften ist die Zustandsdichte ρ_0 festgelegt. An den Bandkanten E_i steigt die Zustandsdichte an. Für die meisten untersuchten Inselhöhen liegt die erste Bandkante oberhalb der Fermienergie (oberes Teilbild), für Inselhöhen von 5 ML, 7 ML und 8 ML liegt eine Bandkante unterhalb der Fermienergie (unteres Teilbild).

7.2 Abstandsabhängigkeit der Thermospannung

Die Zustandsdichte der Probe ist in Abbildung 7.5 qualitativ skizziert. Die Bandkanten der Quantentopfzustände liegen dabei für die meisten untersuchten Inselhöhen oberhalb der Fermienergie. Lediglich für Inseln von 5 ML, 7 ML und 8 ML Höhe gibt es eine Bandkante E_0 unterhalb der Fermienergie[5].

Für alle Quantentopfzustände den gleichen Zuwachs x anzunehmen, entspricht nach Gleichung 5.11 auf Seite 44 der Annahme, dass die effektive Masse für

[5]Für Inselhöhen, bei denen zwei oder mehr Quantentopfzustände unterhalb der Fermikante liegen, ist die Zustandsdichte entsprechend stärker erhöht. Die niedrigste Insel, bei der man dies beachten muß, ist eine Insel mit 16 Monolagen.

Bewegungen parallel zur Oberfläche unabhängig von der Schichtdicke ist.

Nach Gleichung 2.11 kann man die Strecke berechnen, um die die Spitze zurückgezogen wird. Aus Gleichung 2.9 erhält man die Änderung der Thermospannung bei dieser Abstandsänderung

$$\begin{aligned}
\Delta U_{\text{thermo}} &= \frac{\pi^2 k_{\mathrm{B}}^2}{6e} \left(T_{\mathrm{S}}^2 - T_{\mathrm{P}}^2\right) \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2 \Phi}} \qquad \Delta d \\
&= \frac{\pi^2 k_{\mathrm{B}}^2}{6e} \left(T_{\mathrm{S}}^2 - T_{\mathrm{P}}^2\right) \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2 \, \Phi}} \sqrt{\frac{\hbar^2}{8m \, \Phi}} \ln(1+x) \\
&= \underbrace{\frac{\pi^2 k_{\mathrm{B}}^2}{6e} \left(T_{\mathrm{S}}^2 - T_{\mathrm{P}}^2\right) \frac{1}{2\Phi}} \qquad \ln(1+x) \\
&= \qquad\qquad T \qquad\qquad \ln(1+x) \; .
\end{aligned} \tag{7.12}$$

Den Vorfaktor T kann man aus Naturkonstanten und den Werten $T_{\mathrm{P}} = 170$ K, $T_{\mathrm{S}} = 300$ K und $\Phi = 4$ eV berechnen zu:

$$T \;=\; 93 \;\mu\mathrm{V} \; . \tag{7.13}$$

In Abbildung 7.6 ist die Thermospannung, die bei einem Rückzug der Spitze aufgrund einer Verdoppelung der Zustandsdichte bei den Inselhöhen 5 ML, 7 ML und 8 ML auftreten würde, mit den gemessenen Thermospannungen verglichen. Die höhere Thermospannung für Inseln von 5, 7 und 8 Monolagen gegenüber den Inseln von 4 und 6 Monolagen lässt sich in diesem Modell begründen. Die starke Änderung der Thermospannung von der *wetting layer* bis zur vierten Lage muss auf anderem Wege erklärt werden.

7.3 Übergang von Kupfer- auf Blei-Eigenschaften

Beim Wachstum von Blei auf Kupfer[6] werden sich zu Beginn des Wachstums die Oberflächeneigenschaften, stark mit der Menge des aufgebrachten Materials ändern. Wenn eine große Anzahl Bleilagen vorliegt, werden die Eigenschaften denen einer reinen Bleioberfläche gleichen, das Kupfersubstrat wirkt nur als eine kleine Störung. Die Stärke dieser Störung wird mit der Blei-Schichtdicke abnehmen.

[6]oder allgemein beim Wachstum eines Materials auf einem anderen Substrat

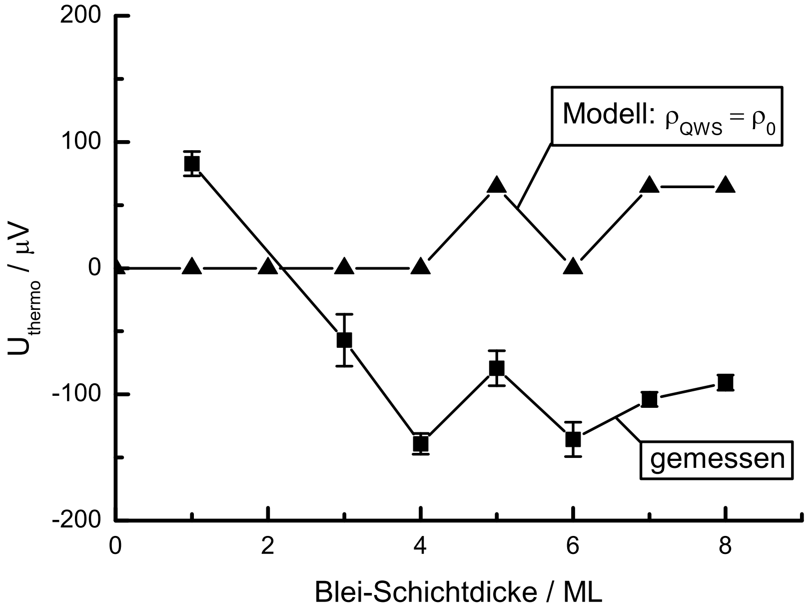


Abbildung 7.6: Gemessene Thermospannungen (unten) und modellierte Thermospannung aufgrund von Quantentopfzuständen (oben). Zum gleichen Datensatz gehörende Punkte sind mit Linien verbunden.

In den Tunnelspektroskopieuntersuchungen in [Ote00], die in Kapitel 5.3.2 auf Seite 46 vorgestellt wurden, wurden keine plötzlichen Änderungen der Zustandsdichte festgestellt, die nicht über die Quantentopfzustände erklärbar waren. Man kann daher davon ausgehen, dass der Übergang von der elektronischen Struktur der Kupferoberfläche zu der der Bleioberfläche ohne plötzliche Änderungen verläuft.

In [Wür94] haben Würde und andere die elektronische Struktur von Blei in Abhängigkeit von der Lage im Festkörper berechnet. Dabei ergab sich, dass die elektronische Zustandsdichte sich schon in der dritten Lage nur noch wenig vom Festkörperverhalten unterscheidet. Umgekehrt kann man damit vermuten, dass schon wenige Lagen Blei genügen, um die gleichen Oberflächeneigenschaften zu zeigen wie reines Blei.

Die Thermospannung, die laut Term A in Gleichung 2.9 mit der Ableitung der Zustandsdichte der Probe zusammenhängt, muß sich also ähnlich bei wachsender Schichtdicke zunächst stark ändern und bei hohen Schichtdicken einem neuen Wert für Blei annähern. Eine einfache Funktion, die eine starke SChichtdickenabhängigkeit der Thermospannung bei niedrigen Inselhöhen und eine asymptotische Annäherung an einen neuen Wert für hohe Inseln beschreibt, ist eine Exponentialfunktion.

Die Thermospannung als Funktion der Inselhöhe lässt sich demnach durch folgende Fitfunktion annähern:

$$U_{\text{thermo}}(n) = a \, \exp\left(-b\, n\right) + c\, T(n) + d \; . \tag{7.14}$$

Dabei ist n die Dicke der Bleischicht in Monolagen, $T(n)$ ist je nach Dicke n der in Gleichung 7.12 bestimmte Vorfaktor oder Null, a, b, c und d sind Fitparameter.

Dabei beschreibt der durch die Parameter a und b bestimmte exponentielle Teil der simulierten Thermospannung, dass die Thermospannung sich bis 4 Monolagen stark mit der Inselhöhe ändert, dass die weiteren Änderungen aber geringer sind.

7.4 Quantitativer Einfluss von Bulk und QWSs

Ein Fit der gemessenen Werte liefert die Parameter a = 422 µV, b = 0,548, c = 54,3 µV und d = -159 µV. In Abbildung 7.8 sind die gemessenen Daten mit diesem Fit verglichen.

In Abbildung 7.7 sind der Anteil $c\,T(n)$ dieses Fits, der von Quantentopfzuständen herrührt und der Teil $a \exp\left(-b\, n\right) + d$, der als exponentielle Annäherung an neue Festkörpereigenschaften beschrieben wird, miteinander verglichen. Für

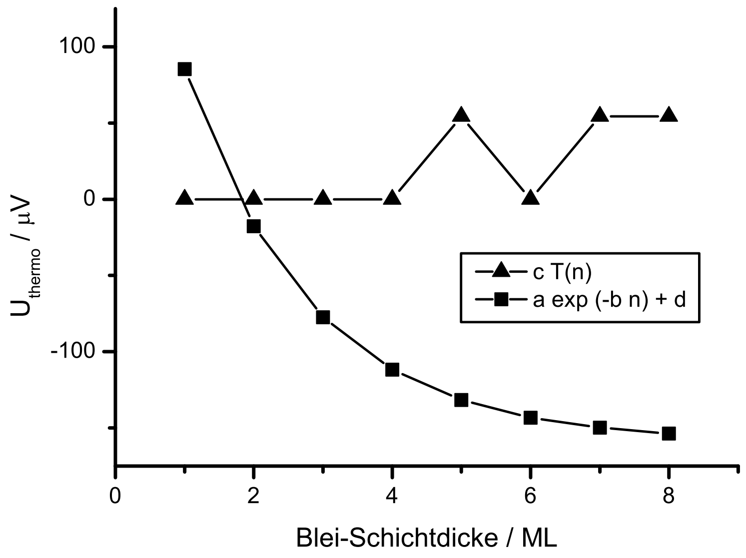


Abbildung 7.7: Vergleich der Thermospannung durch Quantentopfzustände (dreieckige Symbole) und durch exponentielle Annäherung an neue Festkörpereigenschaften (quadratische Symbole). Zum gleichen Datensatz gehörende Punkte sind mit Linien verbunden.

Bleischichten unter 4 ML Höhe ist die exponentielle Abhängigkeit von der Höhe für die Thermospannung bestimmend, für größere Inselhöhen sind nur noch die Quantentopfzustände bedeutsam. Eine durchgehende Beschreibung der Thermospannung für alle Inselhöhen muß beide Effekte beinhalten.

Die Zerfallslänge des exponentiellen Teils der Thermospannung beträgt etwa 1,8 ML, nach jeweils weniger als 2 Lagen sinkt der Einfluss der Unterlage auf die Oberflächeneigenschaften also auf $1/e$ ab. Dieser Wert passt zu den Berechnungen von K. Würde in [Wür94].

In Abbildung 5.4 auf Seite 45 sieht man, dass sich das $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$-Signal an der Bandkante des Silber-Oberflächenzustands um etwa 25 % erhöht. Zwar handelte es sich bei diesen Messungen um ein anderes System[7], trotzdem kann man größenordnungsmäßig ähnliche Ergebnisse erwarten, wenn man den Zuwachs der Zustandsdichte errechnet, der für die Thermospannung aufgrund von Quantentopfzuständen vorliegen muß.

Die Differenz der Thermospannungen zwischen Bleiinseln mit und ohne zusätzlichem Quantentopfzustand beträgt etwa 55 µV. Nach Gleichung 7.12 entspricht

[7]Statt in Silber bewegen sich die Elektronen hier im Blei, statt um Oberflächenzustände handelt es sich hier um Quantentopfzustände; außerdem unterscheiden sich die Messmethoden.

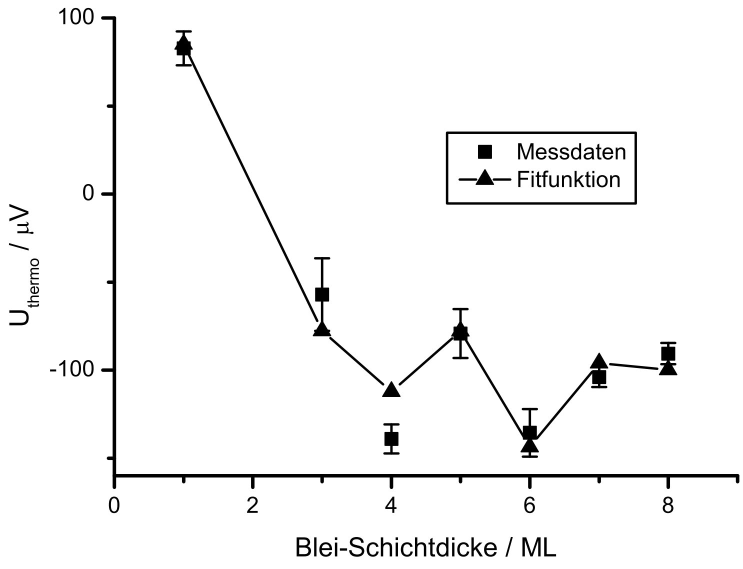


Abbildung 7.8: Gemessene Thermospannungen (Quadrate mit Fehlerbalken) und als Summe aus Abbildung 7.7 modellierte Thermospannung (Dreiecke, mit Linien verbunden).

dies einer Erhöhung der Zustandsdichte an der Probenoberfläche um $x \approx 0{,}79$. Der zusätzliche Abstand zwischen Probenoberfläche und Spitze beträgt nach Gleichung 2.11 etwa 0,011 nm.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Die Thermospannung, die entsteht, wenn Spitze und Probe eines Rastertunnelmikroskops verschiedene Temperaturen haben, wurde am System Blei auf Kupfer (111) untersucht.

Dabei wurde atomare Auflösung auf der 4x4-Überstruktur der Bleiatome der ersten Lage erreicht. Diese Messungen verdeutlichen eines der Probleme bei Thermospannungsuntersuchungen: Einerseits ist klar, dass die elektronische Struktur des Systems durch die Bindungen zum Substrat bestimmt wird. Die Thermospannung ist eine Folge dieser elektronischen Struktur und zeigt daher die gleiche laterale Periodizität wie das untersuchte System. Andererseits ist es ohne genaue Kenntnis der elektronischen Struktur von Spitze und Probe nicht möglich, quantitative Vorhersagen für die Thermospannung zu machen.

Aus diesem Grunde wurde die Thermospannung von Bleiinseln untersucht, da die elektronische Zustandsdichte hier zum großen Teil durch Quantentopfzustände bestimmt ist. Die Zustandsdichte als Funktion der Energie lässt sich als Stufenfunktion annähern und steht damit für eine mathematische Modellierung zur Verfügung.

In einem ersten Modell für den Thermostrom wurde deutlich, dass Sprünge der Zustandsdichte nur dann direkte Auswirkungen auf den Thermostrom haben, wenn sie weniger als einige $k_{\mathrm{B}}T$ von der Fermienergie entfernt liegen. Ansonsten kann die Zustandsdichte an der Fermikante als linear (wie in [Stø90] geschehen) oder sogar als konstant angenommen werden.

Da die Spitze auf einen Abstand mit konstanter Tunnelleitfähigkeit geregelt wird, bewirken unterschiedliche (aber konstante) Zustandsdichten, dass eine abstandsabhängige Thermospannung gemessen wird. Aus dieser kann die relative Zunahme der Zustandsdichte durch den Quantentopfzustand abgeschätzt werden.

Für geringe Inselhöhen bis etwa 1 nm, entsprechend 4 atomaren Lagen Blei, wird die Thermospannung bestimmt durch die Störung der elektronischen Struktur des Bleis durch das Substrat. Diese Störung wird mit wachsender Blei-Schichtdicke kleiner und wurde als exponentieller Abfall modelliert. Ein Fit an die experimentellen Daten zeigt, dass der Einfluss des Substrats auf die Thermospannung nach etwa 4 Lagen auf 1/10 abgefallen ist.

Als Summe aus dem Einfluss des Substrats und dem Einfluss durch die Quantentopfzustände war es damit möglich, ein Modell zu entwickeln, in dem die Thermospannung für Bleiinseln auf Kupfer (111) auch quantitativ beschrieben werden kann.

Abkürzungsverzeichnis

ARPES	*angle resolved photon emission spectroscopy*	Winkelaufgelöste Photonen-Emissions-Spektroskopie
arb. u.	arbitrary units	willkürliche Einheiten
Cu	*copper* (lat.: culprum)	Kupfer
DFT	*density functional theory*	Dichtefunktionaltheorie
DOS	*density of states*	(Elektronen-)Zustandsdichte
fcc	*face-centered cubic*	kubisch flächenzentriert
LEED	*low energy electron diffraction*	Beugung niederenergetischer Elektronen
LEEM	*low energy electron microscopy*	Mikroskopie mit niederenergetischen Elektronen
LDOS	*local density of states*	lokale Zustandsdichte
ML	*monolayer*	Monolage
Pb	*lead* (lat.: plumbum)	Blei
PBN		pyrolytisches Bornitrid
QWS	*quantum well state*	Quantentopfzustand
SPA-LEED	*spot profile analysis LEED*	Analyse von Reflexprofilen bei LEED
STM	*scanning tunneling microscope*	Rastertunnelmikroskop
STS	*scanning tunneling spectroscopy*	Rastertunnelspektroskopie
TEAS	*thermal energy atom scattering*	Streuung mit Atomen thermischer Energie
UHV	*ultra high vacuum*	Ultrahochvakuum
VT-STM	*variable temperature STM*	Rastertunnelmikroskop, das bei veränderbarer Temperatur benutzbar ist
WKB-Näherung	Näherungweise Lösung der Schrödingergleichung, entwickelt von G. Wentzel, H. A. Kramers und L. Brillouin	

Abbildungsverzeichnis

Literaturverzeichnis

[Ash76] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, New York (1976)

[Bai50] G. L. J. Bailey, H. C. Watkins, *Surface Tensions in the System Solid Copper-Molten Lead*, Proc. Phys. Soc. **63**, 350 (1950)

[Bar61] J. Bardeen, *Tunneling from a many-particle point of view*, Phys. Rev. Lett. **6**, 57 (1961)

[Bea96] Ch. de Beauvais et al., *Surface alloying of Pb on Cu(111): a TEAS study*, Surface Science **367**, 129 (1996)

[Bin82a] G. Binning et al., *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*, Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982)

[Bin82b] G. Binning et al., *Tunneling through a controllable vacuum gap*, Appl. Phys. Lett. **40**, 178 (1982)

[CDA07] Copper Development Association Inc., *Leaded coppers*, `http://www.copper.org/resources/properties/microstructure/cu_leaded.html`, Version vom 22.02.2007

[Fuj95] T. Fujii et al., *Three-dimensional displacement measurement of a tube scanner for a scanning tunneling microscope by optical interferometer*, Nanotechnology **6**, 121 (1995)

[Fee87] R. M. Feenstra et al., *Tunneling spectroscopy of the Si(111) 2x1 surface*, Surface Science 181, 295 (1987)

[Ham93] R. J. Hamers, in *Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy. Theory, Techniques, and Applications*, edited by Dawn A. Bonnel VCH, New York (1993)

[Hen71] J. Henrion, G. E. Rhead, *LEED studies of the first stages of deposition and melting of lead on low index faces of copper*, Surface Science **29**, 20 (1972)

[Hof01] G. Hoffmann et al., *Luminescence from Metallic Quantum Wells in a Scanning Tunneling Microscope*, Phys. Rev. Lett. 87, 176803 (2001)

[Iba99] H. Ibach, H. Lüth, *Festkörperphysik*, 5. Auflage, Springer Verlag (1999)

[Jmol] Jmol: ein quelloffener Java Betrachter für chemische Strukturen in 3D, `http://www.jmol.org/`, Version vom 15.8.2007

[Kev87] S.D. Kevan, R.H. Gaylord, *High-resolution photoemission Study of the electronic structure of the noble-metal (111) surfaces*, Phys. Rev B, **36**, 5809 (1987)

[Kim02] Y. Kim et al., *Single-Molecule Reaction and Characterization by Vibrational Excitation*, Phys. Rev. Lett. **89**, 126104 (2002)

[Klu46] H. P. Klug, *A Redetermination of the Lattice Constant of Lead*, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1493 (1946)

[Lan01] W. Langenkamp, *Atomare Prozesse beim Wachstum zweidimensionaler Kristalle*, Diplomarbeit, RWTH Aachen, (2001)

[Li97] J. Li et al., *Local density of states from spectroscopic scanning-tunneling-microscope images: Ag(111)*, Phys. Rev B, **56**, 7656 (1997)

[Mat01] G. Materzanini et al., *Quantum size effects in metal films: Energies and charge densities of Pb(111) grown on Cu(111)*, Phys. Rev. B, **63**, 235405 (2001)

[Mey88] G. Meyer et al., *LEED studies of the epitaxy of Pb on Cu(111)*, Surface Science **202**, 125 (1988)

[Mue97] B. H. Müller et al., *Growth and melting of a Pb monolayer on Cu(111)*, Surface Science **376**, 123 (1997)

[Nag94] C. Nagl et al., *Submonolayer growth of Pb on Cu(111): surface alloying and de-alloying*, Surface Science **321**, 237 (1994)

[Nag96] C. Nagl et al., *Inverse corrugation and corrugation enhancement of Pb superstructures on Cu(111) and (110)*, Surface Science **369**, 159 (1996)

[Nol94] W. Nolting, *Grundkurs: Theoretische Physik, Quantenmechanik, Teil 1*, 2. Auflage, Verlag Zimmermann-Neufang, Ulmen (1994)

[Oga04] E. Ogando et al., *Quantum size effects in Pb islands on Cu(111): Electronic structure calculations*, Phys. Rev. B, **69**, 153410 (2004)

[Oga05] E. Ogando et al., *Self-consistent study of electron confinement to metallic thin films on solid surfaces*, Phys. Rev. B **71**, 205401 (2005)

[Omi96] OMICRON Vakuumphysik GmbH: *The Variable Temperature STM User's Guide*, Taunusstein, (Dezember 1996)

[Ote00] R. Otero et al., *Can electron confinement barriers be determined by STM?*, Surf. Sci., **447**, 143 (2000)

[Ote02] R. Otero et al., *Observation of preferred heights in Pb nanoislands: A quantum size effect*, Phys. Rev. B **66**, 115401 (2002)

[Pan95] R. Paniago et al.,*Temperature dependence of Shokley-type surface energy bands on Cu(111), Ag(111) and Au(111)*, Surface Science **336** 113 (1995)

[Pla01] R. Plass et al., *Self-assembled domain patterns*, Nature **412**, 875 (2001)

[Smi85] N. V. Smith, *Phase analysis of image states and surface states associated with nearly-free-electron band gaps*, Phys. Rev. B, **32**, 3549 (1985)

[Smi94] N. V. Smith et al., *Quantum-well and tight-binding analyses of spin-polarized photoemission from Ag/Fe(001) overlayers*, Phys. Rev. B, **49**, 332 (1994)

[Sti98] B. C. Stipe et al., *Single-Molecule Vibrational Spectroscopy and Microscopy*, Science **280**, 1732 (1998)

[Stø90] J. A. Støvneng, P. Lipavský, *Thermopower in scanning-tunneling-microscope experiments*, Phys. Rev. B **42**, 9214 (1990)

[Str69] M. E. Straumanis, L. S. Yu, *Lattice parameters, densities, expansion coefficients and perfection of structure of Cu and of Cu-In α phase*, Acta Cryst. A**25**, 676 (1969)

[Tep91] O. Teppo et al., *The copper-lead phase diagram*, Thermochimica Acta, **185**, 155 (1991)

[Ter85] J. Tersoff, D. R. Hamann, *Theory of the scanning tunneling microscope*, Phys. Rev. B **31**, 805 (1985)

[Ukr95] V. A. Ukrainsev, *Data evaluation technique for electron-tunneling spectroscopy*, Phys. Rev. B **53**, 11176 (1995)

[Wie94] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy. Methods and Applications*, Cambridge University Press, Cambridge, U.K. (1994)

[Wür94] K. Würde et al., *Surface electronic structure of Pb(001), Pb(110), and Pb(111)*, Phys. Rev. B **49**, 7679 (1994)