STM-induzierte Lichtemission und Strukturanalyse von reinen und modifizierten Oberflächen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
durch die Fakultät für Physik der Universität Duisburg-Essen

von **Ebru Ekici**,
geboren am 12. August 1988 in Herten,
der Fakultät für Physik am 27. September 2019 in Duisburg vorgelegt.

Erster Gutachter:	Prof. Dr. Rolf Möller
Zweiter Gutachter:	Assoz.-Prof. Dr. Thorsten Wagner
Datum der Disputation:	09. Dezember 2019

Meiner Familie

Kurzfassung

Diese Arbeit befasst sich mit der Lichtemission, die durch den Tunnelstrom eines Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskops (LT-STM) induziert wird sowie mit der Analyse geometrischer Strukturen von modifizierten Metalloberflächen.

Am Beispiel der Ag(111)-Oberfläche wird zunächst die Lichtemission aus inelastischen Tunnelprozessen in der Tunnelbarriere im sichtbaren Licht und im nahen Infrarotbereich erforscht. Die Energie $E = eU_\mathrm{T}$, die pro Elektron durch die angelegte Tunnelspannung U_T zur Verfügung gestellt wird, stellt mit $h\nu_\mathrm{max} = eU_\mathrm{T}$ eine Energieschwelle (Cutoff-Energie) für die emittierten Photonen dar. Emissionsspektren, die bei Tunnelströmen ab etwa 5 nA gemessen werden, zeigen aber auch eine Emission mit Photonenenergien von $eU_\mathrm{T} < h\nu_\mathrm{max} < 2eU_\mathrm{T}$. Diese Beobachtung weist auf einen Prozess höherer Ordnung, einen Zwei-Elektronen Photonen-Emissions-Prozess (2epe-Prozess), hin. Bei sehr hohen Tunnelströmen werden auch Drei-Elektronen Photonen-Emissions-Prozesse (3epe-Prozesse) beobachtet.
Eine detaillierte Analyse der normierten Emissionsspektren um die Cutoff-Energie $h\nu_\mathrm{max} = eU_\mathrm{T}$ zeigt Ausläufer, die die bereitgestellte Energie $E = eU_\mathrm{T}$ um 0,02 eV bis 0,04 eV überschreiten. Simulationen zeigen, dass die Ergebnisse nicht allein durch die thermische Verbreiterung der Elektronen-Fermi-Verteilung erklärt werden können. Eine gute Begründung ergibt sich jedoch, wenn eine endliche Lebensdauer der angeregten Zustände im Bereich von 30 – 80 fs angenommen wird.

Des Weiteren werden geometrische Eigenschaften der metallischen Oberflächen Cu(111) und Au(110), die mit ultradünnen Natriumchlorid-Filmen (NaCl) modifiziert sind, mikroskopisch analysiert. Dabei werden auf Cu(111) zwei verschiedene Präparationsmethoden durchgeführt und unterschiedliche Strukturen des NaCls beobachtet. Durch die Variation der Aufdampfzeit werden sowohl inselförmige NaCl-Strukturen erfasst, die aus mehreren NaCl-Schichten bestehen, als auch schmale Streifen, die eine 60°-Orientierung zueinander aufweisen. Die Analyse der Streifenbildung zeigt, dass die Streifen nicht mit der Tunnelspannung korrelieren und nicht bei jeder Tunnelspannung sichtbar sind. Dieses Verhalten kann durch einen physikalischen Eingriff durch die Tunnelspitze erklärt werden, wobei sich die entstandenen Streifen an die Oberflächenstruktur von Cu(111) anpassen.
Lateral aufgelöste STM-Messungen der NaCl/Au(110)-Oberfläche zeigen, abgesehen von der (2x1)-Rekonstruktion der Au(110)-Oberfläche, eine neue inselförmige Überstruktur. Diese Ergebnisse werden durch die Methode der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) unterstützt und durch ein passendes Strukturmodell erklärt.

Abstract

This thesis deals with the light emission induced by the tunneling current of a low-temperature scanning tunneling microscope (LT-STM) and with the analysis of geometric structures of modified metal surfaces.

The Ag(111) surface allows to study the light emission from inelastic tunneling processes in the visible and near-infrared range. The energy $E = eU_T$, which is provided by the applied tunneling voltage U_T per electron, constitutes a cutoff energy for the emitted photons with $h\nu_{max} = eU_T$. Emission spectra measured at tunneling currents at about 5 nA show emission with photon energies of $eU_T < h\nu_{max} < 2eU_T$. This observation points to a higher-order process: a two-electron photon-emission process (2epe process). At very high tunneling currents, also three-electron photon-emission processes (3epe processes) can be observed.
A detailed analysis of normalized emission spectra around the cutoff energy $h\nu_{max} = eU_T$ shows tailings that exceed the provided energy $E = eU_T$ by 0.02 eV to 0.04 eV. Simulations show that results can not be explained solely by a thermal broadening of the Fermi distribution. However, a good agreement between simulations and experimental data results when a finite lifetime in the range of $30 - 80$ fs of the excited states is included.

Furthermore, the geometrical properties of the metallic surfaces Cu(111) and Au(110), modified with ultrathin sodium chloride films (NaCl), are microscopically analyzed. Two different preparation methods performed on Cu(111) show different growth structures of NaCl. By varying the evaporation time, it was possible to observe NaCl in two growth forms: as islands, consisting of several NaCl layers, and as narrow stripes, which have an orientation of 60° to each other. The observed stripes do not correlate with the tunneling voltage and are not visible at each tunneling energy. This behavior can be explained by a physical intervention through the tip, whereby the resulting stripes conform to the surface structure of Cu(111).
Laterally resolved STM measurements of the NaCl/Au(110) surface show, apart from the (2x1)-reconstruction of the Au (110) surface, a new island-like superstructure. These results are supported by the method of low-energy electron diffraction (LEED) and explained by a suitable model.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung V
Abstract VII
Inhaltsverzeichnis IX
1 Einleitung 1
2 Grundlagen 5
2.1 Rastertunnelmikroskopie (STM) 5
2.1.1 Theorie des STMs 5
2.1.2 Messprinzip des STMs 12
2.1.3 Abbildungsfehler 14
2.2 Rastertunnelspektroskopie (STS) 16
2.3 STM-induzierte Lichtemission (STM-LE) 20
2.3.1 Inelastische Tunnelprozesse 20
2.3.2 Messprinzip des STM-LEs 24
2.3.3 Einfluss der Spitzengeometrie auf die Emission 26
2.3.4 Mehr-Elektronen Photonen-Emission 27
2.4 Spannungspulse in der Tunnelbarriere 31
2.4.1 Charakterisierung der Spannungspulse 33
2.4.2 Zeitlich korrelierte Photonen Zählung 33
2.4.3 Einfluss der Spannungspulse auf die Lichtintensität 34
3 Experimenteller Aufbau und Durchführung 37
3.1 Messapparatur 38
3.1.1 Schleuse 38
3.1.2 ESCA 39
3.1.3 Tief-Temperatur STM-Kammer (LT-STM) 41
3.1.4 Lichtemissions-Einheit (LE-Einheit) 50
3.1.5 Aufbau zeitlich korrelierter Photonenzählung 52
3.2 Software & Elektronik 54
3.2.1 Signalverarbeitung, Messdatenerfassung & Datenanalyse 54
3.2.2 Zählung zeitlich korrelierter Photonen 54
4 Untersuchte Systeme 55
4.1 Silber - Ag(111) 55
4.2 Kupfer - Cu(111) 57
4.3 Gold - Au(110) 58
4.4 Natrium-Chlorid (NaCl) 60
4.5 Eisen-Phthalocyanin (FePc) 62
4.6 Präparation von Platin-Iridium Spitzen 64
5 STM-induzierte Lichtemission auf reinen Metalloberflächen 65
5.1 Ein-Elektron Photonen-Emission (1epe) 65
5.1.1 Stromabhängigkeit des 1epe-Prozesses 66
5.1.2 Spannungsabhängigkeit des 1epe-Prozesses 68

5.1.3 Photonen-Emission um die Energieschwelle 70
5.1.4 Diskussion 79
5.2 Mehr-Elektronen Photonen-Emission (Mehr-epe) 81
5.2.1 Spannungsabhängigkeit des 2epe-Prozesses 82
5.2.2 Beginn (Onset) der Photonenintensität beim 2epe-Prozess 82
5.2.3 Vergleich der 1epe- und 2epe-Prozesse 83
5.2.4 Stromabhängigkeit des 2epe-Prozesses 84
5.2.5 Spannungsabhängigkeit des 3epe-Prozesses 87
5.2.6 Vergleich der 3epe mit 1epe- und 2epe-Prozessen 88
5.2.7 Stromabhängigkeit des 3epe-Prozesses 89
5.2.8 Diskussion 91
5.3 Ein- und Mehr-epe bei gepulster Tunnelspannung 93
5.3.1 Pulsprofil in der Tunnelbarriere 93
5.3.2 Ein-Elektron Photonen-Emission (1epe) 96
5.3.3 Zwei-Elektronen Photonen-Emission (2epe) 100
5.3.4 Diskussion 102
6 Geometrische Eigenschaften und STM-induzierte Lichtemission von modifizierten Metalloberflächen 105
6.1 NaCl/Cu(111) 105
6.1.1 NaCl-Inseln 105
6.1.2 Diskussion 109
6.1.3 NaCl-Streifen 111
6.1.4 Diskussion 122
6.2 NaCl/Au(110) 127
6.2.1 Geometrische Eigenschaften 127
6.2.2 Lumineszenz-Messung 135
6.2.3 Objekte auf NaCl/Au(110) 137
6.2.4 Diskussion 140
7 Zusammenfassung 147
7.1 STM-induzierte Lichtemission auf reinen Metalloberflächen 147
7.2 Geometrische Eigenschaften und STM-induzierte Lichtemission von modifizierten Metalloberflächen 149
8 Ausblick 153
Abkürzungsverzeichnis XI
Literaturverzeichnis XV
Anhang XXVII
Danksagung XXXI

1 Einleitung

Elektronische Geräte sind mittlerweile weit mehr als nur alltägliche Hilfsmittel. Sie prägen unseren Alltag sowie Arbeitsabläufe und sind quasi immer im Einsatz. Die Effizienzverbesserung und Miniaturisierung der verwendeten Komponenten ist dabei zu einer wichtigen Aufgabe der jüngsten Forschung geworden. Hier spielen dünne funktionelle Schichten eine wesentliche Rolle [1, 2]. Bei Kombination verschiedener Materialien ist es wünschenswert, dass die Schichten ihre elektronischen Eigenschaften beibehalten. Denn so können die Vorteile jeder einzelnen Materialkomponente ausgenutzt werden.

In diesem Zusammenhang ist eine gründliche Charakterisierung der kleinsten Bausteine für die Entwicklung und Verbesserung zukünftiger Geräte ein Muss. Hierbei bietet die Methode der Rastertunnelmikroskopie (STM[1]) die Möglichkeit grundlegende Oberflächeneigenschaften einzelner Komponenten auf atomarer Skala im Realraum abzubilden und zu manipulieren. Lokale spektroskopische Untersuchungen mit Hilfe der Rastertunnelspektroskopie (STS[2]), dienen zur Bestimmung der elektronischen Oberflächeneigenschaften.

Die Rastertunnelmikroskopie beruht hauptsächlich auf elastischen Tunnelereignissen, d. h. auf Elektronen die beim tunneln keine Energie verlieren. Doch ein kleiner Prozentsatz der Elektronen tunnelt inelastisch (etwa jedes $10^5 - 10^3$ Elektron [3]). Dabei wird die Energie der Elektronen, z. B. an Photonen abgegeben. Beim Rastern der STM-Tunnelspitze werden diese Photonen als Lichtsignal in Abhängigkeit der Position der Spitze auf der Oberfläche erfasst. Diese Methode wird als STM-induzierten Lichtemission (STM-LE[3]) bezeichnet.

Die Spektroskopie des emittierten Lichtes ist eine weitere Methode, die zur Analyse der involvierten inelastischen Prozesse dient. Dabei werden Parameter wie z. B. der Tunnelstrom oder die Tunnelspannung variiert. Berndt et al. haben bereits die Lichtemission von Tunnelübergängen von metallischen Tunnelspitzen und reinen metallischen Substraten wie Au(111), Cu(111) und Ag(111) untersucht [4, 5]. Neben der Interpretation von lateral aufgelösten STM-LE-Bildern haben sie die inelastischen Tunnelprozesse in Zusammenhang mit dem Tunnelstrom und der Tunnelspannung erforscht [6]. Dabei konnten sie nicht nur die Photonenemission mit der Energie $h\nu < eU_\mathrm{T}$ (Ein-Elektron Photonen-Emission) messen, sondern auch höhere Photonenenergien $h\nu > eU_\mathrm{T}$ (Zwei-Elektronen Photonen-Emission) an metallischen Übergängen beobachten [7].

In der vorliegenden Arbeit wird am Beispiel der Ag(111)-Oberfläche, die Lichtemission aus inelastischen Tunnelprozessen im Tunnelübergang erforscht. Dabei liegt der Fokus zunächst auf den Emissionsspektren um die Cutoff-Energie $h\nu_\mathrm{max} = eU_\mathrm{T}$, die nach der Methode von Stróżecka et al. [8] normiert sind und Ausläufer über der bereitgestellten Energie von $E = eU_\mathrm{T}$ zeigen. Anschließend

[1] engl. Scanning Tunneling Microscopy
[2] engl. Scanning Tunneling Spectroscopy
[3] engl. STM-induced Light Emission

wird auf Ein- und Mehr-Elektron Photonen-Emissionsprozesse auf der Ag(111)-Oberfläche eingegangen.

Anfänglich wurde das STM für ortsaufgelöste, bildgebende Oberflächenuntersuchungen verwendet. Aktuelle Studien zeigen, dass es durch eine gesteuerte Manipulation von einzelnen Objekten möglich ist auch zeitaufgelöste STM-Untersuchungen durchzuführen. Zwar ist die Größenordnung von ms für die Zeitauflösung in der Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie nicht ausreichend, aber eine Erweiterung des experimentellen Aufbaus mit einem Pulsgenerator ermöglicht es, zeitaufgelöste STM- und STM-LE-Messungen durchzuführen. Grosse et al. haben bereits die Antwort der Spannungspulse synchronisiert als Lichtemission mit einer Avalanche Photodiode (APD) und einem Digitizer[4] gemessen [9]. Durch die Einkopplung schneller Spannungspulse in die Tunnelbarriere ist es möglich, dynamische Prozesse bis in den ns-Bereich zu studieren. Diese Art der Messung ermöglicht auch die Analyse der oben genannten Ein- und Mehr-Elektronen Photonen-Emissions-Prozesse mit gepulster Tunnelspannung. Doch zuvor ist eine Charakterisierung der Pulse unerlässlich. Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich somit mit folgenden Fragestellungen:

- Wie verhält sich die Lichtemission an der Cutoff-Energie der emittierten Photonen $h\nu_{\max} = eU_{\mathrm{T}}$?
- Wie ist die Strom- und Spannungsabhängigkeit der Ein- und Zwei-Elektronen Photonen-Emissionsprozesse?
- Sind auch Photonen mit $h\nu > 2eU_{\mathrm{T}}$ zu beobachten?
- Wie beeinflusst der Aufbau und der Tunnelübergang die eingestellte Pulsform?
- Welchen Einfluss hat die gepulste Tunnelspannung auf die Emission der Photonen?

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich neben den STM-LE-Messungen auch mit der Analyse von geometrischen Strukturen auf metallischen Substraten, die mit der Isolierschicht aus Natrium-Chlorid (NaCl) modifiziert sind. Die Gruppe von Wilson Ho haben durch die Verwendung einer trennenden Isolatorschicht aus Aluminium-Oxid (Al_2O_3) die charakteristische Photonenintensität eines einzelnen Magnesium-Porphyrin (MgP) Moleküls auf NiAl(110) mit submolekular aufgelöst [10]. Zur Vermeidung der Unterdrückung der Emissionseigenschaften der adsorbierten Moleküle, ist die Trennschicht zwischen dem leitfähigen Substrat und den Molekülen ein Muss. Denn durch die Trennschicht kann die elektronische Kopplung zwischen dem Substrat und den nanoskopischen Objekten reduziert werden, sodass die Elektronen länger in den Molekülen verweilen und die Untersuchung der molekularen Fingerabdrücke ermöglichen. Als Material für die Trennschicht

[4] Transienten-Rekorder

eignen sich bspw. molekulare Mehrfachschichten [11, 12] oder isolierende Schichten [10].
Das Wachstum von NaCl wurde bereits auf diversen Substraten wie Cu(111), Ge(100) oder Cu(311) untersucht [13, 14, 15, 16]. J. Repp stellte z. B. anhand der NaCl/Cu(111)-Oberfläche fest, dass sich NaCl als Doppellage auf einem Cu(111)-Substrat als (100)-orientierter Kristallfilm wächst. Erst ab der dritten Monolage sind rechteckige Inseln auf der anfänglichen Doppelschicht zu finden [17]. NaCl auf einer Cu(110)-Oberfläche hingegen führt zu einem stark gewellten periodischen Nanostreifen-Muster mit einer (100)-Orientierung [18]. T. Cocker et al. untersuchten mit einem Terahertz-STM, die intrinsische Dynamik von einzelnen Molekülen auf einem Au(110)-Substrat in einer Zeitskala von fs. Dazu haben sie NaCl als entkoppelnde Isolatorschicht verwendet [19].

Die oben genannten Systeme dienen auch als Substrate für die Untersuchung der Ladungsträgerdynamik mit Hilfe der Pump-Probe STM-Technik. Die Ladungsträgerdynamik bestimmt die Lebensdauer von angeregten Objekten und wird durch eine Kombination von Wechselwirkungen determiniert. Dabei kann z. B. die Wechselwirkung der Objekte mit dem Substrat oder mit anderen Objekten in unmittelbarer Nähe die Dynamik der Objekte beeinflussen.

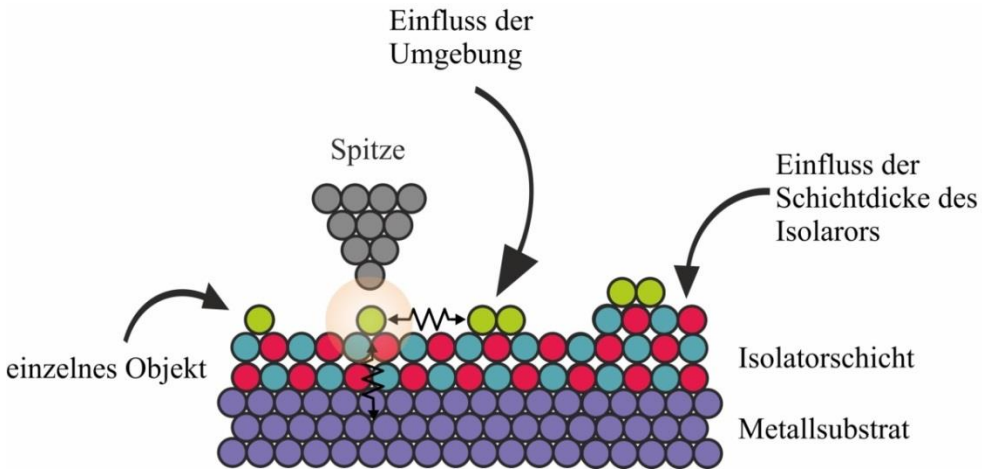


Abbildung 1.1: Einfluss der verschiedenen Parameter auf die Dynamik des nanoskopischen Objektes. Das Probensystem besteht aus einem Metallsubstrat, einer isolierenden Schicht und einzelnen bzw. zusammenliegenden Objekten. Die Schichtdicke der isolierenden Schicht variiert.

In diesem Zusammenhang beschäftigt sich der zweite Teil dieser Arbeit mit der Analyse des Wachstums von NaCl auf Cu(111) und Au(110). Zudem werden anhand der NaCl/Au(110)-Oberfläche, die mit Eisen-Phthalocyanin (FePc) Molekülen modifiziert ist, erste Experimente zur Untersuchung der Ladungsträgerdynamik (siehe Abbildung 1.1) vorgestellt. Darüber hinaus wird die Auswirkung der isolierenden NaCl-Schicht auf die Lichtemission erforscht. Hierbei werden insbesondere folgende Fragen behandelt:

- Lässt sich das Wachstum des NaCl-Films auf Cu(111) durch die Variation der Präparationsparameter verändern?
- Sind die gemessenen Werte bezüglich des Schichtwachstums und der elektronischen Eigenschaften mit den Literaturwerten in Übereinstimmung?
- Welchen Einfluss hat das NaCl auf die Messung der Lichtemission und der elektronischen Zustände des Substrats?
- Wie sieht die Wachstumsstruktur von NaCl auf Au(110) aus?
- Bleibt die (2x1)-Rekonstruktion der Au(110)-Oberfläche nach dem Aufbringen von NaCl erhalten oder bildet sich eine neue Überstruktur aus?
- Können Eisen-Phthalocyanine (FePc) auf der NaCl/Au(110)-Oberfläche identifiziert werden? Wenn ja, wie ist die Wechselwirkung mit dem Substrat und mit ihrer Umgebung?

2 Grundlagen

Mit einer Vielzahl experimenteller Methoden haben Wissenschaftler über Jahrzehnte hinweg Oberflächen intensiv untersucht, ohne jedoch die atomare Beschaffenheit dieser im Realraum zu kennen. Während die maximale Auflösung optischer Mikroskope durch die halbe Wellenlänge der verwendeten Lichtquelle begrenzt ist, können mit Hilfe klassischer Beugungsexperimente, wie z. B. der Beugung niederenergetischer Elektronen an Oberflächen (LEED[5]), nur periodische Strukturen im reziproken Raum untersucht werden. Der lokale Zugriff auf einzelne Oberflächenmerkmale, wie z. B. die räumliche Anordnung einzelner Adatome, Leerstellen oder Moleküle, bleibt somit ausgeschlossen.

2.1 Rastertunnelmikroskopie (STM)

Erst Anfang der achtziger Jahre, als die Physiker Gerd Binnig und Heinrich Rohrer das Rastertunnelmikroskop (STM) im IBM Forschungslabor in Rüschlikon (Schweiz) erfanden, wurde es möglich, die Oberflächenbeschaffenheit leitfähiger Materialien atomar im realen Raum abzubilden [20]. Für ihre Pionierarbeit wurden sie 1986 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet. Die Erfindung des STMs öffnete somit die Tür zur Forschung im Nanometerbereich im Realraum. Mittlerweile hat sich das STM zusammen mit einer wachsenden Anzahl von daraus abgeleiteten Methoden zur festen Technik in der Oberflächenphysik entwickelt. Die für die vorliegende Arbeit wichtigen Abwandlungen bzw. Erweiterungen des STMs sind die Rastertunnelspektroskopie (STS) und die STM-induzierte Lichtemission (STM-LE).

2.1.1 Theorie des STMs

Die Erfindung von Binnig und Rohrer basiert auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt. Der Begriff des „Tunneleffekts“ entspringt noch aus der Zeit, in der die klassische Physik es für unmöglich hielt, dass ein Teilchen wie z. B. ein Elektron mit der Energie E, eine Potentialbarriere endlicher Höhe V_0, trotz geringerer Energie $E < V_0$, durchqueren kann. In der quantenmechanischen Betrachtungsweise ist dies jedoch möglich. Denn ein Elektron kann nicht nur als Teilchen aufgefasst werden, sondern seine Eigenschaften können gemäß der Modellvorstellung einer Welle mit einer Wellenfunktion ψ beschrieben werden. In Abbildung 2.1 ist zur einfachen Demonstration des Tunneleffekts das Durchtunneln eines Teilchens an einer eindimensionalen Barriere $V(x)$ gezeigt, bei der man drei Bereiche unterscheiden kann. Im Bereich (i) beschreibt die rot gefärbte Teilchenwelle $\psi_{\mathrm{i}}(x)$ die Überlagerung der von links auf die Potentialbarriere einfallenden und an der Barriere reflektierten Welle. Ein Teil der Teilchenwelle dringt in Bereich (ii), also in den „klassisch verbotenen Bereich“ ein. Hier erfährt die Amplitude des Realteils der Welle

[5] engl. Low-Energy Electron Diffraction

$\psi_{ii}(x)$ mit zunehmender Eindringtiefe einen exponentiellen Abfall. Anschließend verlässt die Teilchenwelle die Barriere und bewegt sich im Bereich (iii) fort. Dabei hat die transmittierte Welle $\psi_{iii}(x)$ zwar eine kleinere Amplitude als die einlaufende Welle, aber ihre Wellenlänge und somit auch die Energie E bleiben beim Tunnelvorgang erhalten[6]. Das Betragsquadrat der Wellenfunktion $|\psi(x)|^2$ wird als Wahrscheinlichkeitsdichte für den Ort des Teilchens interpretiert, sodass die Wahrscheinlichkeit das Teilchen auf der anderen Seite der Potentialbarriere wiederzufinden nicht Null ist.

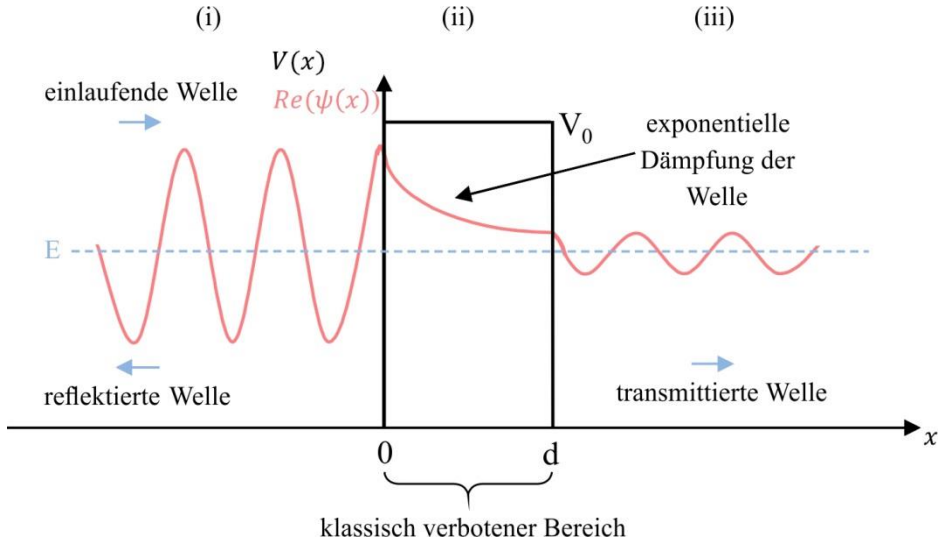


Abbildung 2.1: Tunnelvorgang in einer eindimensionalen rechteckigen Potentialbarriere $\boldsymbol{V(x)}$. Der Großteil der einlaufenden Teilchenwelle wird im Bereich (i) an der Potentialbarriere reflektiert. Durch die Überlagerung der einlaufenden und reflektierten Welle entsteht in (i) eine stehende Welle. Ein Teil der Teilchenwelle dringt in den klassisch verbotenen Bereich ein. Hier erfährt der Realteil der Welle einen exponentiellen Abfall. Hinter der Potentialbarriere, also in (iii), propagiert die transmittierte Welle mit kleinerer Amplitude weiter (in Anlehnung an **[21]**).

Die stationäre Schrödinger-Gleichung liefert die theoretische Erklärung des quantenmechanischen „Tunnelns“ eines Teilchens in einem zeitunabhängigen System. Sie gibt den möglichen Aufenthaltsort des Teilchens mit der Wellenfunktion $\psi(x)$ an:

$$\Delta\psi(x) = -\frac{2m}{\hbar^2}\big(E - V(x)\big)\psi(x). \tag{2.1}$$

Hier stehen $\hbar$ für das reduzierte Planck‘sche Wirkungsquantum, m für die Masse und E für die Energie des Teilchens. Betrachtet man nun die eindimensionale rechteckige Potentialbarriere mit der Höhe $V_0 > E$ in Abbildung 2.1, so ergibt sich für ein von links einlaufendes Teilchen mit der zeitunabhängigen Wellenfunktion $\psi(x)$ für die einzelnen Bereiche:

[6] Hier wird von einem elastischen Tunnelvorgang ausgegangen.

(i) $(x < 0)$ $\psi_{\mathrm{i}}(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$ (2.2)

(ii) $(0 < x < d)$ $\psi_{\mathrm{ii}}(x) = Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x}$ (2.3)

(iii) $(d < x)$ $\psi_{\mathrm{iii}}(x) = Fe^{ikx}$ (2.4)

mit der Barrierenbreite d, der Wellenzahl $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ und der Abklinglänge $\kappa = \sqrt{\frac{2m(\mathrm{V_0 - E})}{\hbar^2}}$. Da für die Bestimmung der Koeffizienten A, B, C, D und F nur die Amplitudenverhältnisse relevant sind, ist die Amplitude A der einlaufenden Welle $\psi_{\mathrm{i}}(x)$ frei wählbar. Zudem muss an jedem Ort, also auch an den Barrierengrenzen $x = 0$ und $x = d$, die Stetigkeit der Wellenfunktion $\psi(x)$ und der Ableitung $\psi'(x)$ gelten. Die Wahrscheinlichkeit, dass eine Teilchenwelle auf die Barriere trifft, diese durchdringt und auf der anderen Seite wieder verlässt, ist über die Transmissionswahrscheinlichkeit $T(E)$ gegeben. In diesem Fall ergibt sie sich aus dem Betragsquadrat des Verhältnisses zwischen der Amplitude der transmittierten Teilchenwelle F und der Amplitude der einlaufenden Teilchenwelle A:

$$T(E) = \left|\frac{F}{A}\right|^2. \tag{2.5}$$

Im Fall einer sehr breiten und hohen Barriere gilt die Näherung:

$$\frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}d}{\hbar} \gg 1. \tag{2.6}$$

Für die Transmissionswahrscheinlichkeit $T(E)$ der von links einlaufenden Teilchenwelle folgt somit:

$$T(E) \cong \frac{16(V_0 - E)E}{V_0^2} e^{-2\kappa d}. \tag{2.7}$$

Die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen im Bereich (iii) zu finden, ist somit größer Null. Dabei hängt die Tunnelwahrscheinlichkeit $T(E)$ exponentiell von dem Tunnelabstand d ab. Für einen detaillierten Einblick in die einzelnen Rechenschritte des quantenmechanischen Tunneleffekts wird auf das Lehrbuch „Quantenmechanik (QM I)“ von Schwabl [22] verwiesen.

Tunneleffekt übertragen auf das STM

Im Folgenden wird der Tunneleffekt im Zusammenhang mit dem STM behandelt. Wird eine elektrisch leitfähige Messspitze, wie in Abbildung 2.2 abgebildet, an eine leitfähige Probe herangeführt, so können bei einem genügend kleinen Abstand ($d \approx$ wenige Atomdurchmesser) die Elektronen aufgrund der Überlappung der Wellenfunktionen der Spitze und Probe durch die Vakuumbarriere tunneln.

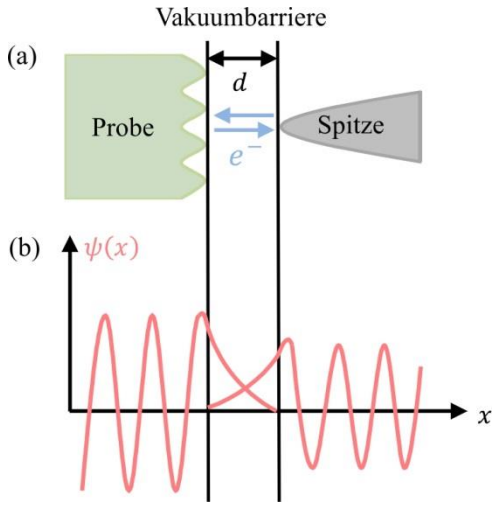


Abbildung 2.2: Tunnelprozess übertragen auf das STM. (a) Die Spitze und die Probe befinden sich in einem Abstand von wenigen Å. (b) So können sich ihre Wellenfunktionen in der Vakuumbarriere überlagern.

Die Vorzugsrichtung der tunnelnden Elektronen wird in einem Energieschema in Abbildung 2.3 dargestellt. Hier ist der Tunnelvorgang zwischen den metallischen Energiebändern der Spitze und Probe zu sehen. Dabei ist das oberste Band für $T = 0\,\mathrm{K}$ bis zur Fermi-Energie E_F gefüllt. Sobald sich Spitze und Probe im Tunnelkontakt befinden, gleichen sich ihre Energieniveaus an. Zunächst liegt für beide Richtungen eine gleich große Tunnelwahrscheinlichkeit $T(E)$ vor. Der Betrag des Nettotunnelstroms ist Null. Die Abschrägung der Potentialbarriere entsteht durch die materialspezifischen Austrittsarbeiten[7] der Probe ϕ_P und der Spitze ϕ_S.

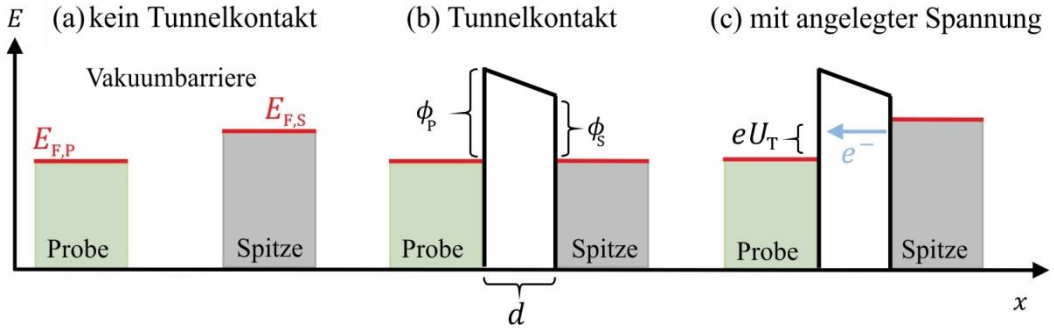


Abbildung 2.3: Energieniveaus der Probe und Spitze. (a) Es liegt kein Tunnelkontakt vor, da sich Spitze und Probe nicht im Tunnelabstand $\boldsymbol{d}$ befinden. Ihre Fermi-Energien $\boldsymbol{E_{\mathrm{F,P}}}$ und $\boldsymbol{E_{\mathrm{F,S}}}$ liegen daher auch nicht auf demselben Niveau (zur Vereinfachung werden tiefe Temperaturen angenommen, sodass die Fermi-Funktionen als Stufenfunktionen beschrieben werden). (b) Bringt man die Spitze und Probe näher zusammen, so kommt es zu einem Tunnelkontakt und die Fermi-Energien gleichen sich an. Aufgrund unterschiedlicher Materialien haben Spitze und Probe auch unterschiedliche Austrittsarbeiten $\boldsymbol{\phi_\mathrm{P}}$ und $\boldsymbol{\phi_\mathrm{S}}$, sodass eine Abschrägung der Vakuumbarriere entsteht. (c) Das Anlegen einer Spannung $\boldsymbol{U_\mathrm{T}}$, führt zur energetischen Verschiebung der Energieniveaus, sodass ein Nettotunnelstrom messbar wird. In diesem Beispiel tunneln die Elektronen von der Spitze in die Probe, daher besitzt die Tunnelspitze eine negative Spannung gegenüber der Probe.

[7] Für Edelmetalle liegt die Austrittsarbeit zwischen 4 eV und 6 eV.

Das Anlegen einer externen Spannung U_T mit bestimmter Polarität sorgt dafür, dass Elektronen von besetzten in unbesetzte Zustände nahe der Fermi-Kante tunneln und so die Vorzugsrichtung des Tunnelstroms festlegen. Somit ist erst, wenn eine Spannung U_T an die Probe bzw. an die Spitze angelegt wird, ein Nettotunnelstrom von wenigen pA $-$ nA messbar. In Abbildung 2.3, wie auch im Experiment, liegt die Spannung U_T an der Probe an. In diesem Beispiel tunneln die Elektronen von der Spitze in die Probe. Die Tunnelspitze hat somit eine negative Spannung gegenüber der Probe.
Zur Übertragung des quantenmechanischen Tunneleffekts auf die realen Bedingungen der Rastertunnelmikroskopie, ist eine dreidimensionale Betrachtung des Tunnelvorgangs nötig.

Theorie nach Bardeen

Die erste dreidimensionale Erklärung des quantenmechanischen Tunneleffekts formulierte 1961 Bardeen [23]. Er beschreibt in seinem Ansatz den Tunneleffekt zwischen zwei Metallen, die durch eine dünne Oxidschicht voneinander getrennt sind. Bardeen überträgt die zeitabhängige Störungstheorie erster Ordnung auf zwei schwach gekoppelte Elektroden mit den Zuständen ψ_μ und ψ_ν, um die Elektronentransferrate zwischen diesen zu erhalten. Nach dem Bardeen-Modell wird die Schrödinger-Gleichung nicht für das gesamte System gelöst, sondern separat für die einzelnen Metalle. In diesem Fall ergibt sich unter Berücksichtigung des Pauli Prinzips, das nur Übergänge von besetzten in unbesetzte Zustände erlaubt, für den Tunnelstrom I_T folgender Ausdruck:

$$I_T = \frac{2\pi e}{\hbar}\sum_{\mu,\nu}\left(f(E_\mu)[1-f(E_\nu+eU_T)]\right)\left|M_{\mu\nu}\right|^2\delta(E_\mu-E_\nu)\,] \tag{2.8}$$

mit der Elementarladung e, dem reduzierten Planck'schen Wirkungsquantum $\hbar$, der Tunnelspannung U_T, der Fermi-Verteilung $f(E)$, der Übergangswahrscheinlichkeit $|M_{\mu\nu}|^2$ eines Elektrons zwischen den elektronischen Zuständen ψ_μ und ψ_ν, sowie den Energien E_μ und E_ν der Zustände ψ_μ und ψ_ν. Das Tunnelmatrixelement besitzt dabei die Form

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m}\int \mathrm{d}\vec{S}\cdot\left(\psi_\mu^*\vec{\nabla}\psi_\nu - \psi_\nu\vec{\nabla}\psi_\mu^*\right) \tag{2.9}$$

und besteht aus der Integration von $\left(\psi_\mu^*\vec{\nabla}\psi_\nu - \psi_\nu\vec{\nabla}\psi_\mu^*\right)$ über eine willkürliche Fläche $\vec{S}$ zwischen den Elektroden innerhalb der Vakuumbarriere. Aufgrund der Deltadistribution $\delta(E_\mu - E_\nu)$ tragen nur Summanden einen Beitrag zum Tunnelstrom bei, bei denen elastische Tunnelprozesse vorliegen, also die Energien des Anfangs- und Endzustands (E_ν und E_μ) gleich sind. Der Tunnelstrom I_T gibt hier somit die Summe der elastisch tunnelnden Elektronen zwischen den Elektroden bei einer angelegten Spannung U_T an.

Theorie nach Tersoff-Hamann

Bei der Übertragung der Theorie von Bardeen auf die Rastertunnelmikroskopie muss die elektronische Struktur und die Geometrie der Spitze sowie Probenoberfläche bekannt sein, damit eine Interpretation der aufgenommenen STM-Bilder möglich ist. Die Theorie von Tersoff und Hamann [24, 25], die nach der Erfindung des STMs veröffentlicht wurde (1983), überträgt die Theorie von Bardeen auf ein einfaches Modell des STMs. Tersoff und Hamann nehmen tiefe Temperaturen (Fermi-Temperatur, sodass eine quasi scharfe Fermi-Kante vorliegt) und kleine Tunnelspannungen (meV-Bereich) an. So ergibt sich mit den angepassten Indizes für Spitze S und Probe P für den Tunnelstrom I_T der Ausdruck:

$$I_\mathrm{T} = \frac{2\pi e}{\hbar} U_\mathrm{T} \sum_{\mathrm{S,P}} |M_\mathrm{SP}|^2 \delta(E_\mathrm{P} - E_\mathrm{F}) \delta(E_\mathrm{S} - E_\mathrm{F}). \tag{2.10}$$

In der Theorie von Tersoff und Hamann wird für die Spitze eine lineare elektronische Zustandsdichte angenommen. Zudem besteht die Spitze aus einer Kugel, das zur Probe den nahesten Abstand d hat und durch eine kugelsymmetrische s-Wellenfunktion beschrieben wird. Die Kugel hat dabei den Radius R mit dem Krümmungszentrum r_0 (siehe Abbildung 2.4). Die Wellenfunktion ψ_P der Probe wird durch eine Bloch-Welle, die exponentiell ins Vakuum abklingt, beschrieben.

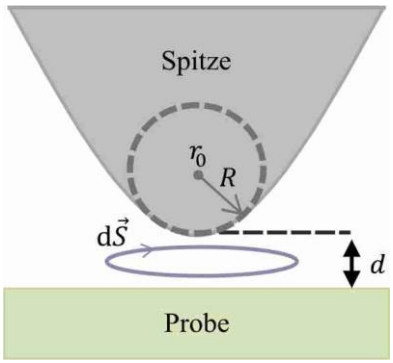


Abbildung 2.4: Tunnelgeometrie nach dem Modell von Tersoff und Hamann. Die Spitze und Probe befinden sich im Tunnelabstand $\boldsymbol{d}$. Zudem besteht die Spitze aus einer Kugel mit einem Radius $\boldsymbol{R}$ und dem Krümmungszentrum $\boldsymbol{r_0}$. Die Integrationsfläche $\boldsymbol{d\vec{S}}$ aus der Theorie von Bardeen liegt vollständig in der Vakuumbarriere (nach **[25]**).

Löst man mit diesen Annahmen die Gleichung (2.9) und fügt diese in Gleichung (2.10) ein, so folgt:

$$I_\mathrm{T} = \frac{32\pi^3}{\hbar} e^2 U_\mathrm{T} \phi^2 D_\mathrm{S}(E_\mathrm{F}) R^2 \kappa^{-4} e^{2\kappa R} \sum_{\mathrm{P}} |\psi_\mathrm{P}(\vec{r_0})|^2 \delta(E_\mathrm{P} - E_\mathrm{F}). \tag{2.11}$$

Hier ist ϕ die Austrittsarbeit. In diesem Modell haben Spitze und Probe dieselbe Austrittsarbeit. Die normierte Zustandsdichte $D_\mathrm{S}(E_\mathrm{F})$ der Spitze an der Fermi-Kante wird als konstant angenommen. Die Summe in Gleichung (2.11), also

$$LDOS(E_\mathrm{P}, \overrightarrow{r_0}) = \sum_\mathrm{P} |\psi_\mathrm{P}(\overrightarrow{r_0})|^2 \delta(E_\mathrm{P} - E_\mathrm{F}), \tag{2.12}$$

ist die lokale Zustandsdichte (LDOS[8]) der Probe im Krümmungszentrum r_0. Gleichung (2.11) besagt, dass im Modus des konstanten Tunnelstroms (CCM[9]) (siehe Kapitel 2.1.2) die Zustandsdichte der Probe an der Fermi-Energie abgebildet wird. Für die Wellenfunktion der Probe gilt der exponentielle Abfall $e^{-\kappa d}$ in der Tunnelbarriere, sodass folgende Proportionalität für den Fall einer kleinen Tunnelspannung U_T vorliegt:

$$I_\mathrm{T} \propto U_\mathrm{T} |\psi_\mathrm{P}(\overrightarrow{r_0})|^2 = U_\mathrm{T} e^{-2\kappa d} \tag{2.13}$$

Es besteht also ein linearer Zusammenhang zwischen dem Tunnelstrom I_T und der Tunnelspannung U_T sowie eine exponentielle Abhängigkeit zwischen dem Tunnelstrom und dem Abstand d zwischen Spitze und Probe.

Für das Funktionsprinzip des STM ist es wichtig zu wissen, dass die Größenordnung für die inverse Abklinglänge κ für typische Metalle, die in STM-Experimenten verwendet werden, im Bereich von $1/\text{Å}$ liegt. Nach Gleichung (2.13) bedeutet dies, dass sich der Tunnelstrom I_T um etwa eine Größenordnung ändert, wenn die Breite der Tunnelbarriere (Höhe der Tunnelspitze) um 1 Ångström verändert wird. Somit kann man bereits eine Vorstellung davon bekommen, wie empfindlich das STM auf Höhenänderungen ist.

Laterales Auflösungsvermögen des STMs

Durch die Modellierung der Spitze als einfache Kugel gelang es Tersoff und Hamann in ihrem Modell auch die Auflösung des STMs zu bestimmen. In ihrem Modell hängt die laterale Auflösung von dem Abstand d zwischen Spitze und Probe und von dem Spitzenradius R ab:

$$\Delta x = \sqrt{2/\kappa(R + d)} \tag{2.14}$$

Diese Theorie hat jedoch Schwachpunkte. Mit einer Spitze, die durch eine kugelsymmetrische s-Wellenfunktion und einem endlichen Radius R beschrieben wird, liegt die Auflösung des STMs, unter der Annahme realistischer Parameter, bei ungefähr $5 - 9$ Å. Das Ergebnis stimmt zwar mit den STM-Messungen von Binnig und Rohrer auf der Au(110) (2×1)-Rekonstruktion mit der Periodizität von etwa 8 Å überein [26], aber im Fall einer dichtgepackten Metalloberfläche, wie z. B. Au(111), könnte die Theorie von Tersoff und Hamann die atomare Auflösung nicht erklären. Das STM löst also in der Realität auch feinere Strukturen lateral auf. Und zum anderen bestehen die meisten Spitzen aus Übergangsmetallen, weshalb die Annahme eines s-Orbitals für das äußerste Spitzenatom unrealistisch ist.

[8] engl. Local Densitiy of States
[9] engl. Constant-Current-Mode

C. Julian Chen erweitert diese Theorie und erzielt realistischere Werte für das Auflösungsvermögen des STMs, indem er mit komplexeren Spitzengeometrien, z. B. einer Wolfram-Spitze mit einer stark lokalisierten d_{z^2}-Zustandsdichte rechnet [27, 28].

2.1.2 Messprinzip des STMs

Das Messprinzip des STMs basiert auf einer feinen leitfähigen Spitze, die zunächst an eine ebenfalls leitfähige Probenoberfläche in einem sehr geringen Abstand von wenigen Ångström angenähert wird. Besteht zwischen Spitze und Probe ein Tunnelkontakt, kann ein lateral aufgelöstes Bild der Oberflächenstruktur durch zeilenweises Rastern in x- und y-Richtung über die Oberfläche aufgenommen werden. Dabei wird zwischen der Spitze und Probe eine Spannung U_T angelegt. Wie in Abbildung 2.5 dargestellt, wird der Tunnelstrom I_T zunächst für die Regelung mit Hilfe eines Strom-Spannungs-Wandlers (IVC[10]) in ein Spannungssignal $U_T(I_T)$ umgewandelt.

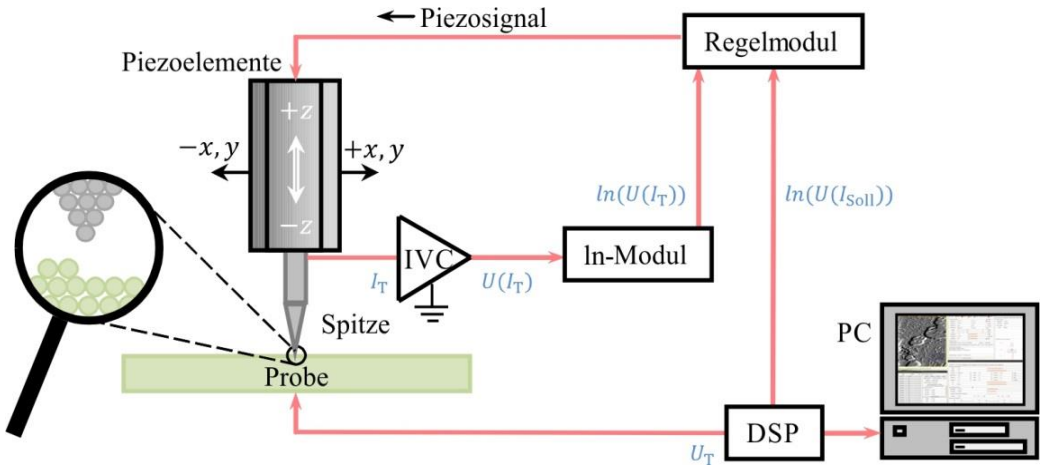


Abbildung 2.5: Darstellung des STM-Regelkreises. Die Spitze rastert mittels Piezoelementen in $\pm\boldsymbol{x}$- und $\pm\boldsymbol{y}$-Richtung über die Probenoberfläche, während der Tunnelstrom $\boldsymbol{I_T}$ aufgezeichnet wird. Dieser passiert zunächst einen Strom-Spannungs-Wandler (IVC) und wird dann als ein Spannungssignal $\boldsymbol{U(I_T)}$ im ln-Modul logarithmiert. Anschließend wird das Signal in die digitale Signalverarbeitungseinheit (DSP) eingespeist. Über ein Regelmodul wird $\boldsymbol{ln(U(I_T))}$ mit $\boldsymbol{ln(U(I_{Soll}))}$ verglichen und der Abstand zwischen Spitze und Probe wird angepasst.

Ein typischer Umwandlungsfaktor ist $10^9 \frac{\mathrm{V}}{\mathrm{A}}$, sodass die Spannungssignale in der Größenordnung von 10 mV bis einigen Volt liegen. Diese Größenordnung ist für die Signalverarbeitung einfacher zu handhaben als das ursprüngliche Tunnelstromsignal. Im Anschluss wird das Signal $U(I_T)$ mit einem Logarithmierer, dem ln-Modul, logarithmiert. Mit Hilfe eines Regelmoduls wird das aufgezeichnete Tunnelstromsignal $ln(U(I_T))$ und der Sollwert $ln(U(I_{Soll}))$, der aus der digitalen Signalverarbeitungseinheit (DSP[11]) kommt, verglichen. Auf diese Art kann z. B. im

[10] engl. Current-to-Voltage Converter
[11] engl. Digital Signal Processing

Constant-Current-Mode der Abstand der Spitze zur Probe angepasst werden, damit der Wert des Tunnelstroms konstant bleibt. Dieses Signal wird an das z-Piezoelement weitergeleitet, sodass dieses mit einer Höhenänderung der Spitze den Abstand zur Probe anpasst. Als Ergebnis führt diese Interaktion als Funktion der Position zu einer topografischen Aufnahme der Probenoberfläche.

Es gibt zwei Arten das STM zu betreiben: Im *Constant-Current-Mode* (CCM, Modus des konstanten Stroms) und im *Constant-Height-Mode* (CHM, Modus der konstanten Höhe). Für diese Arbeit wurde der CCM-Mode verwendet. Hier folgt die Spitze der Kontur der Oberfläche, indem der Tunnelstrom I_T mit dem vorgegebenen Sollwert verglichen wird. Entsprechend wird der Abstand der Spitze zur Probe geregelt und der Tunnelstrom I_T bleibt konstant. Die Auftragung des z-Signals über die x, y-Bewegung der Spitze ergibt das Topographiebild der Probenoberfläche. Beim CHM-Mode hingegen wird die Höhe der Spitze konstant gehalten, sodass sich der Tunnelstrom ändert.

Piezoelektrischer Effekt

Für die Positionierung der Spitzen oder Proben mit atomarer Genauigkeit werden piezoelektrische Keramiken in Form von Röhren bzw. Stapeln verwendet.

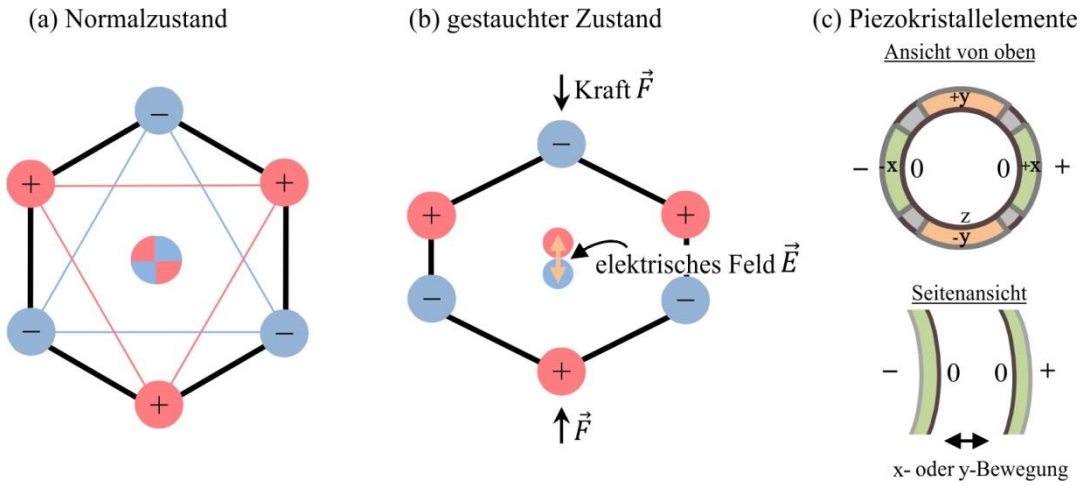


Abbildung 2.6: Piezoelektrischer Effekt. (a) Der piezoelektrische Kristall befindet sich im Normalzustand. Die Ladungsschwerpunkte liegen übereinander. (b) Gestauchter Zustand des Kristalls infolge einer externen Kraft. Es entsteht ein elektrisches Feld und somit auch eine Spannung. (c) Zu sehen ist ein segmentierter Piezokristall von oben und von der Seite im Fall einer angelegten Spannung an zwei äußere Piezoelemente (für $\boldsymbol{x}$- oder $\boldsymbol{y}$-Bewegung). Die angelegte Spannung führt zu einer Krümmung des Röhrchenkristalls.

Dabei kann zum einen durch Verformung des piezoelektrischen Kristalls ein elektrisches Feld auftreten, das unter dem piezoelektrischen Effekt bekannt ist. Und zum anderen erzeugt der inverse piezoelektrische Effekt die Verformung des Kristalls, wenn eine Spannung angelegt wird. Abbildung 2.6a veranschaulicht einen piezoelektrischen Kristall in entspannter Form. Hier fallen die Ladungszentren positiver und negativer Ladung zusammen. Wird eine Kraft ausgeübt (Abbildung

2.6b), so werden die Ladungszentren getrennt und das Kristallgitter wird deformiert. Dies führt zu einer Spannung im Kristall. Umgekehrt, wenn eine Spannung an den entspannten Piezokristall angelegt wird, erzwingt die Trennung der Ladungsschwerpunkte die Verformung des Kristalls. In Abbildung 2.6c besteht der Röhrenpiezo aus fünf Elektroden $+x, -x, +y, -y$ und z. Diese erlauben die Bewegung der Spitze in allen drei Raumrichtungen. In diesem Beispiel wird die Spannung an die äußeren $+x$- und $-x$-Segmente angelegt, sodass eine Bewegung in x-Richtung ausgeführt wird. Das im Rahmen dieser Arbeit benutzte STM verfügt über zwei Röhrenpiezos. Ihre Aufgaben sind in Kapitel 3.1.3 genauer erklärt.

2.1.3 Abbildungsfehler

Eine große Herausforderung während der STM-Aufnahmen ist die unbekannte Spitzengeometrie. Oft kann der Punkt, an dem der Tunnelstrom fließt, am Ende der Tunnelspitze wechseln. So kann durch eine Doppel- oder Mehrfachspitze ein mehrfaches, versetztes Abbild der Oberfläche mit parallelen Strukturen entstehen. In Abbildung 2.7 sind eine Einfach- und eine Doppelspitze dargestellt, die zunächst eine Stufe, einen Adsorbat und anschließend eine weitere Stufe auf der Oberfläche passieren. Dabei zeigt die rote, gestrichelte Linie die gemessene Kontur der Oberfläche. In diesem Beispiel hat die Tunnelspitze den Öffnungswinkel α. Als Spitzenapex wird eine Kugel mit dem Radius r und dem Krümmungsradius R angenommen. Der Spitzenapex in Abbildung 2.7a befindet sich an dem Punkt A am nahesten zur Probenoberfläche. An dem Punkt B, also an der Stufenkante, ist ein anderer Punkt der Spitze am nahesten zur Probenoberfläche. Der Tunnelkontakt wird nun durch diesen Punkt gebildet. Dies führt dazu, dass die Form der realen Stufe in der gemessenen Variante um die Form der Spitze verbreitert ist. Der Grund dafür ist, dass die Spitze nicht beliebig dünn sein kann und daher nicht nah genug an die Stufenkante heran fahren kann. Das bestätigt auch die Gleichung (2.14) von Tersoff und Hamann. Das laterale Auflösungsvermögen wird kleiner, je größer der Abstand d der Spitze zur Probe bzw. der Krümmungsradius R der Spitze wird. Position C zeigt die Position nachdem die Spitze über die Stufenkante gefahren ist. Hier wird im konstanten Strom Modus (CCM) die Spitze zurückgezogen, sodass der Tunnelstrom wieder über das Spitzenende fließt. Anschließend rastert die Tunnelspitze über ein Adsorbat (Position D). Auch hier kommt es zu einer verbreiterten Darstellung des Objekts. Ist das Objekt niedriger, so wird es auch weniger verbreitert abgebildet. In dem Fall der Doppelspitze (Abbildung 2.7b) wird an der Position D das Adsorbat doppelt abgebildet. An dem Punkt E ist eine weitere Stufenkante. Diese wird im Fall einer Doppelspitze zusätzlich durch Spitze 1 abgebildet, da die erste Spitze diesmal nah genug an die Stufenkante heranfahren und einen Tunnelstrom messen kann. Auf diese Weise entstehen im STM-Bild zwei parallel verlaufende Stufenkanten. Die Doppelspitze bildet also nur ab, wenn der Tunnelkontakt vorhanden ist. Das heißt, Objekte, die zu weit weg sind werden nicht doppelt abgebildet. In der Praxis kann es daher vorkommen, dass manche Objekte, wie z. B. Adsorbate gedoppelt werden und manche nicht.

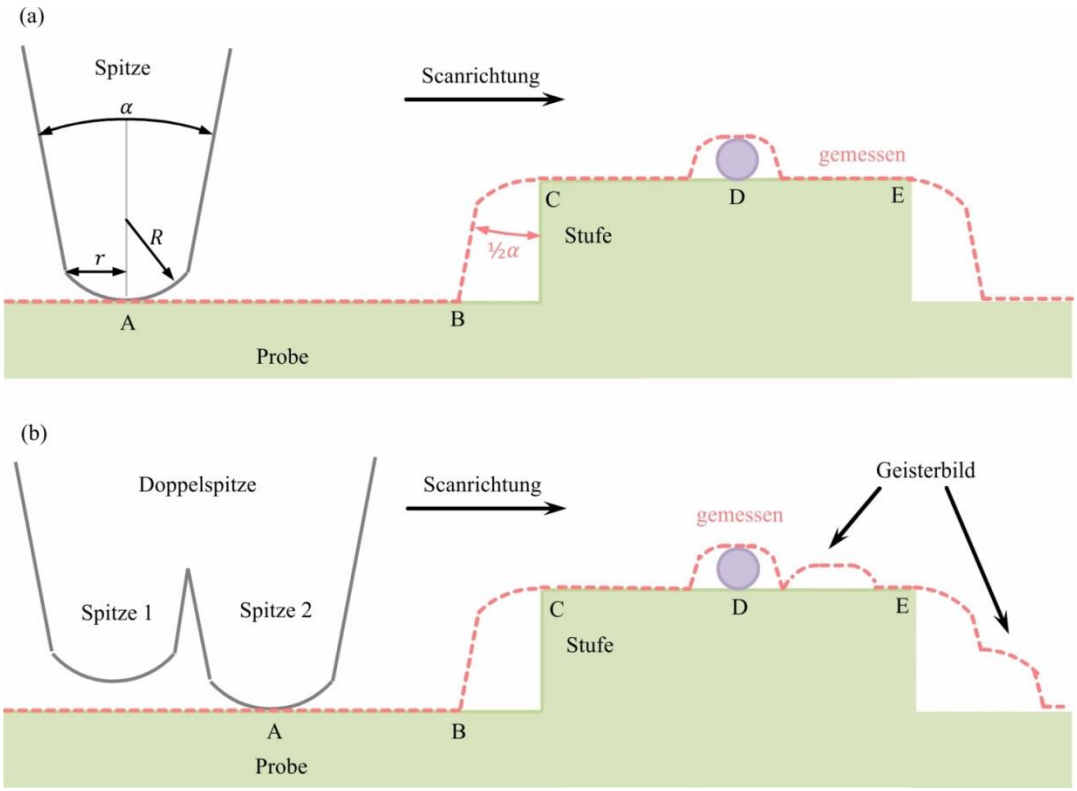


Abbildung 2.7: Vergleich von Einfach- und Doppelspitze. (a) Im Abbild einer Einzelspitze, mit dem Öffnungswinkel α und Krümmungsradius R, wird die Stufe und das Atom auf der Oberfläche verbreitert abgebildet. (b) Die einzelnen Objekte werden durch die Doppelspitze gedoppelt (in Anlehnung an **[29]**).

Ein weiterer Abbildungsfehler kann durch das Kriech- und Hystereseverhalten der Piezokristalle bei der Positionierung der Spitze entstehen, die zu einer Drift bei der Positionsbestimmung führen [29]. Als Folge entstehen verzerrte Aufnahmen. Zudem bestehen die Bauteile des STMs aus verschiedenen Materialien und besitzen daher unterschiedliche Temperaturkoeffizienten. Starke Temperaturschwankungen beim STM-Betrieb können somit ein Grund für eine hohe Temperaturdrift sein, sodass sich Spitze und Probe verschieben und die Abbildung der Probenoberfläche ebenfalls verzerrt erscheint.

2.2 Rastertunnelspektroskopie (STS)

Die Technik der Rastertunnelspektroskopie (STS) erlaubt eine lokale Untersuchung der elektronischen Eigenschaften an spezifischen Positionen der Oberfläche, wie an adsorbierten Molekülen, Atomen und Defekten. Auf diese Weise erhält man nicht nur Informationen über die Zustandsdichte direkt am Fermi-Niveau, sondern auch um ein beliebiges Energieniveau [30, 31]. Im Vergleich zur Methode der Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS[12]), die nur zur Untersuchung besetzter Zustände dient, ermöglicht die Rastertunnelspektroskopie die Untersuchung von sowohl besetzten als auch die unbesetzten Zuständen.
Zur Spektrenaufnahme wird ein Lock-In Verstärker benutzt. Dieser addiert auf die vorgegebene Tunnelspannung ein kleines hochfrequentes Wechselspannungssignal (im 10 mV-Bereich), sodass durch die Modulation der Tunnelspannung ein modulierter Tunnelstrom mit der gleichen Frequenz hervorgerufen wird. Der Lock-In Verstärker misst bei dieser Frequenz die Amplitude der Modulation des Tunnelstroms. Das aufgezeichnete Lock-In-Signal ist für kleine Modulationsspannungen näherungsweise proportional zur Ableitung des Tunnelstroms nach der Tunnelspannung. Dies lässt sich anhand der Taylor-Entwicklung des Tunnelstroms nach der Spannung zeigen. Mit der Annahme, dass $U_\mathrm{T}(t) = U_0 + U_\mathrm{mod}\cos(\omega t)$ die Modulation der Spannung ist, gilt:

$$I_\mathrm{T}(U_0 + U_\mathrm{mod}\cos(\omega t)) = I_0 + \underbrace{\frac{\mathrm{d}I_\mathrm{T}(U_0)}{\mathrm{d}U_\mathrm{T}} U_{mod}}_{Lock-In-Signal}\cos(\omega t) + \frac{\mathrm{d}^2 I_\mathrm{T}(U_0)}{\mathrm{d}U_\mathrm{T}^2} U_{mod}^2 \underbrace{\cos^2(\omega t)}_{\frac{1}{2}(1+\cos(2\omega t))} + \cdots \tag{2.15}$$

Dabei steckt die Proportionalität zum Lock-In-Signal im zweiten Term. Der dritte Term, also die zweite Ableitung der Taylor-Entwicklung, oszilliert mit der doppelten Frequenz und trägt in diesem Fall nicht zum Lock-In-Signal bei. Dieser ist beim inelastischen Tunneln, bei Tunnelprozessen mit Energieverlust der tunnelnden Elektronen, von großer Bedeutung.
Der Zusammenhang zwischen der Ableitung des Tunnelstroms nach der Spannung $\mathrm{d}I_\mathrm{T}/\mathrm{d}U_\mathrm{T}$ und der lokalen Zustandsdichten der Probe $LDOS_\mathrm{P}$ und Spitze $LDOS_\mathrm{S}$ um die Energie U_0 ergibt sich, indem die Summe in Gleichung (2.10) zunächst durch ein Integral ersetzt und näherungsweise umgeformt wird zu

$$I_T = \frac{2\pi e^2}{\hbar}\int_{E_\mathrm{F}}^{E_\mathrm{F}+eU_\mathrm{T}} LDOS_\mathrm{P}(E)\, LDOS_\mathrm{S}(E - eU_\mathrm{T}) M(E, U_\mathrm{T})\mathrm{d}E. \tag{2.16}$$

Anschließend wird der Tunnelstrom nach der Tunnelspannung differenziert:

[12] engl. Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy

$$\frac{\mathrm{d}I_\mathrm{T}(U_0)}{\mathrm{d}U_\mathrm{T}} = \frac{2\pi e^2}{\hbar} LDOS_\mathrm{P}\,(E_\mathrm{F}+eU_0) LDOS_\mathrm{S}(E_F) M(E_\mathrm{F}+eU_0, U_0) + \frac{2\pi e^2}{\hbar}\int_{E_\mathrm{F}}^{E_\mathrm{F}+eU_0} LDOS_\mathrm{P}(E')\left.\frac{\mathrm{d}LDOS_\mathrm{S}}{\mathrm{d}E}\right|_{E=E'-eU_0} M(E', U_\mathrm{T})\mathrm{d}E' + \frac{2\pi e^2}{\hbar}\int_{E_\mathrm{F}}^{E_\mathrm{F}+eU_0} LDOS_\mathrm{P}(E') LDOS_\mathrm{S}(E'-eU_0)\left.\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}U_\mathrm{T}}\right|_{U_\mathrm{T}=U_0}\mathrm{d}E'. \quad (2.17)$$

In Gleichung (2.17) ändern sich die letzten beiden Terme langsam mit U_T und werden daher vernachlässigt. Mit den Annahmen, dass eine konstante Übergangswahrscheinlichkeit M und eine konstante Zustandsdichte der Tunnelspitze $LDOS_\mathrm{S}$ im Bereich der Fermi-Energie existiert, ergibt sich am Ort der Spitze bei konstanter Spitzenhöhe und einer hinreichend kleinen Tunnelspannung U_T:

$$\frac{\mathrm{d}I_\mathrm{T}(U_0)}{\mathrm{d}U_\mathrm{T}} \propto \frac{2\pi e^2}{\hbar} LDOS_\mathrm{P}\,(E_\mathrm{F}+eU_0)\; LDOS_\mathrm{S}\,(E_\mathrm{F}) M. \quad (2.18)$$

Somit besteht zwischen der Ableitung des Tunnelstroms I_T nach der Tunnelspannung U_T und den Zustandsdichten der Probe $LDOS_\mathrm{P}$ und Spitze $LDOS_\mathrm{S}$ eine direkte Proportionalität. Eine detaillierte Beschreibung der Rechenschritte findet sich in den Veröffentlichungen von Feenstra et al. [30, 31].

Punktspektroskopie

Für punktspektroskopische Messungen setzt man die Tunnelspitze an einen festen lateralen Punkt über der Probe und variiert die vorgegebene Tunnelspannung, also die damit verbundene Energie der tunnelnden Elektronen, während der Aufzeichnung des Stromsignals. In Abbildung 2.8a ist das Energieschema für den Tunnelübergang im Zusammenhang mit der Rastertunnelspektroskopie bei negativer Spannung an der Probe für $T = 0$ K dargestellt. In diesem vereinfachten Beispiel wird nur die Zustandsdichte der Probe dargestellt. Die Zustandsdichte der Spitze sei hier konstant und wird nicht abgebildet. Die Elektronen tunneln von besetzten Zuständen der Probe in die unbesetzten Zustände der Spitze, wobei die Tunnelwahrscheinlichkeit für die Elektronen nahe dem Fermi-Niveau der Probe $E_\mathrm{F,P}$ am höchsten ist. Dies erschwert den Zugriff auf tiefliegende besetzte Zustände der Probe durch STS. Es gibt zwei Möglichkeiten zur Durchführung der Punktspektroskopie:

Im C*onstant-Current-STS* bestimmt die Regelung den Spitze-Probe-Abstand auf einen konstanten Stromwert, während die Tunnelspannung durchgefahren wird. Das bedeutet, dass sich dabei die z-Position der Spitze ändert. Es kann somit bei kleinen Tunnelspannungen, also in der Nähe der Fermi-Energie, aufgrund der geringen Leitfähigkeit zu einer Spitze-Probe-Kollision kommen. Wird in diesem Modus die Tunnelspannung während der Messung umgepolt, so muss ein kleines Energiefenster um die Fermi-Energie zur Gewährleistung der Leitfähigkeit vorliegen. Der Vorteil dieser Methode ist, dass die Spektren über einen großen Energie-

bereich empfindlicher als im Constant-Height-STS gemessen werden. Insbesondere elektronische Zustände der Probe in der Nähe der Fermi-Energie können auf diese Weise trotz kleiner Zustandsdichte genauer untersucht werden.

Im C*onstant-Height-STS* wird die Tunnelspitze während der Aufnahme der Spektren in einer festen z-Position über die Probe gehalten. Hier ist die Regelung beim Durchfahren der Tunnelspannung ausgeschaltet. In diesem Modus variiert der Tunnelstrom während der Messung. Er steigt gewöhnlich mit dem Ansteigen der Spannung an. Abbildung 2.8b und Abbildung 2.8c zeigen das dabei aufgenommene I_T/U_T- sowie dI_T/dU_T-Spektrum. Hier wird deutlich, dass die Stufen im I_T/U_T-Spektrum, die Peaks im dI_T/dU_T-Spektrum, also lokale Zustände der Probe, darstellen. Im C*onstant-Height*-Modus besteht zwar aufgrund des konstanten Tunnelabstands keine Crash-Gefahr. Eine Kollision zwischen Probe und Spitze aufgrund der Drift kann trotzdem nicht ausgeschlossen werden. Des Weiteren können Messungen in diesem Modus schneller als bei Constant-Current-STS durchgeführt werden, da keine notwendigen Integrationszeiten für die Regelung erforderlich sind.

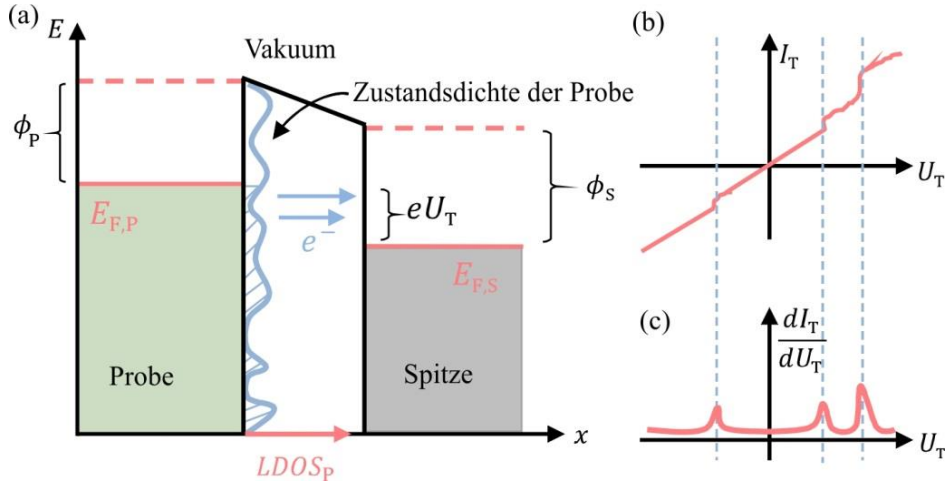


Abbildung 2.8: Rastertunnelspektroskopie. (a) Tunnelvorgang beim Durchfahren der Tunnelspannung während der Spektroskopie. In dieser Zeichnung ist zusätzlich die Zustandsdichte der Probe $\boldsymbol{LDOS_P}$ eingezeichnet. Dabei sind die besetzten Zustände der Probe gestrichelt dargestellt. Es liegt eine negative Tunnelspannung an der Probe an, d. h. die Elektronen tunneln von besetzten Zuständen der Probe in unbesetzte Zustände der Spitze. (b) $\boldsymbol{I_T/U_T}$-Spektrum: Auftragung des Tunnelstroms gegen die Tunnelspannung. (c) Eine Stufe im $\boldsymbol{I_T/U_T}$-Spektrum führt zu einem Peak in der Ableitung $\boldsymbol{dI_T/dU_T}$.

Der Spektroskopie-Modus[13] wird oft bei tiefen Temperaturen durchgeführt, da die energetische Auflösung von der Form der Fermi-Verteilung abhängt, die mit steigender Temperatur immer mehr aufweicht. So ist der Tunnelprozess auch thermisch stabiler. Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses kann die Ände-

[13] Für die STS-Signale wird im folgenden Verlauf der Arbeit die englische Bezeichnung dI/dV verwendet.

rung der Tunnelspannung so verlangsamt werden, dass eine Messung über einen Energiebereich von z. B. -3V bis 3V mehrere Minuten dauern kann.

Bildspektroskopie - dI/dV-Bilder

Das $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$-Signal kann auch während des Scans aufgenommen werden. In diesem Fall zeigen die resultierenden $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$-Bilder einen Kontrast der lokalen Zustandsdichte der Probe $LDOS_{\mathrm{P}}$ bei der Energie, die durch die eingestellte Spannung definiert wird. Das bedeutet, dass hohe Signale einer hohen Dichte von Zuständen entsprechen, und niedrige Signale im $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$-Bild eine niedrige Zustandsdichte darstellen. Bei stabilen STM-Bedingungen können $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$-Bilder für verschiedene Energien aufgezeichnet werden. Die folgende Abbildung zeigt als Beispiel einen Vergleich der Topographie- und der $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$-Aufnahme auf einer Kupferoberfläche Cu(111). In beiden Bildern ist ein Oberflächendefekt mittig erkennbar. Im $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$-Bild sind stehende Wellen aus Oberflächenelektronen zu sehen, die an dem Oberflächendefekt gestreut werden und ein wellenförmiges Interferenzmuster bilden. In der Topographie-Aufnahme ist das Interferenzmuster nur ansatzweise zu erkennen.

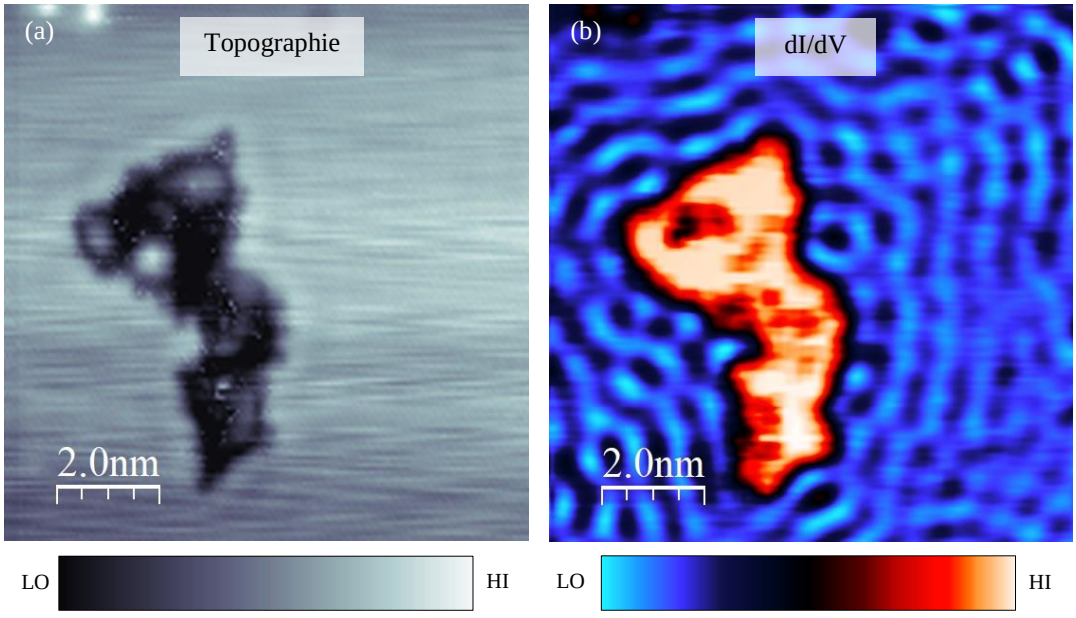


Abbildung 2.9: Beispiel eines (a) Topographie- und (b) dI/dV-Bildes auf Cu(111). Modulationsamplitude: $\mathbf{4\ meV}$, $\boldsymbol{U_{\mathrm{T}} = 0{,}2\ \mathrm{V}}$ und $\boldsymbol{I_{\mathrm{T}} = 0{,}5\ \mathrm{nA}}$, $\boldsymbol{T = 80\ \mathrm{K}}$.

2.3 STM-induzierte Lichtemission (STM-LE)

Die ersten STM-induzierten Lichtemissions-Experimente (STM-LE) wurden 1988 von Gimzewski et al. vorgestellt [32]. Diese Methode ist eine Abwandlung des STMs und kombiniert Informationen der Lichtemission mit der lateralen Auflösung des STMs. Während der Fokus beim Standard-STM in der Analyse von elastischen Tunnelprozessen der Elektronen liegt, also Elektronen die ohne Energieverlust tunneln, dienen STM-LE Untersuchungen der Analyse von inelastischen Tunnelprozessen, bei denen die Energie des Endzustandes der tunnelnden Elektronen nicht der Energie des Anfangszustandes entsprechen.

2.3.1 Inelastische Tunnelprozesse

Ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit ist die Analyse von detektierten Photonen, die während der inelastischen Tunnelprozesse entstehen können. Bei der STM-induzierten Lichtemission resultiert das emittierte Licht aus der Relaxation von Anregungen im Tunnelkontakt zwischen Spitze und Probe (siehe Abbildung 2.10). Im Allgemeinen fungiert die Tunnelbarriere als Strahlungsantenne für die emittierten Photonen [33, 34, 35]. Die sogenannten Resonator-Moden, die im Tunnelkontakt lokalisiert sind, können die Emission von verschiedenen Anregungskanälen resonant verstärken. Hierbei können die spezifischen Anregungskanäle, abhängig von den Eigenschaften des untersuchten Systems, variieren [33]. Spektroskopische Messungen der Photonenintensität sowie die energetische Verteilung des emittierten Lichts können dabei Informationen zu den zugrundeliegenden physikalischen Prozessen geben. Ho et al. erreichen eine Abbildung der Anregung bis in den submolekularen Bereich [36] und untersuchen die Relaxationskanäle bis in die vibronische Ebene [10]. Hoffmann et al. erzielen eine Auflösung der Lichtemission im atomaren Bereich [5].

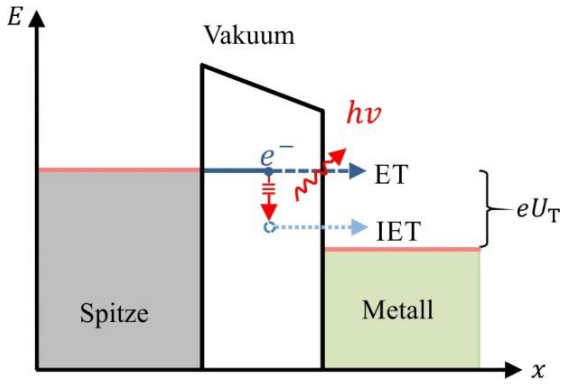


Abbildung 2.10: STM-induzierte Lichtemission beim Metall-Metall-Tunnelkontakt. Ein großer Teil der Elektronen tunnelt elastisch (ET), während die Quanteneffizienz der Lichtemission bei inelastischen Tunnelprozessen etwa bei $\mathbf{10^{-5} - 10^{-3}}$ Photonen/Elektron liegt. Das emittierte Photon entsteht durch die Relaxation von Anregungen im Tunnelkontakt (in Anlehnung an **[33]**).

Im Folgenden werden Anregungsmechanismen durch inelastische Tunnelprozesse in Metallen, Halbleitern und Molekülen vorgestellt:

Metalle

Bei metallischen Oberflächen basiert die STM-induzierte Lichtemission, auf den strahlenden Zerfall kollektiver elektronischer Anregungen, sog. Resonator-Moden. Diese sind im Tunnelkontakt lokalisiert. In der Literatur werden sie unter anderem als spitzeninduzierte Plasmonen (TIP[14]) oder als lokalisierte Oberflächenplasmonen (LSP[15]) bezeichnet [33]. Rendell et al. erklären die Entstehung der lokalisierten Oberflächenplasmonen, indem sie in ihrer Theorie statt der Tunnelspitze ein sphärisches Metallpartikel in einem gewissen Abstand zur Metalloberfläche platzieren [37, 38]. So bildet sich durch die Anregung zwischen dem Metallpartikel und der Oberfläche ein TIP aus. Die kleinste Mode des TIPs wird hier als eine senkrecht zur Oberfläche gerichtete Dipolschwingung beschrieben. Der Dipol besteht in diesem Fall aus der Ladung in dem Partikel und der Spiegelladung in dem Metall [39]. Die Anregung des TIPs wird durch den inelastischen Anteil des Tunnelstroms gesteuert. Das Emissionsspektrum der TIP-Moden hängt zum einen von der Spitzengeometrie und zum anderen von den dielektrischen Eigenschaften der Spitze und Probe ab [33]. Somit können Experimente, die mit derselben Spitze und Probe durchgeführt werden, nach dem Auftreten eines mikroskopischen Spitzenwechsels völlig unterschiedliche Emissionsspektren ergeben und die Vergleichbarkeit der Messergebnisse erschweren [40, 41] (siehe Kapitel 2.3.3).

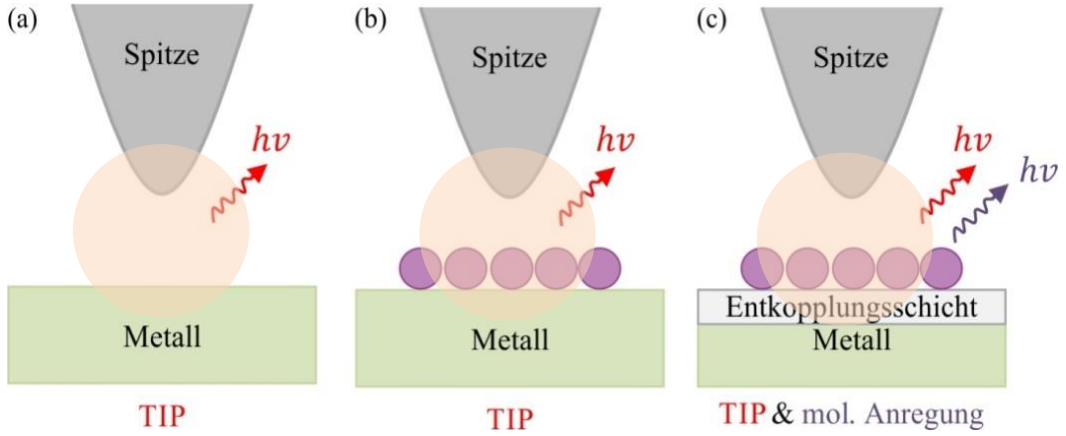


Abbildung 2.11: Mögliche Anregungsmechanismen durch inelastische Tunnelprozesse. (a) Bei metallischen Oberflächen liegt ein Strahlungszerfall von spitzeninduzierten Plasmonen (TIPs) vor. (b) Liegen Moleküle direkt auf einer Metalloberfläche, unterdrücken sie die Intensität des Strahlungszerfalls von TIPs und zeigen keine charakteristischen Molekülmerkmale in den Emissionsspektren. (c) Durch die Entkopplung der Moleküle vom Substrat, z. B. mittels eines Isolators, ist eine elektronische Anregung der Moleküle, die im Emissionsspektrum sichtbar ist, möglich (in Anlehnung an **[42]**).

TIPs werden oft mit "klassischen" plasmonischen Oberflächenanregungen verwechselt. Der Unterschied besteht allerdings darin, dass TIPs an der Spitze-Probe-Grenzschicht lokalisiert sind und als eine Anregung des Spitze-Probe-

[14] engl. Tip Induced Plasmon
[15] engl. Localized Surface Plasmon

Tunnelkontakts als Ganzes angesehen werden können. In der Festkörperphysik sind „klassische“ Oberflächenplasmonen als kollektive Schwingungen von freien Oberflächenelektronen gegen die Ionenrümpfe in einem Metall bekannt. Diese propagieren entlang der Metalloberfläche mit exponentiell abnehmender Intensität der Ausbreitungslänge. Die optische Anregung durch einen einfallenden Lichtstrahl bzw. der strahlende Zerfall eines Oberflächenplasmons ist nicht möglich. Zum einen ist die Phasengeschwindigkeit der Oberflächenplasmonen in Metallen geringer als die Lichtgeschwindigkeit, sodass der Impuls des Oberflächenplasmons und des Lichts nicht übereinstimmen, zum anderen sind Oberflächenplasmonen evaneszente Wellen, die einen rein imaginären Wellenvektor (Impuls) senkrecht zur Oberfläche haben [33]. Laut Rossel et al. ist ein strahlender Zerfall ausschließlich durch die Modifikation, also einen Symmetriebruch der Oberfläche, wie z. B. Defekte oder Stufenkanten, möglich [33].

Halbleiter

Die Anregung bei Halbleiteroberflächen findet durch die Rekombination von Elektron-Loch-Paaren statt. Dabei entsteht durch die Relaxation solcher Exzitonen die Lumineszenz, die für beide Tunnelrichtungen stattfinden kann. So führt der Tunnelprozess eines Elektrons aus dem Valenzband der Probe in das Leitungsband der Spitze zu einem Loch im Valenzband. Die anschließende Rekombination mit einem Elektron aus dem Leitungsband kann somit zur Emission eines Photons führen. Das emittierte Photon hat dann mindestens die Energie der Bandlücke des Halbleiters [43]. Es ist auch möglich, dass sich die Tunnelbarriere in den Halbleiter hinein erstreckt, sodass auch die Volumeneigenschaften mit Hilfe von STM-LE untersuchbar sind [44].

Moleküle

Ein wichtiges Thema in der STM-LE Forschung ist die Untersuchung der Lumineszenz von Molekülen, die durch die Adsorption von Molekülen auf einer Oberfläche ermöglicht wird. Die adsorbierten Moleküle können zusätzliche Anregungskanäle bereitstellen. Wenn ein Elektron in ein Molekülorbital tunnelt, kann es das Molekül in einen angeregten Zustand bringen, sodass die Relaxation in einen energetisch niedrigeren Zustand, z. B. in ein niedrigeres Molekülorbital, zur Emission eines Photons führt. Bei direkter Adsorption der Moleküle auf der Metalloberfläche (Abbildung 2.11b) wird, aufgrund einer starken Kopplung der Moleküle mit dem Substrat, die molekulare Lumineszenz unterdrückt [33, 45]. In diesem Fall ist die Verweildauer der Elektronen innerhalb der Molekülorbitale für einen strahlenden Übergang zu kurz. Die Lichtemission stammt dann auch hier aus dem Strahlungszerfall der TIPs [46, 47]. Dabei ist es möglich, dass die Moleküle die Photonenausbeute der TIPs beeinflussen können [33, 11]. Eine Entkopplung der Moleküle vom Substrat (Abbildung 2.11c) durch das Einbringen eines Isolators, wie z. B. einer Oxid-Schicht [36] oder einer NaCl-Schicht [48] zwischen dem Substrat und dem Molekül, erhöht die Verweildauer der Elektronen in den Molekülzustän-

den und ermöglicht die Untersuchung möglicher zusätzlicher Anregungskanäle in den Molekülen. So gelingt es z. B. Chen et al. mit Hilfe von STM-induzierter Lichtemission einzelne Moleküle submolekular aufzulösen [10]. Dabei zeigten die entsprechenden Emissionsspektren neben dem plasmonischen Hintergrund (Resonator-Moden) auch Emissionsmerkmale, die die elektronischen Übergänge innerhalb der Moleküle widerspiegeln.

Inelastische Elektronentunnelspektroskopie (IETS)

Die Quanteneffizienz der Lichtemission der tunnelnden Elektronen liegt in der Größenordnung von etwa $10^{-5} - 10^{-3}$ Photonen/Elektron [3], sodass keine messbare Veränderung des Tunnelstroms vorliegt. Doch wie in Kapitel 2.2 erwähnt, stecken in der zweiten Ableitung des Tunnelstroms nach der Tunnelspannung, also in dem $\mathrm{d}^2I/\mathrm{d}V^2$-Signal Informationen über die inelastisch tunnelnden Elektronen. Diesen Zusammenhang macht man sich bei der Technik der inelastischen Elektronentunnelspektroskopie (IETS[16]) zu Nutze [49], um z. B. Schwingungen adsorbierter Moleküle [50] zu untersuchen. Beim IETS wird, ähnlich wie beim STS, die Tunnelspannung variiert und gleichzeitig der Tunnelstrom aufgenommen.

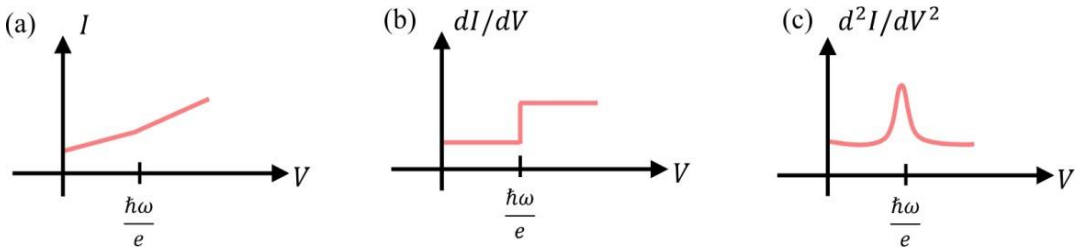


Abbildung 2.12: Prinzip der inelastischen Elektronentunnelspektroskopie (IETS). (a) Im I/V-Spektrum ist ein Knick bei $\hbar\omega/e$ erkennbar, der in (b), im $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$-Spektrum, die Form einer Stufe besitzt und in (c), im $\mathrm{d}^2I/\mathrm{d}V^2$-Spektrum, einen Peak erzeugt.

Bei ausreichend großer Energie der tunnelnden Elektronen können sich in der Probe zusätzliche inelastische Tunnelkanäle bilden, die zu einem Anstieg des Tunnelstroms führen. In dem I/V-Spektrum (siehe Abbildung 2.12a) ist dann ein Knick beobachtbar. An der entsprechenden Position zeigt das $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$-Spektrum (Abbildung 2.12b) eine Stufe und das $\mathrm{d}^2I/\mathrm{d}V^2$-Spektrum (Abbildung 2.12c) weist einen Peak auf. Die Position dieses Peaks gibt die Energie des Anregungsmodus wider [51]. Diese Methode wird für diese Arbeit nicht verwendet. Es kommt jedoch oft zu einer Verwechslung mit der STM-induzierten Lichtemission, weshalb diese Methode zumindest hier vorgestellt wird.

[16] engl. Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy

2.3.2 Messprinzip des STM-LEs

Die Lichtemissionsprozesse finden auf einer Zeitskala von fs bis ns statt [9]. Dies ist erheblich schneller als die übliche Zeitauflösung in der Rastertunnelmikroskopie bzw. -spektroskopie, die in der Größenordnung von ms liegen. Zudem erfolgt die Detektion der Photonen schneller als der Vorgang des Scannens bzw. der Spektroskopie beim STM. Diese kurzen Zeiten ermöglichen laterale Auflösung bei den STM-LE Messungen. Dabei wird Pixel für Pixel simultan zur STM-Aufnahme die Photonenintensität detektiert. Sogenannte Lichtbilder (oder auch Photonenbilder genannt) liefern eine lateral aufgelöste Information der Anregungseffizienz mit der räumlichen Auflösung eines STMs. Sie liefern jedoch keine Information darüber, wo das Photon auf der Probenoberfläche emittiert wird. Mit Hilfe der Position der Spitze kann nur eine Aussage über die örtliche Anregung von inelastischen Tunnelprozessen getroffen werden. Des Weiteren geben spektroskopische Messungen der Photonenintensität und der Energieverteilung des emittierten Lichts weitere wichtige Informationen über die zugrunde liegenden physikalischen Prozesse.
Die Aufnahme der Lichtdaten erfolgt mit Hilfe einer STM-LE-Detektionseinheit, die mit dem STM verbunden ist. Die LE-Detektionseinheit besteht aus einer in-situ-Lichtsammlung in der Nähe des Tunnelkontakts und einer hochempfindlichen ex-situ-Lichtdetektion. Dabei ist die LE-Detektionseinheit gegen externe Lichtquellen abgeschirmt.

In-situ-Lichtsammlung

Es gibt verschiedene Methoden, das Licht aus dem Tunnelkontakt in-situ zu sammeln. Das Licht kann durch eine Linse, eine optische Faser oder einen parabolischen Spiegel gesammelt werden [33, 52], wobei alle drei Methoden verschiedene Vorteile und Nachteile aufweisen. Die STM-LE Experimente, die im Rahmen dieser Arbeit entstanden sind, wurden an einem Versuchsaufbau mit einer plankonvexen Sammellinse im Vakuum in der Nähe des Tunnelkontakts aufgenommen. Dabei ist es wichtig, dass der Brennpunkt der Linse im Tunnelkontakt liegt, um zur weiteren Detektion einen parallelen Lichtstrahl zu haben. Das in-situ gesammelte Licht kann schließlich das Vakuum durch einen speziellen Fensterflansch aus Borosilikat verlassen und gelangt als paralleler Lichtstrahl in die ex-situ-Lichtdetektionseinheit (siehe Kapitel 3.1.4).

Ex-situ-Lichtdetektion

Die ex-situ-Detektionseinheit gibt die Möglichkeit, die Photonenausbeute, die energieaufgelöste spektrale Verteilung und die Polarisation des emittierten Lichts zu bestimmen. Eine hochempfindliche CCD[17]-Kamera mit vorgeschaltetem Spektrometer gibt energieaufgelöste Informationen über die detektierten Photonen.

[17] engl. Charge Coupled Device

Hierbei wird das einfallende Licht durch ein Gitter auf den CCD-Chip abgelenkt. Der bereits mit einem bekannten Spektrum, z. B. von einer Hg-Lampe, kalibrierte CCD-Chip gibt dann die Intensität als Funktion der Energie bzw. Wellenlänge des Photons aus (siehe Abbildung 2.13). Dabei ist es auch möglich, durch die Integration über das gesamte Spektrum die gesamte Photonenausbeute zu bestimmen.

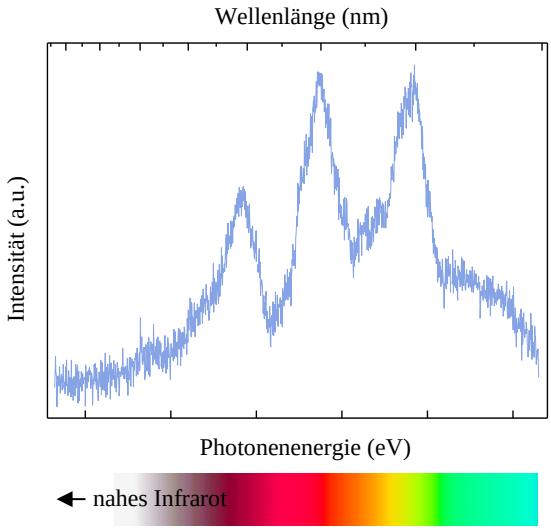


Abbildung 2.13: Beispiel einer spektroskopisch aufgelösten Intensitätsverteilung gemessen mit der hochempfindlichen CCD-Kamera und dem Spektrometer. Einzelne Emissionsmerkmale können z. B. Auskunft über molekulare Abstrahlcharakteristiken der untersuchten Probe geben. Die Integration über die Intensitätsverteilung der emittierten Photonen ergibt die gesamte Photonenausbeute innerhalb eines bestimmten Energiebereichs.

Ein CCD-Sensor ist ein lichtempfindliches elektronisches Bauelement und basiert auf dem inneren Photoeffekt. Dabei bilden mehrere MIS[18]-Strukturen, die als Photodioden wirken, die Pixel eines CCD-Chips. Wenn Licht auf den CCD-Sensor fällt, entstehen in den jeweiligen Photodioden Elektron-Loch-Paare. Die resultierende Ladung ist proportional zur eingestrahlten Lichtmenge und wird in Potentialtöpfen für jeden Pixel gesammelt und gespeichert. Nach einer gewissen Integrationszeit werden diese Speicherzellen ausgelesen, indem Spannungen an die Pixel-Gates angelegt werden. Dabei wird die Ladung zwischen den jeweiligen Potentialtöpfen, ähnlich einer Eimerkette, zum benachbarten Pixel verschoben bis sie den Ausleseverstärker erreichen. Hier wird das durch die Ladung hervorgerufene Spannungssignal weiterverarbeitet [53]. Bei der Aufnahme der Spektren werden für ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis Integrationszeiten von mehreren hundert Sekunden benötigt.
Daher wurde für eine schnellere Messung der gesamten Photonenausbeute eine hochempfindliche Avalanche-Photodiode (APD) verwendet. Bei der APD wird das optische Signal des Photons, das auf die Diode trifft, durch einen Lawineneffekt verstärkt. Dabei erzeugt das einfallende Photon durch den inneren photoelektrischen Effekt Elektron-Loch-Paare, die anschließend in elektrische Pulssignale um-

[18] engl. Metal Insulator Semiconductor

gewandelt werden. Die Anzahl der Pulssignale pro Zeitintervall wird als Zählrate bzw. Counts bezeichnet. Die APD liefert auf diese Weise, mit Integrationszeiten von wenigen ms, Informationen über die gesamte Photonenausbeute und gestattet so die simultane Abbildung der Photonenausbeute (Lichtbild, siehe Abbildung 2.14c) mit anderen Signalkanälen, wie der Topographie, dem Tunnelstrom oder dem $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$-Signal. Ferner können mit Hilfe der APD Intensitätsspektren des Lichts in Verbindung mit der Tunnelspannung, (Abbildung 2.14a) dem Tunnelstrom (Abbildung 2.14b) oder mit dem Tunnelabstand gemessen werden. Dabei wird z. B. die Tunnelspannung variiert und die gemessene Zählrate gegen diese aufgetragen. In diesem Fall gibt das Spektrum Informationen darüber, bei welcher Tunnelspannung vermehrt Licht emittiert wird. Außerdem bietet sich die APD für die Messung zeitkorrelierter dynamischer Vorgänge auf der Oberfläche an (siehe Kapitel 2.4.2) [9]. Informationen über die Photonenenergie der detektierten Photonen gibt die APD nur durch den Einsatz entsprechender Filter.

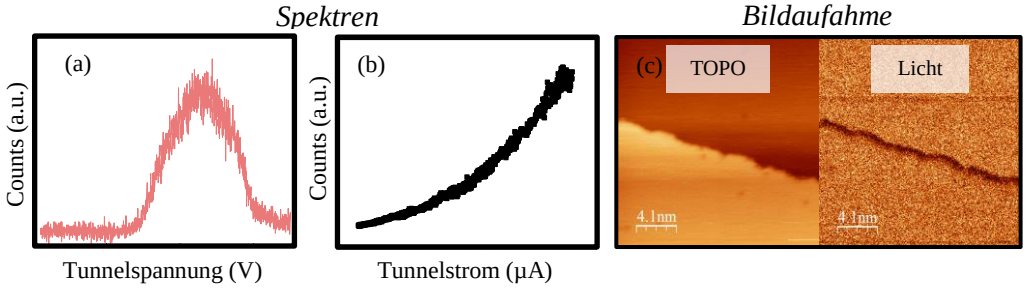


Abbildung 2.14: Eine Avalanche-Photodiode kann verwendet werden, um die Gesamt-Photonenausbeute zu erfassen. Dabei besteht die Möglichkeit Spektren und Lichtbilder der gesamten Photonenausbeute als zusätzlichen Signalkanal simultan zur STM-Aufnahme und -Spektroskopie aufzuzeichnen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Spektren in Abhängigkeit (a) der Tunnelspannung und (b) des Tunnelstroms aufgezeichnet. (c) Simultan zur Topographie aufgenommenes Lichtbild auf einer Silberoberfläche Ag(111).

2.3.3 Einfluss der Spitzengeometrie auf die Emission

In zahlreichen Veröffentlichungen wird oft das Problem geschildert, dass unterschiedliche Spitzen auf derselben Probenoberfläche verschiedene Emissionsspektren liefern. Dabei ist das Material der Spitze für die Emissionseigenschaften entscheidend [54]. Aber selbst Spitzen aus demselben Material führen zu unterschiedlichen Emissionsspektren [42, 55]. Zudem spielt die Spitzenform eine wesentliche Rolle. Sie beeinflusst die Geometrie des Spitze-Probe-Tunnelkontakts, der das Spektrum der verfügbaren TIP-Moden definiert [40, 41]. Das Modell von Aizpurua et al. in Abbildung 2.15 beschreibt den Einfluss der Spitzengeometrie, in dem eine hyperbolisch geformte Spitze angenommen wird. Dabei wird im Emissionsspektrum die Position der Emissionsmaxima durch die Spitzenapertur φ und die Höhe der Emissionsmaxima von dem dimensionslosen Parameter $r = \frac{b}{d}$ der Spitze definiert. Dabei ist d der Abstand zwischen Spitze und Probe und b der kürzeste Abstand zwischen Spitze und des Ursprungs der Hyperbel. Im Fall einer scharfen Tunnelspitze, also bei einem kleinen Krümmungsradius, wird von einer hohen

Emissionsintensität ausgegangen (Abbildung 2.15b). Die Vergrößerung der Spitzenapertur φ, wie in Abbildung 2.15c, ist für die Verschiebung der Maxima zu höheren Energien verantwortlich [41].

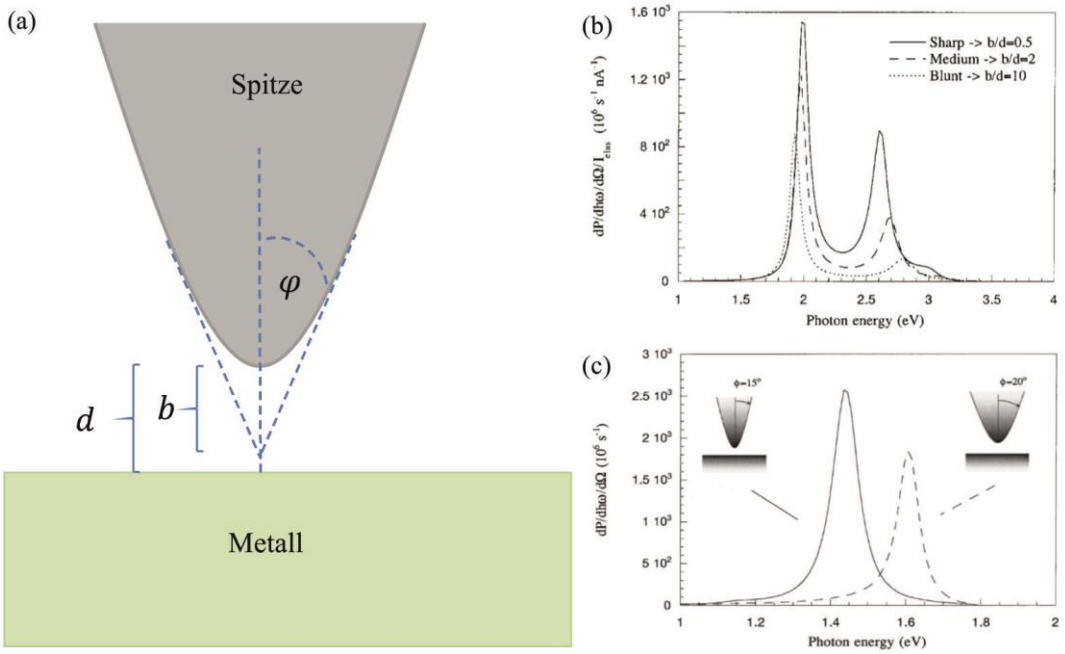


Abbildung 2.15: Einfluss der Spitzenform auf die Emissionsspektren. (a), (b) Der dimensionslose Parameter $\boldsymbol{r}$ ist durch das Verhältnis $\boldsymbol{b/d}$ gegeben und beeinflusst die Intensität der Spektren. (a), (c) Die Spitzenapertur φ bestimmt die Position der Maxima ((a) in Anlehnung an **[41]** und (b), (c) entnommen aus **[41]**).

2.3.4 Mehr-Elektronen Photonen-Emission

Die bisherige Betrachtung der STM-LE-Experimente basiert auf der Annahme, dass nur ein Elektron an der Emission eines Photons beteiligt ist. D. h., dass die angelegte Spannung (für Tunnelströme im Bereich von bis zu einigen hundert pA), unter Vernachlässigung von thermischer Energie, die Energie der emittierten Photonen $E_{\mathrm{Ph}} = h\nu$ mit

$$0 \leq \mathrm{E_{Ph}} \leq eU_{\mathrm{T}} \tag{2.19}$$

bestimmt [56]. Hier ist ν die Frequenz des emittierten Photons. Nach der Energieerhaltung kann das Photon also die maximale Energie des Elektrons nicht überschreiten. Im Rahmen dieser Arbeit werden diese Prozesse als Ein-Elektron Photonen-Emission (1epe) bezeichnet. Für 1epe-Prozesse besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Intensität der Lichtemission und dem Tunnelstrom [57]. Dieser Überlegung zur Folge müsste bei der einfachen Elektronenenergie ein klarer Schnitt, ein „cut-off“, im Emissionsspektrum zu beobachten sein. Für höhere Tunnelströme in der Größenordnung von mehreren hundert nA wurden jedoch in früheren Arbeiten auch Zwei-Elektronen Photonen-Emissions-Prozesse (2epe) detektiert [6, 7, 56, 58].

Erklärungsansätze des 2epe-Prozesses

Hoffmann und Berndt schlagen drei mögliche Erklärungsansätze für diesen Vorgang vor [6]:

1. Eine Erklärung ist, dass ein TIP-Zustand von zwei oder mehreren Tunnelelektronen angeregt wird (siehe Abbildung 2.16).

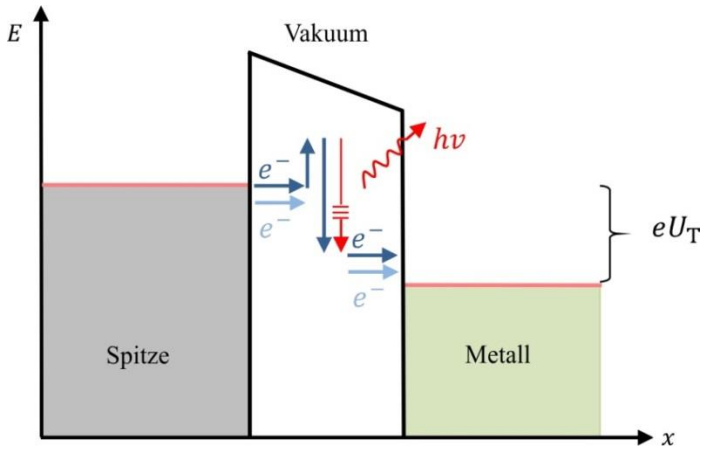


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung der Zwei-Elektronen Photonen-Emission. In der Vakuumbarriere tauschen zwei Tunnelelektronen ihre Energie aus. Eines der Elektronen kann dabei eine Energie bis zu $\boldsymbol{2eU_T}$ erreichen. Diese Energie kann dann an ein TIP abgegeben werden. Das durch den strahlenden Zerfall des TIP-Zustands ausgesendete Licht kann somit die Energie $\boldsymbol{eU_T \leq E_{Ph} \leq 2eU_T}$ haben.

Dabei besetzt ein Elektron beim Tunneln einen langlebigen TIP-Zustand und verweilt dort, bis ein weiteres Tunnelelektron das erste Elektron anregt. Somit erreicht das erste Elektron Energien, die bis zu einer zweifachen Tunnelspannung entsprechen. Der angeregte TIP-Zustand kann dann beim Zerfall ein Photon mit einer Energie von $h\nu > eU_T$ emittieren [57]. Während Oberflächenzustände (TIPs) eine Lebensdauer von wenigen fs [9] haben, liegt der mittlere zeitliche Abstand zweier Prozesse für einen Tunnelstrom von 100 nA bei etwa $\tau \approx 1{,}6$ ps [6]. Das bedeutet, bevor das zweite Elektron tunnelt, ist das vom ersten Tunnelvorgang angeregte TIP mit großer Wahrscheinlichkeit zerfallen. Daher wird dieser Erklärungsansatz verworfen.

2. Die zweite Theorie nimmt einen Auger-ähnlichen Prozess in der Tunnelbarriere an. Hier erfahren beide Tunnelelektronen eine Coulomb-Wechselwirkung, die zu einem Energieaustausch führt, sodass ein Elektron seine Energie teilweise oder vollständig an das andere Elektron überträgt.

3. In Abbildung 2.17 ist der dritte Erklärungsansatz, der Hot-Hole-Prozess, dargestellt. Hier zerfällt ein Defektelektron, das sog. heiße Loch[19], das durch ein elas-

[19] engl. hot-hole

tisch tunnelndes Elektron in der Spitze hinterlassen wird. Ein Elektron aus einem höheren Zustand in der Spitze kann in dieses Loch übergehen, sodass ein weiteres Elektron, ein sog. Sekundärelektron, mit einer größeren Energie als eU_T angeregt wird.

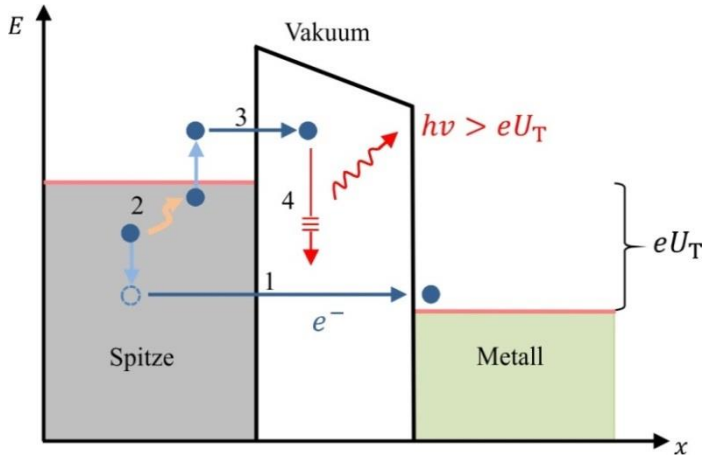


Abbildung 2.17: Der Hot-Hole-Prozess. (1) Ein Teil des Tunnelstroms besteht aus elastisch tunnelnden Elektronen, die Energien deutlich unterhalb der Fermi-Energie der Spitze besitzen. (2) Das elastisch tunnelnde Elektron hinterlässt ein Loch in der Spitze, das eine Kaskade verursacht. Es werden schließlich heiße Elektronen mit Energien über der Fermi-Energie erzeugt. (3 und 4) Diese können dann inelastisch Tunneln und zum 2epe-Prozess beitragen (in Anlehnung an **[57]**).

Das Sekundärelektron kann anschließend ein heißes Elektron erzeugen, das eine Energie oberhalb der Fermi-Energie der Spitze $E_{F,S}$ besitzt. Durch einen inelastischen Tunnelprozess kann dieses heiße Elektron ein TIP anregen. So würde beim Zerfall des TIPs eine Photonenenergie von $E_{Ph} = hv > eU_T$ vorliegen [6, 57, 59].
Die Mehr-Elektronen Photonen-Emissionsprozesse werden nicht nur an reinen metallischen Substraten beobachtet, sondern auch an Substraten mit Molekülen oder an Supraleitern [12, 60]. Uehara et al. beobachten einen scharfen Emissionspeak bei $2\,eU_T$ bei der Untersuchung von supraleitenden Metallen, die sie durch inelastisch tunnelnde Cooper-Elektronenpaare erklären. In ihrem Erklärungsansatz wird die überschüssige Energie der paarweise tunnelnden Elektronen in Licht umgewandelt und freigesetzt, damit die Paarung nicht verloren geht [61]. Die Mehr-Elektronen Photonen-Emission, die während des Tunnelvorgangs an Einzelatomen zu beobachten ist, wird von Xu et al. durch einen LRC-Schalkreis, der das korrelierte Tunneln zweier Elektronen imitiert, erklärt. In diesem theoretischen Modell modifiziert der LRC-Schalkreis den lokalen Plasmon-Polariton-Modus. Die Emission schreiben sie dem nicht-Gaußschen Quantenrauschen des Stroms zu [62, 63].

Stromabhängigkeit des 2epe-Prozesses

Bei den 1epe-Prozessen führt ein Elektron zur Emission eines Photons. In diesem Fall erwartet man eine lineare Abhängigkeit zwischen Tunnelstrom und Photonenausbeute [57]. An dieser Stelle stellt sich die Frage, ob die lineare Abhängigkeit bei den Mehr-Elektronen Photonen-Emissionsprozessen weiterhin besteht oder ob diese mit einer anderen Potenz mit dem Tunnelstrom korrelieren. Dazu betrachtet man zunächst, im Fall des 2epe-Prozesses, zwei aufeinander folgende Tunnelprozesse als zwei unabhängige Zufallsvariablen, so hätte das erste tunnelnde Elektron e_1 eine Tunnelwahrscheinlichkeit p_1 und würde nicht mit dem zweiten tunnelnden Elektron e_2 mit der Tunnelwahrscheinlichkeit p_2 korrelieren. Da beide Elektronen ununterscheidbar sind, gilt für deren Wahrscheinlichkeiten:

$$p_1 = p_2 = p. \tag{2.20}$$

Beide Tunnelelektronen gleichzeitig in der Tunnelbarriere wiederzufinden, ist mit dem Produkt der beiden Wahrscheinlichkeiten p_1 und p_2 berechenbar:

$$p_{12} = p_2 \cdot p_1 = p^2. \tag{2.21}$$

Unter der Voraussetzung, dass eine Wechselwirkung der tunnelnden Elektronen in der Tunnelbarriere stattfinden muss, also bspw. ein Auger-ähnlicher-Prozess vorliegt, hängt der 2epe-Prozess somit quadratisch vom Tunnelstrom ab.
Der nicht-lineare Zusammenhang ist aus den früheren Ergebnissen von Schull et al. [57] sowie Hoffmann et al. [6] zu entnehmen. Sie haben für die Abhängigkeit der Intensität der emittierten Photonen vom Tunnelstrom eine Potenz von 1,7 bzw. 1,5 und somit größer als 1 gemessen. Der Gedanke von Mehr-Elektronen Photonen-Emission kann auch durch Drei-Elektronen Photonen-Emissionsprozesse fortgeführt werden [7]. Hierfür werden jedoch sehr stabile Tunnelbedingungen und hohe Tunnelströme (viele Elektronen wegen der geringen Wahrscheinlichkeit) in der Größenordnung von einigen hundert nA bis zu einigen µA benötigt.

2.4 Spannungspulse in der Tunnelbarriere

Das STM war anfänglich für bildgebende Oberflächenuntersuchungen bestimmt. Doch es wurde schnell deutlich, dass die Spitze aufgrund des kleinen Tunnelabstands die Probenoberfläche beeinflussen kann. Der offensichtliche Nachteil verwandelte sich jedoch in ein hilfreiches Werkzeug, indem man erkannte, dass die Änderungen auf eine kontrollierte Art und Weise möglich waren. Mit Hilfe der gesteuerten Manipulation von einzelnen Objekten, wie Molekülen und Atomen, können somit auch künstliche Strukturen im atomaren Maßstab geschaffen werden. Eine durch die angelegte Tunnelspannung erzeugte attraktive Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe kann dazu beitragen, das Objekt zu ziehen. Eine repulsive Wechselwirkung hingegen kann das Objekt schieben. Auch das „Aufpicken“ von Objekten von der Probenoberfläche sowie das „Deponieren“ ist mittels zusätzlicher Spannungspulse möglich. Mit Hilfe dieser Methode gelang es Don Eigler im Jahr 1989 auf einer Probenoberfläche durch gezielte Positionierung von 35 Xenon-Atomen den Schriftzug IBM zu erzeugen [64].
J. Repp et al. manipulieren hingegen durch kontrolliertes Anlegen eines elektrischen Spannungspulses, Atomeigenschaften auf der Probenoberfläche. Dabei kann das tunnelnde Elektron den Ladungszustand eines neutralen Goldatoms auf einer dünnen NaCl-Schicht verändern. So können die Ladungszustände der neutralen Atome zwischen (+), (0) und (-) durch Spannungspulse hin und hergeschaltet werden [65]. Die lokale Umgebung der NaCl-Schicht stabilisiert dabei den neuen Ladungszustand durch Relaxation. In diesem Zusammenhang untersuchen Streuer et al. die möglichen Ladungszustände der Goldatome auf verschiedenen NaCl-Schichtdicken [66].
In der Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie liegt die Zeitauflösung in der Größenordnung von ms. Diese Größenordnung ist in Hinblick auf zeitaufgelöste Experimente nicht ausreichend. Daher bietet das aktuelle Projekt A03 im SFB[20] 1242 in der Arbeitsgruppe Möller die Möglichkeit mit Hilfe einer Erweiterung des experimentellen Aufbaus zeitaufgelöste STM-LE-Messungen durchzuführen. Durch den mikroskopisch zeitaufgelösten Zugang kann unter anderem die Ladungsträgerdynamik einzelner Cluster, Moleküle oder Atome auf der Oberfläche untersucht werden. Dabei kann auch der Einfluss der lokalen Umgebung auf die Ladungsträgerdynamik bestimmt werden.
Die Einkopplung schneller Spannungspulse in die Tunnelbarriere ermöglicht hierbei die Analyse der dynamischen Prozesse bis in den ns-Bereich (siehe Abbildung 2.18).
Dazu wird der Tunnelspannung mittels eines Pulsgenerators Spannungspulse überlagert. Mit Hilfe des ersten Pulses können z. B. nanoskopische Objekte so präpariert, dass ein zweiter verzögerter Spannungspuls die Dynamik dieses Zustands abfragen kann. Dabei kann die Abfrage des Zustands sowohl über den gemittelten

[20] Sonderforschungsbereich

Gesamttunnelstrom, als auch über die Lichtemission aus dem Tunnelkontakt erfolgen.

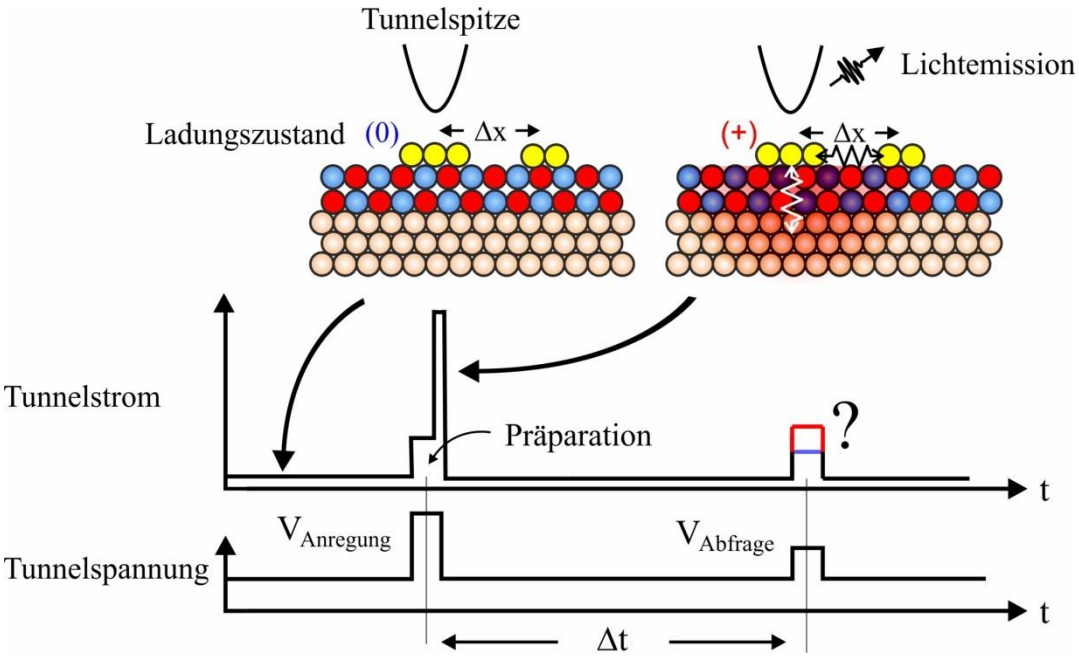


Abbildung 2.18: Darstellung des Prinzips der zeitaufgelösten Rastertunnelmikroskopie mit eingekoppelten Spannungspulsen. Mit Hilfe der Spannungspulse in der Tunnelbarriere können dynamische Prozesse von Objekten, die auf einem metallischen Substrat mit einer Entkopplungsschicht liegen, bis in den ns-Bereich untersucht werden. Die Wechselwirkung mit der Umgebung, wie z. B. mit dem Substrat oder mit den benachbarten Objekten, kann dabei die Ladungsträgerdynamik beeinflussen. Der erste Spannungspuls dient der Präparation/Anregung der Objekte und der zweite Puls der Abfrage des Zustands. Der Nachweis kann über den mittleren Tunnelstrom oder über die STM-induzierte Lichtemission erfolgen.

In der zweiten Variante wird die DC[21]-Tunnelspannung so eingestellt, dass nur während der extern überlagerten Spannungspulse die Grenze zur STM-induzierten Lichtemission überschritten wird. Grosse et al. [9] führen bereits ähnliche Experimente durch, indem sie die Antwort der Spannungspulse synchronisiert als Lichtemission mit einer APD und einem Digitizer messen. Die APD dient dabei als gut geeignetes Werkzeug zur Ermittlung der zeitlichen Verteilung der emittierten Photonen, da sie einen Jitter[22] im Bereich von wenigen ns hat. Die Zählung der zeitlich korrelierten Photonen mit dem Digitizer ergibt, im Rahmen der gegebenen Zeitskala, ein Histogramm, das die Form des Spannungspulses an der Tunnelbarriere widerspiegelt (siehe Abschnitt 2.4.2). Dieses Histogramm wird im Folgenden als Lichtpuls bezeichnet. Der Lichtpuls gibt Auskunft darüber, wie der Versuchsaufbau und die Verdrahtung des STMs die Form der Spannungspulse in der Tunnelbarriere beeinflussen. Die Kenntnis des Pulsprofils in der Tunnelbarriere hilft dabei, das Zeitverhalten des Experiments zu optimieren, indem die extern überlagerten Spannungspulse aktiv geformt werden.

[21] engl. Direct Current
[22] zeitliches Taktzittern bei der Übertragung von Digitalsignalen

2.4.1 Charakterisierung der Spannungspulse

Im Folgenden wird die Pulsform charakterisiert, die für die Vorexperimente des zeitaufgelösten STMs und für die Messung der Mehr-Elektronen Photonen-Emissionsprozesse angewendet wurde. Dabei wurde zunächst hauptsächlich nur mit Rechteckpulsen gearbeitet. Die Pulse können durch folgende vier Größen beschrieben werden (siehe Abbildung 2.19):

Low Level (LL): Höhe der Grundspannung des Pulssignals.

High Level (HL): Höhe des Pulssignalmaximums.

Pulsbreite (T_B): Dauer zwischen ansteigender und abfallender Flanke des Rechteckpulses.

Periodendauer (T_P): Dauer zwischen den ansteigenden Flanken zweier aufeinander folgender Pulssignale. Dabei ist $1/T_P$ die Repetitionsrate des Pulssignals.

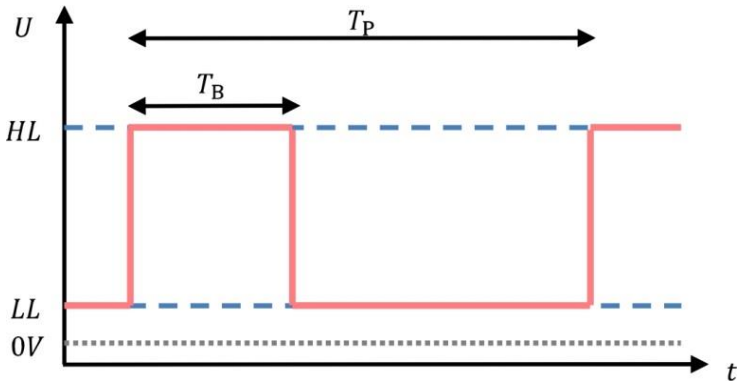


Abbildung 2.19: Veranschaulichung der charakteristischen Größen eines Rechteckpulses.

2.4.2 Zeitlich korrelierte Photonen Zählung

Der Pulsgenerator stellt für die zeitlich korrelierte Photonen-Zählung eine gepulste Tunnelspannung bereit. Die Antwort des Tunnelkontakts wird als Lichtemission mit einer APD und einem zeitkorrelierten Einzelphotonenzähler erfasst. Die Messkarte misst beim Durchlauf der Pulsperiode die Zeitdifferenz zwischen einem Sync-Puls des Pulsgenerators und dem nächsten von der APD detektierten Photon. Durch das Zählen vieler dieser Ereignisse entsteht ein Histogramm der Ankunftszeiten der Photonen (Abbildung 2.20). Dieses Histogramm gibt den zeitlichen Verlauf der Lichtemission relativ zum Tunnelspannungspuls wieder, da die Photonen, die aus dem Zerfall von TIPs resultieren, eine typische Lebensdauer im fs-Bereich haben und diese als Momentuntersuchung für Prozesse bis mindestens in den ps-Bereich verwendet werden können [9].

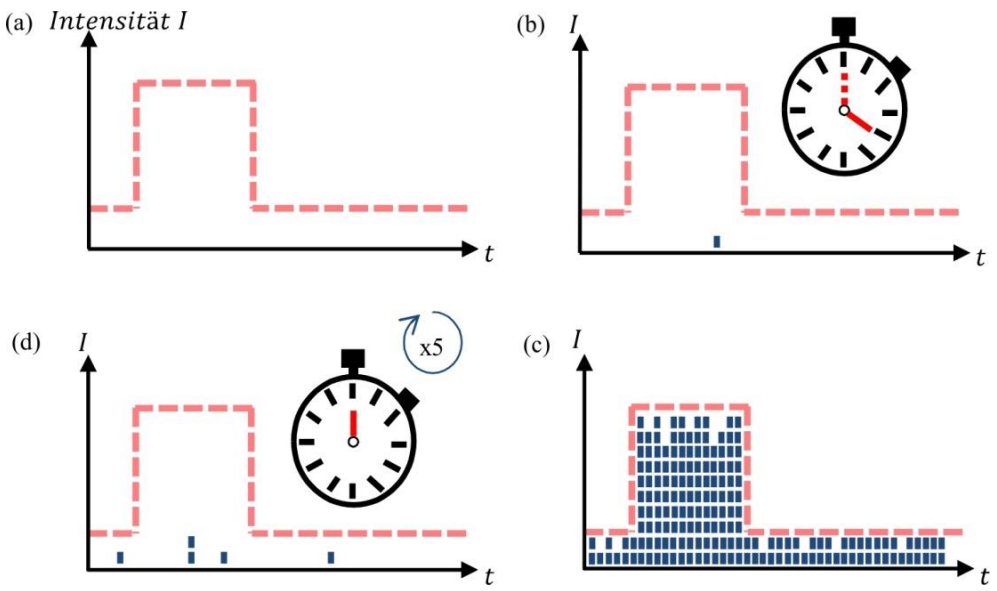


Abbildung 2.20: Zeitlich korrelierte Photonen Zählung. Aufgetragen ist die Intensität gegenüber der Zeit. Die gestrichelte rote Linie ist die Darstellung des angelegten Tunnelspannungspulses und dient als Orientierung. (a) Vor dem Messvorgang. (b) Messung während des ersten Durchlaufs der Pulsperiode. Das Signal aus der APD ist blau dargestellt. (c) Nach fünf Durchläufen. (d) Gesamtmessung. Das Photonen-Signal gibt die ungefähre Form der gepulsten Tunnelspannung in der Tunnelbarriere wieder.

2.4.3 Einfluss der Spannungspulse auf die Lichtintensität

Die gepulste Tunnelspannung kann auch für die Untersuchung der Mehr-Elektronen Photonen-Emissionsprozesse als Hilfsmittel genutzt werden. Wie bereits erwähnt, hängt, der Tunnelstrom bei diesen Prozessen von höheren Ordnungen des Tunnelstroms ab, sodass sehr hohe Tunnelströme für die Anregung dieser Prozesse erforderlich sind. Hohe Tunnelströme bedeuten jedoch einen geringen Abstand zwischen Spitze und Probe. Unter dieser Bedingung ist die Gewährleistung eines stabilen Tunnelns, trotz Maßnahmen wie Schwingungsdämpfung, schwierig. So besteht bspw. die Gefahr, dass die Spitze in direkten Kontakt mit der Probenoberfläche kommt. Dieses Problem kann man mit der Einkopplung kurzer schneller Spannungspulse lösen. Dadurch wird der Tunnelstrom nur kurzzeitig erhöht. Da der Regelkreis des STMs längere Integrationszeiten benötigt, kann er auf diese Änderung nicht so schnell reagieren und den Spitze-Probe-Abstand ändern. In Abbildung 2.21 ist der Einfluss der Spannungspulse auf die Lichtintensität dargestellt. Zu sehen ist die Auswirkung eines Rechteckspannungspulses (links) auf die Lichtintensität beim 1epe- und 2epe-Prozess (rechts). Dabei wird die Höhe des Pulses durch das HL und die Grundspannung durch das LL definiert. Der Mittelwert des Rechteckspannungspulses $U_{\mathrm{T,mittel}}$ ergibt sich aus der Summe der blau gefärbten Fläche, bestehend aus der Grundspannung und dem Spannungspuls, dividiert durch Δt.

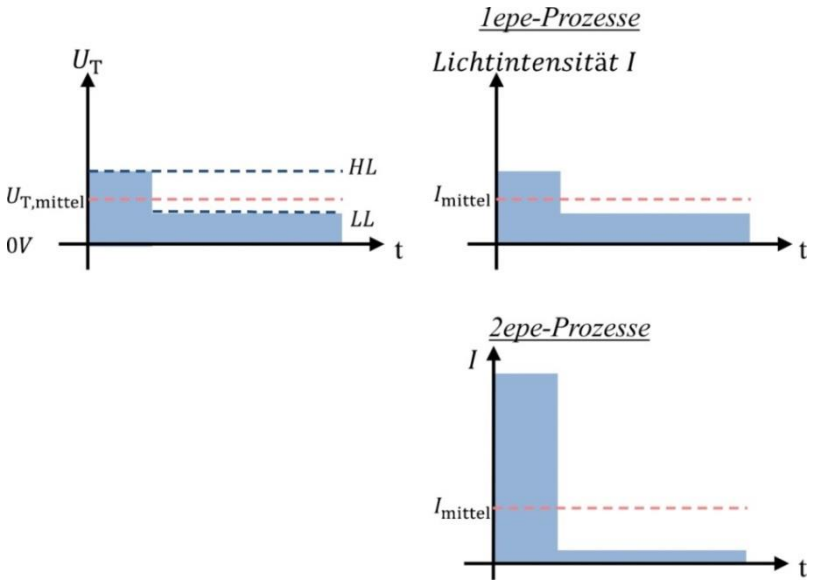


Abbildung 2.21: Einfluss der Spannungspulse auf die Lichtintensität. Verglichen wird die Auswirkung der zeitlichen Entwicklung der Tunnelspannung $\boldsymbol{U_T}$ (links) auf die Lichtintensität $\boldsymbol{I}$ beim 1epe- und 2epe-Prozess (rechts). Zu sehen ist jeweils in blau gefärbt eine Pulsperiode mit einem Rechteckpuls. Die rote gestrichelte Linie markiert jeweils den Mittelwert der Tunnelspannung $\boldsymbol{U_T}$ und der Lichtintensität $\boldsymbol{I}$ über eine Periodendauer.

Beim 1epe-Prozess liegt ein linearer Zusammenhang zwischen Tunnelstrom und Lichtintensität vor. D. h., dass die Flächeninhalte der blau gefärbten Flächen und somit auch die daraus ergebenden Mittelwerte $U_{T,mittel}$ und I_{mittel} linear miteinander korrelieren. Die Lichtintensität folgt in diesem Fall also der Form der Tunnelspannung. Wird die Energieschwelle $E = eU_T$, wie z. B. im Falle von 2epe-Prozessen, überschritten, liegt kein linearer Zusammenhang zwischen dem Tunnelstrom und der Lichtintensität vor. Hier steigt die Lichtintensität bei linearer Erhöhung des Tunnelstroms mit einer höheren Potenz als 1 an (siehe Kapitel 2.3.4). Als Ergebnis folgt eine höhere Lichtintensität, wenn eine gepulste Tunnelspannung vorliegt. Zu beachten ist aber, dass trotzdem die 1epe-Prozesse dominieren, da die Wahrscheinlichkeit der 1epe-Prozesse größer als die der Mehr-epe-Prozesse ist.

3 Experimenteller Aufbau und Durchführung

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden an einer Ultrahochvakuum-Anlage (UHV-Anlage, siehe Abbildung 3.1) durchgeführt, die im Wesentlichen aus einer Kammer mit einem Eigenbau-Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop (LT[23]-STM) und einer kommerziell erworbenen ESCA[24] besteht. Dabei ist das LT-STM das Herzstück der Anlage. Hier finden die eigentlichen STM-Messungen statt, während die ESCA für die Präparation und Voranalyse der Proben dient. Die Kammern besitzen ein eigenes Pumpensystem und sind über Ventile so miteinander verbunden, dass ein in-situ Probentransfer zwischen den Kammern möglich ist. Der Transfer von Spitzen und Proben innerhalb der UHV-Anlage geschieht über einen magnetisch gekoppelten Transferstab sowie zwei Manipulatoren und drei Greifarme (Wobble-Sticks).

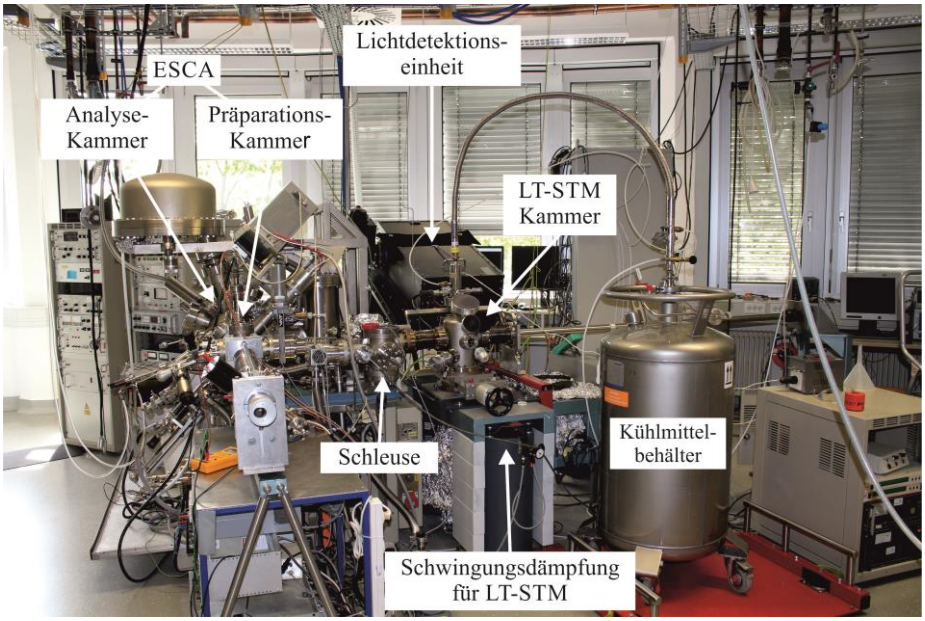


Abbildung 3.1: Das LT-STM-Labor. Zu sehen ist die LT-STM-Kammer mit der LE-Detektionseinheit sowie die Präparations- und Analysekammer.

Die Aufnahme der Lichtdaten erfolgt mittels einer LE-Detektionseinheit, die sich hinter dem LT-STM befindet. Der Aufbau für die zeitlich korrelierte Photonenzählung ist in diesem Foto nicht zu sehen. Die Experimente wurden unter UHV-Bedingungen zwischen 10^{-9} mbar und 10^{-11} mbar durchgeführt, um Änderungen der Oberflächeneigenschaften durch Kontamination, wie z. B. durch Wasser oder andere Adsorbate, zu verhindern. Nach einer Belüftung der Anlage muss bei Temperaturen zwischen 120 °C und 150 °C über einen Zeitraum von 24 h − 72 h ausgeheizt werden, um die UHV-Bedingungen wieder herzustellen. Dabei lösen sich die Adsorbate, insbesondere das Wasser, von den Wänden der Kammern.

[23] engl. Low Temperature
[24] engl. Electron Spectroscopy for Chemical Analysis

3.1 Messapparatur

Im Folgenden werden die einzelnen Kammern und deren Funktionen, die LE-Detektionseinheit sowie der Aufbau für die zeitlich korrelierte Photonenzählung beschrieben.

3.1.1 Schleuse

Durch eine Schleuse (siehe Abbildung 3.2) können Spitzen, Proben und andere Werkzeuge aus dem Atmosphärendruck in die Messapparatur gebracht werden, ohne die wesentlichen Bereiche zu belüften. Sie ist durch ein Ventil von der restlichen Anlage getrennt und kann innerhalb einer Pumpzeit von $30 - 45$ min durch eine Turbomolekularpumpe und angeschlossener Scrollpumpe für den Transfer vorbereitet werden. Zudem verfügt die Schleuse über ein Karussell mit Spitzen- bzw. Proben-Parkplätzen sowie einer Vorrichtung für die Widerstandsheizung von Spitzen. So können frisch in das UHV eingeführte Spitzen mit Hilfe einer Transferhalterung in dieser Vorrichtung geheizt werden. Dieser Vorgang entfernt das Wasser und die Oxidschicht, die möglicherweise an der Spitze haften, sodass maximale Leitfähigkeit und Stabilität ermöglicht wird. Für den Transfer der Spitzen, Proben und Werkzeuge wird ein handgeführter Greifarm benutzt.

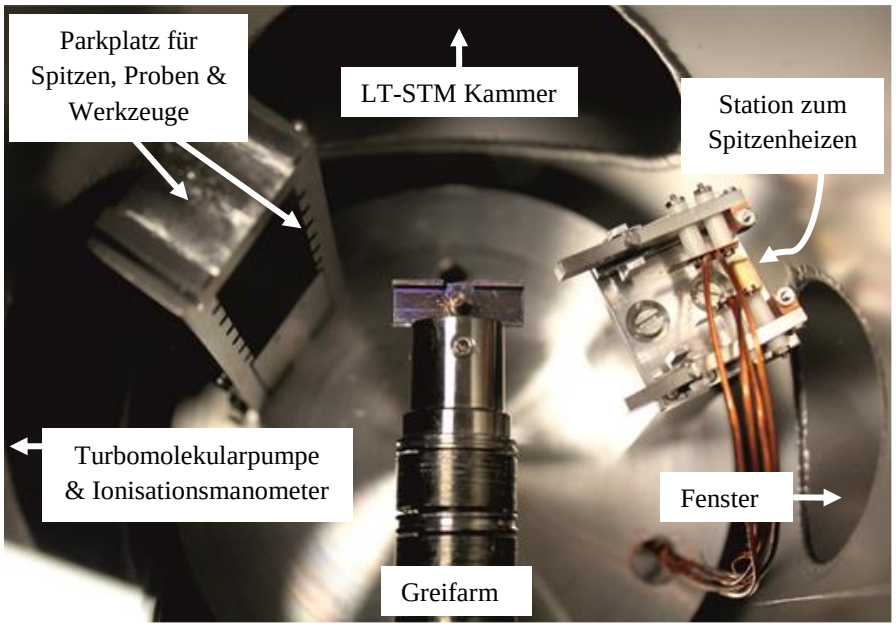


Abbildung 3.2: Blick in die Schleuse. Die Schleuse ermöglicht den Transfer von Spitzen, Proben und Werkzeugen in die Messapparatur, ohne die gesamte Anlage zu belüften. Zudem ist sie mit einem Parkplatz für Werkzeuge, Spitzen und Proben sowie einer Heizvorrichtung für Spitzen ausgestattet. Der Transfer der Werkzeuge, Spitzen und Proben geschieht hier über einen Greifarm.

3.1.2 ESCA

Die kommerziell erworbene ESCA-Lab MKII ist mit oberflächensensitiven Elektronenspektroskopie-Analysemethoden zur chemischen Charakterisierung von Proben ausgestattet. Sie wurde mit der Zeit den spezifischen Anforderungen des STMs baulich angepasst. Momentan besteht die ESCA aus einer Analysekammer und einer Präparationskammer, die im Folgenden beschrieben werden.

Präparationskammer

Die Präparationskammer dient zur Probenvorbereitung für die Untersuchungen mit dem STM. Dabei bietet sie verschiedene Möglichkeiten die Proben zu reinigen. Edelmetallkristalle, wie z. B. Gold, werden durch Ionenbeschuss (sog. Sputtern) und anschließendes Heizen gereinigt, während bspw. Siliziumproben durch Direktstromheizen präpariert werden. Für die Präparation werden die Proben auf einen Präzisionsmanipulator (siehe Abbildung 3.3) in der Präparationskammer gesetzt. Dieser dient zudem zum Transfer zwischen Präparations- und Analysekammer.

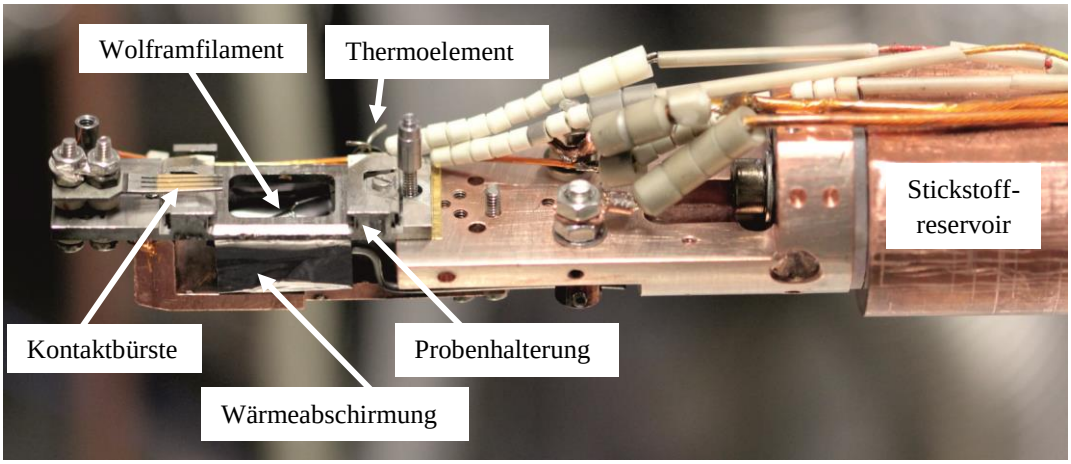


Abbildung 3.3: Kopf des Präzisionsmanipulators in der Präparationskammer. Auf dem Manipulator können die Proben durch ein Wolframfilament unter der Probe geheizt werden. Eine Kontaktbürste dient zum Direktstromheizen. Die Gegenkühlung am Manipulator verhindert eine übermäßige Desorption von Adsorbaten während des Heizvorgangs.

Der Manipulator lässt sich mechanisch in Längsrichtung verfahren und um die Längsachse drehen. Mit Hilfe einer Ionenkanone (Sputtergun) können unerwünschte Adsorbate auf Metalloberflächen beseitigt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde Argon (Ar) als Sputtergas verwendet. Die Argon-Atome werden innerhalb der Sputtergun durch Stoßionisation mit Elektronen, die von einem Filament emittiert und anschließend durch eine hohe Spannung beschleunigt werden, ionisiert. Anschließend werden die Ar^+-Ionen durch eine Hochspannung im kV-Bereich in Richtung der Probe beschleunigt. Zudem befindet sich an dem Manipulatorkopf ein 50 W-Wolframfilament. Dieses ist direkt unter der Probe positioniert und dient zum Heizen der Proben nach dem Sputtervorgang (auch Ausheilen genannt). Während des Heizens werden Temperaturen von etwa 600 °C – 700 °C

erreicht. Daher sorgt eine Gegenkühlung mit flüssigem Stickstoff am Manipulator dafür, dass wärmeempfindliche Bauteile am Manipulator beim Heizvorgang geschont werden und Adsorbate an dem gekühlten Teil des Manipulators haften bleiben. Eine Kontaktbürste am Manipulator ermöglicht das Direktstromheizen (sog. Flashen) von bspw. Halbleiterproben in der Präparationskammer. Dabei wird der Strom direkt durch die Probe geschickt. So können höhere Temperaturen beim Heizen der Probe erreicht werden als mit Hilfe eines Heizfilaments.
Zudem besteht in der Präparationskammer die Möglichkeit, dünne metallische Filme, organische Moleküle oder Isolatorschichten auf die Probenoberfläche aufzudampfen. Dazu befinden sich in der Präparationskammer ein kommerzieller Molekülofen mit vier Tiegeln, ein Eigenbau-Molekülofen mit drei Tiegeln sowie ein Bismut-Verdampfer. Zur Neubefüllung der Molekülöfen können diese mit Hilfe von Ventilen von der restlichen Anlage getrennt, belüftet und anschließend über einen Bypass wieder abgepumpt und separat ausgeheizt werden. Zudem ermöglichen mobile Öfen, die in der Arbeitsgruppe konstruiert und gebaut wurden, das direkte Aufdampfen von Molekülen und Metallfilmen in das eingekühlte STM hinein. Die Überwachung der Verdampfungsraten geschieht mittels eines Quadrupolmassenspektrometers QMH 410 (QMS[25]) der Firma Balzers. Dabei werden die Atome bzw. Moleküle in der Kammer durch Elektronenstoß ionisiert. Die QMS-Signale sind Ionenstromsignale, die einer bestimmten Atommasse entsprechen. Das Massenspektrometer kann Massen bis 2048 u detektieren. Ferner kann das QMS Auskunft darüber geben, ob organische Moleküle, die von den Verdampfern kommen, fragmentiert sind oder nicht. Außerdem kann es für die Restgasanalyse und Lecksuche verwendet werden.

Analysekammer

In der Analysekammer (siehe Abbildung 3.4) besteht die Möglichkeit mit einer Elektronenspektroskopie-Einheit Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS[26]) oder Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS[27]) durchzuführen. Dabei gibt die XPS-Methode Informationen über die Rumpfzustände, während die UPS-Methode die Untersuchung der Valenzbänder erlaubt [67]. In der vorliegenden Arbeit wurden diese Methoden nicht verwendet.
Des Weiteren kann in der Analysekammer die periodische Struktur der Probenoberflächen im reziproken Raum mit Hilfe der Beugung niederenergetischer Elektronen an Oberflächen (LEED) bestimmt werden. Dazu wird die Probenoberfläche mit einem Elektronenstrahl bestrahlt, sodass die Elektronen an der Probenoberfläche gebeugt werden und ein Beugungsbild auf einem Fluoreszenzschirm erzeugen. Das entstandene Beugungsbild entspricht dem reziproken Gitter der Probe. Das LEED wurde im Rahmen dieser Arbeit zur Vorkontrolle der Probenqualität verwendet.

[25] engl. Quadrupole Mass Spectrometer
[26] engl. X-Ray Photoelectron Spectroscopy
[27] engl. Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy

Für die Untersuchungen mit den aufgezählten Techniken liegt die Probe auf einem weiteren Präzisionsmanipulator in der Analysekammer. Dieser lässt sich in alle drei Raumrichtungen verfahren und ist um 360° um die Längsachse drehbar. Ein Wolframfilament am Manipulatorkopf unter der Probe ermöglicht auch hier das Heizen der Probe.

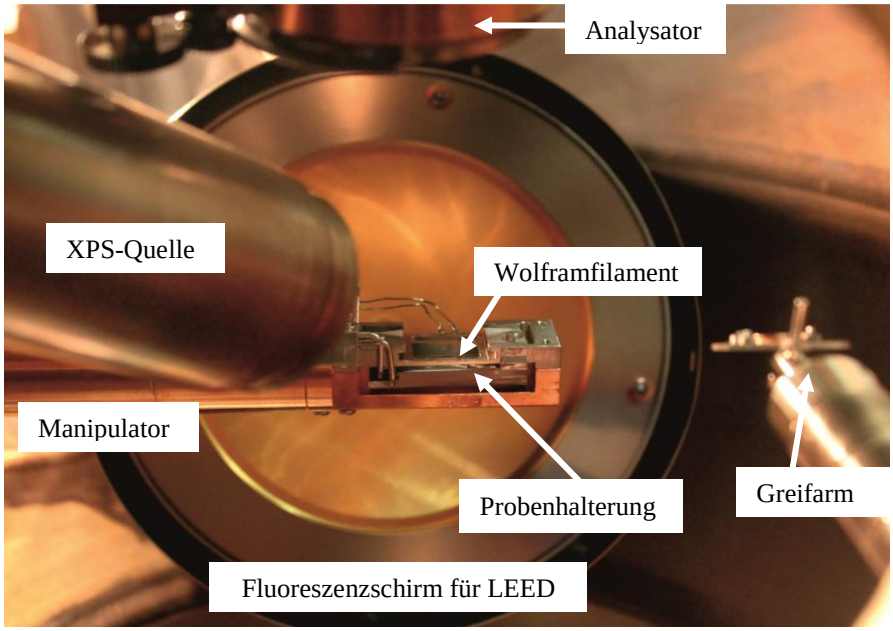


Abbildung 3.4: Die Analysekammer. Auch in der Analysekammer befindet sich am Manipulatorkopf ein Wolframfilament, das zum Heizen der Proben dient. Ferner verfügt die Analysekammer über eine XPS/UPS-Quelle und LEED. Die UPS-Quelle ist im Foto nicht zu sehen, da sie sich hinter der XPS-Quelle befindet.

3.1.3 Tief-Temperatur STM-Kammer (LT-STM)

In der LT-STM-Kammer (siehe Abbildung 3.5) befindet sich neben der STM-Scaneinheit ein Karussell zur Aufbewahrung von Spitzen, Proben, mobilen Molekülöfen oder anderen Werkzeugen. So können z. B. Spitzen oder Proben während des Experiments schnell ausgetauscht werden. Eine Kohlenstoffmonoxid-Leitung, die direkt auf die Probe zeigt, bietet die Möglichkeit während des Experimentiervorgangs Kohlenmonoxid (CO) in die Kammer einzulassen, um bspw. die Spitzeneigenschaften zu beeinflussen. Hierzu wird eine gezielte Dosierung von CO auf die Probenoberfläche gebracht und anschließend wird ein CO-Molekül, z. B. durch Anlegen von Spannungspulsen, von der Probenoberfläche mit der Spitze aufgepickt [68]. Es wurde bereits gezeigt, dass STM-Spitzen mit einem CO-Molekül die Auflösung stark beeinflussen und sogar eine intramolekulare Auflösung erreichen können [69]. Dabei spielt die Probentemperatur eine wichtige Rolle. Tiefe Temperaturen eignen sich für Experimente mit CO besser, da der Haftkoeffizient für CO bei tiefer Temperatur größer ist als bei Raumtemperatur. In der Arbeitsgruppe Möller wurden auf diese Weise kürzlich lokale Umschaltprozesse von Phasenübergängen auf Cu (111) untersucht [70].

Die Probentemperatur ist, wie bereits in dem vorherigen Abschnitt erwähnt, ein wichtiger Parameter. Viele organische Moleküle neigen bei Raumtemperatur aufgrund intermolekularer Wechselwirkungen dazu, molekulare Inseln zu bilden. Die Inselbildung erlaubt jedoch nicht die Untersuchung der Eigenschaften eines einzelnen Moleküls. Tiefe Temperaturen hingegen ermöglichen einzeln adsorbierte Moleküle auf der Oberfläche, bei denen die Oberflächendiffusion weitestgehend unterdrückt ist. Die in der Arbeitsgruppe Möller konstruierten mobilen Molekülöfen erlauben das direkte Aufdampfen von organischen Molekülen und Metallfilmen auf die kalte Probe im STM [71]. So ist eine anschließende Analyse der Probe möglich, ohne diese höheren Temperaturen auszusetzen. Der mobile Molekülofen besteht aus einem L-förmigen Glastiegel, der in ein Filament eingewickelt und auf einem Omicron-Probenhalter montiert ist. Eine positionierbare Halterung in der STM-Kammer mit elektrischen Anschlüssen sorgt dafür, dass ein Strom durch das Filament fließt. Der Aufdampfwinkel ist mit Hilfe des Greifarms einstellbar.

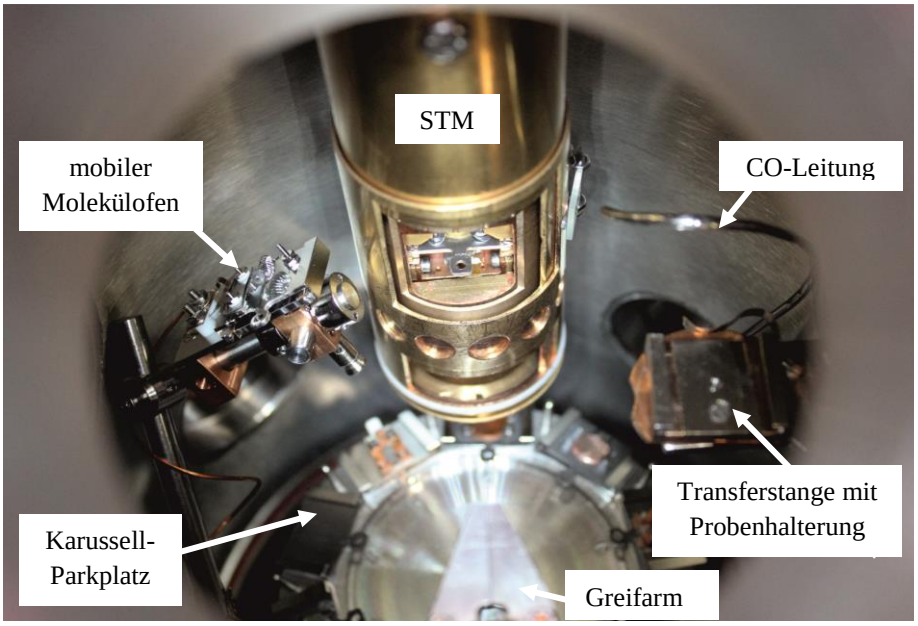


Abbildung 3.5: Die STM-Kammer. Ein Karussell dient als Parkmöglichkeit für Spitzen, Proben etc.. Links im Bild ist die positionierbare Halterung für den mobilen Molekülofen. Die CO-Leitung zeigt auf das STM mit geöffneten Schilden. Die Transferstange dient zum Transfer der Proben etc. in die Schleuse oder in die Präparationskammer. Die Sammellinse für STM-LE Experimente befindet sich hinter dem STM und ist in der Abbildung daher nicht zu sehen.

Eigenbau STM

Das Eigenbau LT-STM (siehe Abbildung 3.6) wurde im Zuge der Dissertation von Maren Cottin [42] und meiner Masterarbeit [72] in der Arbeitsgruppe Möller von uns angefertigt. Dabei wurde das ursprüngliche, kompakte STM-Design kontinuierlich weiterentwickelt und an die jeweiligen Anforderungen der gewünschten Experimente angepasst. Zudem wurden Defizite früherer Versionen verbessert und die experimentellen Leistungen des STMs optimiert.
Um eine maximale Wärmeleitung für eine effiziente Kühlung und ein thermisches Gleichgewicht während der Messungen sicherzustellen, wurde die Basis der STM-Scaneinheit aus einem einzigen Stück Kupfer gefräst und das Design sehr kompakt gehalten (21 mm × 24 mm × 16 mm). In der STM-Scaneinheit befinden sich die Piezo-Einheit mit dem Spitzenträgerhalter sowie zwei Schlitze für Proben unterschiedlicher Höhe. Innerhalb dieser Schlitze liegt der Probenhalter auf einer Dreipunktlage aus drei Edelstahlkugeln. Für einen gefederten Halt sorgen hier Kupfer-Beryllium-Federn, die von oben auf den Probenhalter drücken. Auf diese Weise kann ein Wackeln der Proben und somit das Rauschen des Tunnelstroms minimiert werden. Die Wärmeaufnahme durch Wärmestrahlung wird durch die Goldbeschichtung der STM-Scaneinheit reduziert.

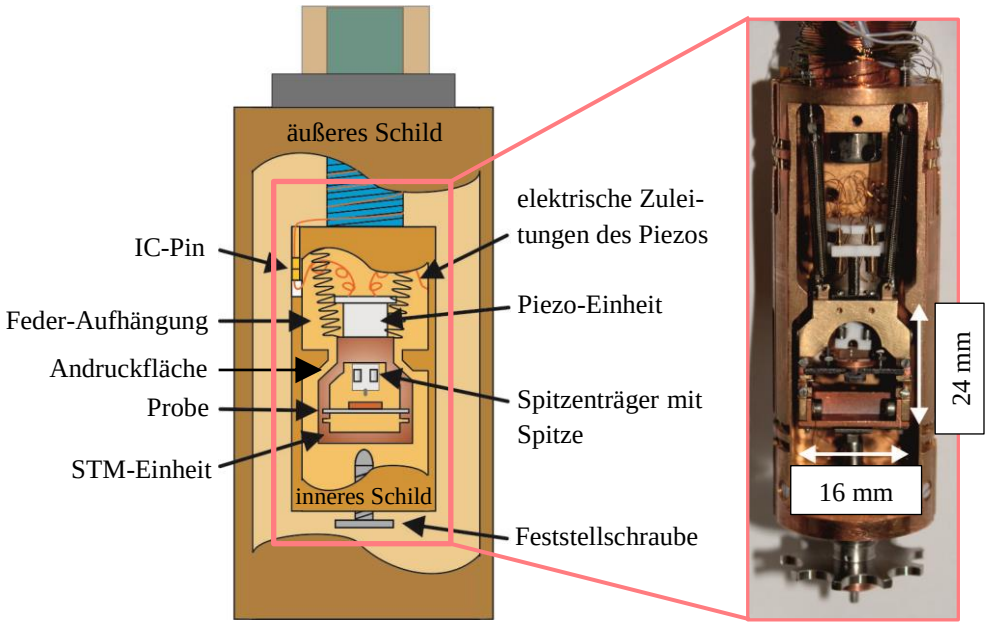


Abbildung 3.6: Das Eigenbau LT-STM. Links: Schematische Darstellung der wichtigsten Teile des STMs (Zeichnung überarbeitet aus **[73]**). Rechts: Foto des STMs ohne das Schildsystem.

Die Verdrahtung des STMs erfolgt in verschiedenen Abschnitten. Die Drähte sind dabei mit IC-Steckverbindern verbunden. Im Falle einer Reparatur, können die Kabel abschnittsweise analysiert werden, sodass Massenkontakte oder Kabelbrüche leicht lokalisiert und die einzelnen Kabel an den Übergabestellen schnell ausgetauscht werden können.

Ein Schildsystem aus zwei statischen und zwei beweglichen Strahlungsschilden sorgt für die Abschirmung gegen Wärmestrahlung, um die Tieftemperaturanforderungen zu erfüllen. Die Schilde sind aus dem gut wärmeleitenden Material Kupfer angefertigt, um eine schnelle Kühlung des STMs durch den thermischen Kontakt mit dem Kryostaten zu gewährleisten. Die statischen Schilde haben vorne und hinten Öffnungen, die einen einfachen Austausch von Spitzen und Proben von der Vorderseite und einen ungehinderten Blick auf den Tunnelkontakt von der Rückseite des STMs ermöglichen. Die beweglichen Schilde können diese Öffnungen schließen. Im geschlossenen Zustand der Schilde befindet sich auf der Rückseite des STMs eine kleine Öffnung für die Detektion der emittierten Photonen. Zur Minimierung der Wärmeaufnahme durch diese Öffnung befindet sich an dem äußeren beweglichen Schild ein ITO[28]-beschichtetes Glasfenster. Das Material ITO blockiert dabei die Wärmestrahlung im infraroten Bereich, lässt aber sichtbares Licht durch. Damit die beweglichen Schilde nicht verkanten, sind sie auf einem Teflon-Ring gelagert. Der Wärmeeintrag von unten wird durch eine Kupfer-Scheibe an der Unterseite des äußeren Schildes verhindert. Zum Einkühlen wird die STM-Scaneinheit mit Hilfe einer Feststellschraube gegen den inneren Strahlungsschild gedrückt, der direkt mit dem Kryostaten verbunden ist.
Die Schwingungsentkopplung der STM-Scaneinheit geschieht zum einen durch die Aufhängung des STMs an vier Federn. Zum anderen sind Cobalt-Samarium-Magnete in die Seitenwände der STM-Scaneinheit eingebettet. Diese sorgen für eine Wirbelstromdämpfung im (tief-)gekühlten Zustand, wenn die STM-Scaneinheit innerhalb der Kupferabschirmung schwingt. Äußere mechanische Schwingungen, wie z. B. Vibrationen des Gebäudes, werden durch pneumatische Füße, auf denen die STM-Kammer gelagert ist, gedämpft.

STM-Scaneinheit

Die STM-Scaneinheit (siehe Abbildung 3.7a) besteht aus der Piezoeinheit (Abbildung 3.7b), die auf die Basiseinheit aus Kupfer montiert ist. Dabei ist die Piezoeinheit aus zwei piezoelektrischen Kristallen vom Typ PTYY-0535 und PTYY-0536 der Firma Physik Instrumente (PI) zusammengesetzt. Das vierfach segmentierte innere Piezoröhrchen ermöglicht die Positionierung und das Scannen der Spitze in x- und y-Richtung (laterale Richtung) sowie die z-Bewegung während des Scannens. Das äußere Piezoröhrchen ist nicht segmentiert und ist ausschließlich für die Bewegungen in z-Richtung beim automatischen Annähern der Spitze an die Probe sowie zur Nachjustierung der Ruheposition des inneren Piezos zuständig. Bei Bedarf ist jedoch ein Rollentausch der Piezos in der z-Bewegung über die Elektronik möglich. Beide Piezos bilden mit Hilfe eines Macor[29]-Bauteils ein verschachteltes System (siehe Abbildung 3.7).

[28] Indiumzinnoxid
[29] Macor ist eine Glaskeramik und besitzt eine hohe Temperaturstabilität. Zudem ist das Material elektrisch isolierend und weist eine geringe thermische Leitfähigkeit auf [141].

Der Spitzenträgerhalter ist am inneren Piezo befestigt. Dieser besteht aus einem dünnen Macor-Bauteil und bietet eine Dreipunktlagerung aus drei Edelstahlkugeln (1mm ∅) für den Spitzenträger. Hinter den Edelstahlkugeln sind Magnete montiert, die den Spitzenträger durch die Magnetkraft halten. Dabei ist die Magnetkraft groß genug, um den Spitzenträger zu halten, erlaubt aber dennoch durch den Stick-Slip-Mechanismus beim Annähern eine gerichtete Bewegung zur Probe hin. Das Tunnelstromsignal wird über die unteren zwei Edelstahlkugeln, die über Leitsilber miteinander elektrisch verbunden sind, abgegriffen.

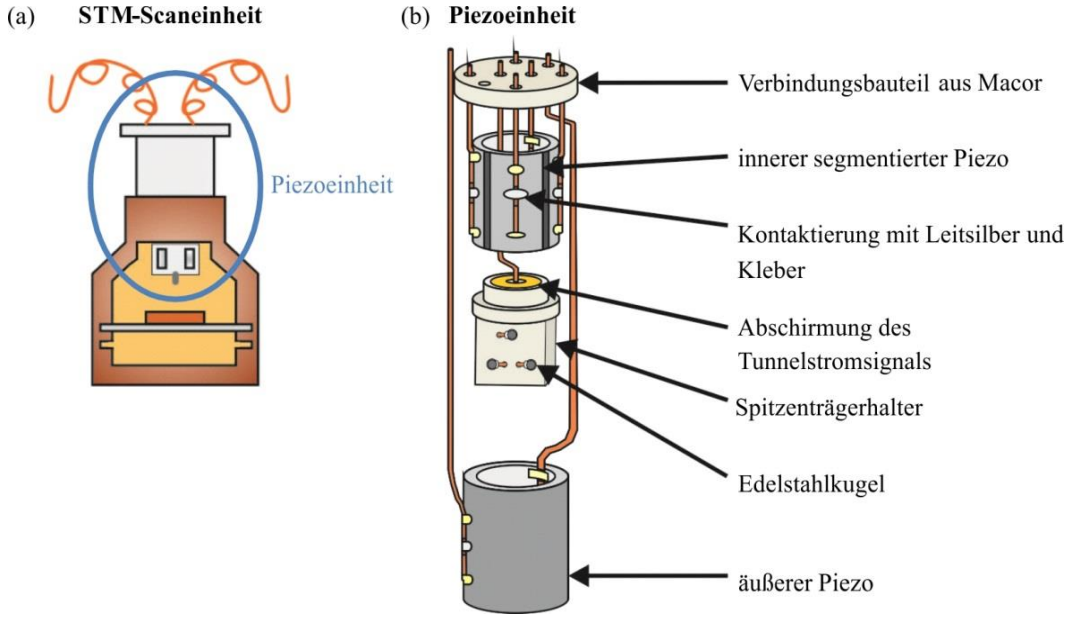


Abbildung 3.7: STM-Scaneinheit und Aufbau der Piezoeinheit. (a) Die Scaneinheit besteht aus der Basis, gefräst aus einem Kupferblock, und der Piezoeinheit. Für die Platzierung der Proben sind zwei Schlitze in der Basis vorgesehen. (b) Die Piezoeinheit ist ein geschachteltes System aus zwei Piezoröhrchen und verfügt über eine Spitzenträgerhalterung. Für die elektrische Kontaktierung werden $\mathbf{0,1\ mm}$ dünne Kupferdrähte mit Leitsilber und Kleber an die Piezoelemente angebracht. Zur Abschirmung des Tunnelstromsignals von störenden elektrischen Feldern dient eine Goldfolie (Zeichnungen überarbeitet aus **[73]**).

Der Austausch der STM-Spitzen kann mit Hilfe der magnetisierten Spitzenträgerhalterung innerhalb von wenigen Minuten durchgeführt werden. Der schnelle und einfache Austausch ist vor allem bei Tieftemperatur-Messungen vorteilhaft, da der Temperaturanstieg des STMs minimal gehalten wird.

Spitzenträger

Die Tunnelspitzen befinden sich auf speziellen Trägern. Der sogenannte Spitzenträger besteht aus einem Grundkörper aus Macor (elektrisch isolierend), auf den zwei Plättchen aus Edelstahl sowie eine Führung aus zwei Edelstahlstäbchen geklebt sind (siehe Abbildung 3.8). Im STM ist an den Scanpiezo ein Halter (siehe Abbildung 3.8 rechts) für den Spitzenträger montiert, der drei Metallkugeln trägt.

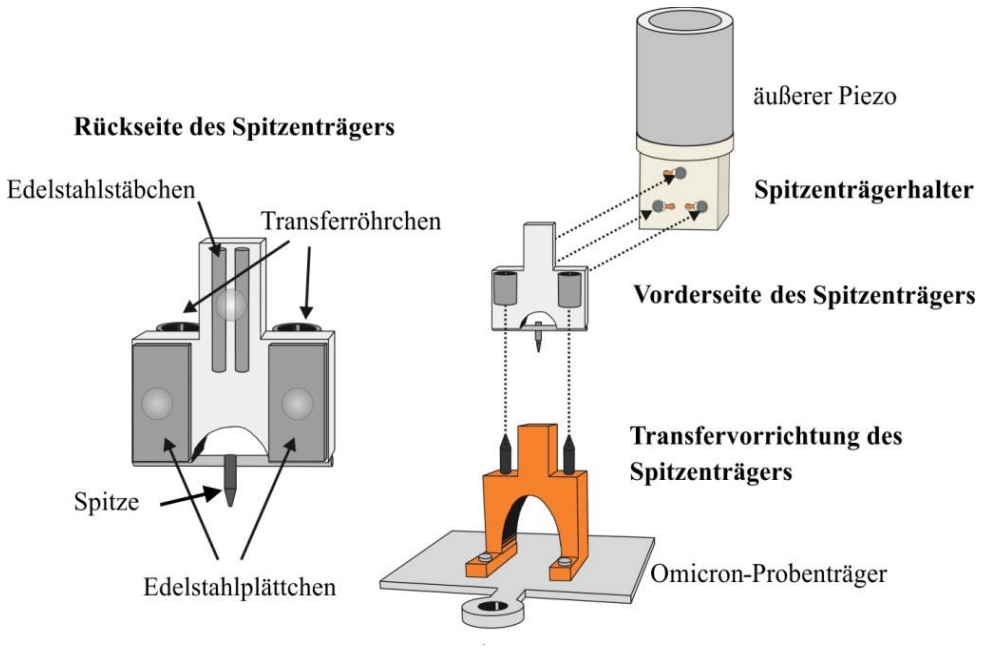


Abbildung 3.8: Der Spitzenträger und die Transfervorrichtung. Links: Rückseite des Spitzenträgers. Zu sehen sind die Edelstahlplättchen und -stäbchen, die mit den Edelstahlkugeln des Spitzenträgerhalters kontaktiert werden. Die Spitze ist an einen Draht am unteren Ende der Edelstahlplättchen angebracht. Rechts: Die Spitzenträger können mit Hilfe einer Transfervorrichtung auf einem Omicron-Probenträger im UHV bewegt werden. Dabei hängt der Spitzenträger mit den Transferröhrchen an der Transfervorrichtung (Zeichnung adaptiert aus **[42]**, **[71]** und **[73]**).

Hinter diesen Metallkugeln befinden sich kleine Magnete. Wird der Spitzenträger auf den Halter im STM platziert, haften die Metallplättchen und die Führungsschiene auf diesen drei Kugeln. Die Führungsschiene auf dem Träger gibt die grobe Bewegungsrichtung (hoch/runter) vor, während die Metallplättchen als Gleitflächen etwas Spiel geben, um den Träger nach links und rechts bewegen zu können (Veränderung der Spitzenposition auf der Probe). Die Metallplättchen sind voneinander getrennte elektrische Kontakte, zwischen denen an der unteren Kante ein Draht durch Punktschweißen befestigt wird. An diesem Draht wird die Spitze angepunktet. Der Vorteil dieser Konstruktion ist, dass der Spitzenträger während der Präparation der Spitze (z. B. beim Ätzvorgang, siehe Kapitel 4.6) nicht zerstört wird und bei Bedarf wieder verwendet werden kann. Zudem kann man die Spitze im UHV reinigen, indem man den Draht und die Spitze durch einen elektrischen Strom zum Glühen bringt (siehe Kapitel 4.6).
Innerhalb der Kammer wird der Spitzenträger auf einer speziellen Transfervorrichtung transferiert (siehe Abbildung 3.8 rechts), sodass man die Spitze sicher und geschützt bewegen kann. Hierfür befinden sich zwei Transferstifte auf der Rückseite der Transfervorrichtung, auf denen der Spitzenträger beim Transport ruht. Zum Einsetzten des Spitzenträgers mit der Spitze in das STM, wird der Spitzenträger samt Transfervorrichtung in das Mikroskop hineingeschoben. Die Transfervorrichtung kann dabei mit Hilfe des Greifarms leicht bewegt werden, bis der Spitzenträger an den magnetisierten Metallkugeln haften bleibt. Durch den Grobantrieb wird der Spitzenträger hochgefahren, sodass die leere Transfervorrichtung aus dem STM entfernt werden kann.

Automatisches Annähern

Die Spitze wird beim Annähern und Scannen mit dem gesamten Spitzenträger durch den Piezoantrieb bewegt, während die Probe ortsfest in der Scaneinheit liegt. Das Annähern der Spitze geschieht automatisch über das Zusammenspiel beider Piezos, wie in Abbildung 3.9 dargestellt.

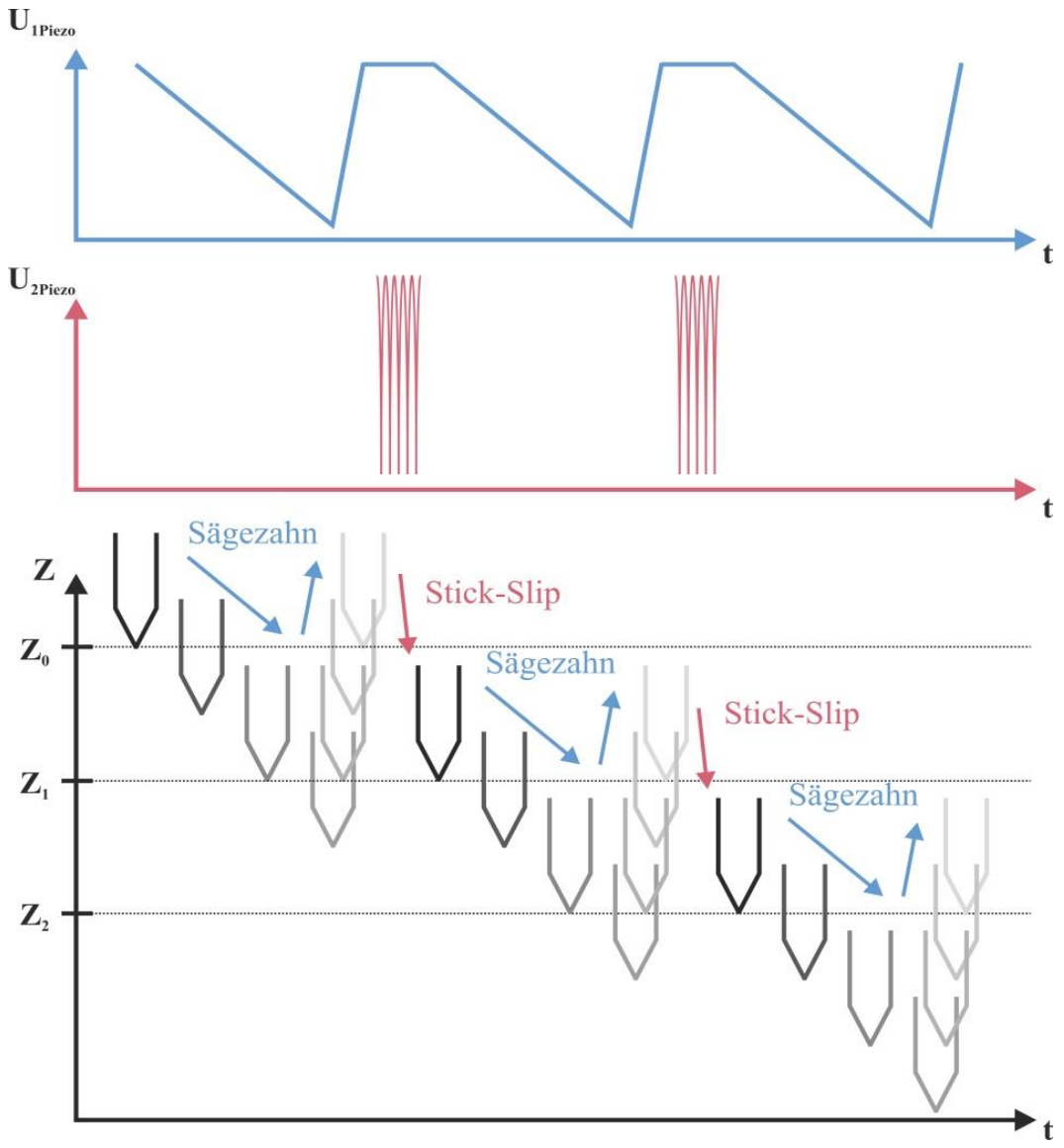


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung des automatisierten Stick-Slip-Mechanismus, der verwendet wird, um die Spitze an die Probe zu nähern (adaptiert aus **[42]**).

Im ersten Schritt wird ein Piezo mit einem langsamen sägezahnartigen Spannungssignal $U_{1\mathrm{Piezo}}$versehen. Dadurch wird der Piezo zunächst gedehnt und die Spitze bewegt sich mit konstanter Geschwindigkeit auf die Probe zu. Wird bis zum Erreichen der maximalen Ausdehnung des Piezokristalls kein Tunnelstrom gemessen, so zieht sich dieser in seine Ausgangslänge zurück. Während der erste Piezo nun auf konstanter Länge gehalten wird, wird eine Zykloide als Spannungsfunktion $U_{2\mathrm{Piezo}}$ an den zweiten Piezo angelegt. Zunächst haftet der Spitzenträger aufgrund

der Magnetkraft auf dem Spitzenträgerhalter. Wenn die Zykloide jedoch ansteigt und rapide abfällt, also wenn die Bewegung umgekehrt wird, ist die Beschleunigung des Spitzenträgerhalters so groß, dass sie die Haftreibung überwindet. Aufgrund der Massenträgheit bewegt sich dann der Spitzenträger auf die Probe zu, während der Piezo kontrahiert wird. Diesen Prozess nennt man Stick-Slip-Mechanismus. Hierbei ist es wichtig, dass die Endposition des zweiten Piezos, der für die Stick-Slip-Bewegung verantwortlich ist, die maximale Ausdehnung des ersten Piezos nicht überschreitet. Anschließend erfolgt wieder die Bewegung des ersten Piezos mit dem Sägezahn-Signal. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis ein Tunnelstrom gemessen wird.

Kühlsystem

Im Rahmen dieser Arbeit sind die Messergebnisse sowohl bei Raumtemperatur, als auch bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff ($T \sim 80$ K) sowie flüssigem Helium ($T \sim 4$ K) entstanden. Die Kühlung der STM-Scaneinheit geschieht über eine Anordnung aus Kühlmittelbehälter (Stickstoff- oder Heliumkanne), Heber und Kryostat (ACS Helitran LT-3B). Wie in Abbildung 3.10 dargestellt, wird die Kryoflüssigkeit durch einen Überdruck in dem Kühlmittelbeälter über die Hauptkapillare im Heber zum Reservoir des Kryostaten befördert (blaue durchgezogene Pfeile). Der Überdruck in der Kanne kann dabei intern durch den Dampfdruck des Kühlmittels (bei Stickstoff) oder extern (bei Helium) aufgebaut werden. Die STM-Scaneinheit befindet sich in der Nähe des Reservoirs und wird zusammen mit der Verkabelung und dem Schildsystem gekühlt, sodass Spitze und Probe nach dem Kühlvorgang annähernd dieselbe Temperatur bzw. Temperaturschwankungen haben. In dem Reservoir des Kryostaten wird das flüssige Kühlmittel aufgeheizt. Es wird dadurch gasförmig. Das gasförmige Kühlmittel wird dann zur Durchflussregelung geleitet (blaue, gestrichelte Pfeile). Für eine effiziente Kühlung ist die Hauptkapillare von einer weiteren Kapillare umschlossen. Diese läuft vom Kühlbehälter, wo das flüssige Kühlmittel in die Kapillare gepresst wird, bis hin zum Reservoir (rote, durchgezogene Pfeile), wo die erste Kapillare mündet. Hier wird es gasförmig. Anschließend, wird es wieder durch den Heber zurück, über die Durchflussregelung, in die Rückführungsleitung geleitet (rote, gestrichelte Pfeile).
Die Durchflussregelung dient zur Überwachung und Regelung des Flusses durch beide Kapillare. Ein Nadelventil in der Nähe des Reservoirs ermöglicht eine zusätzliche Regelung des Kühlmittelflusses. Diese Art des Kühlvorgangs ermöglicht einen gleichmäßigen und kontinuierlichen laminaren Fluss des Kühlmittels, sodass mechanische Störungen durch den Kryostaten minimiert werden. Eine Gegenheizung am Kryostaten verhindert das Einfrieren des äußeren Teils des Kryostaten und die damit verbundene Gefahr, dass durch thermische Ausdehnung Vakuumlecks entstehen können.

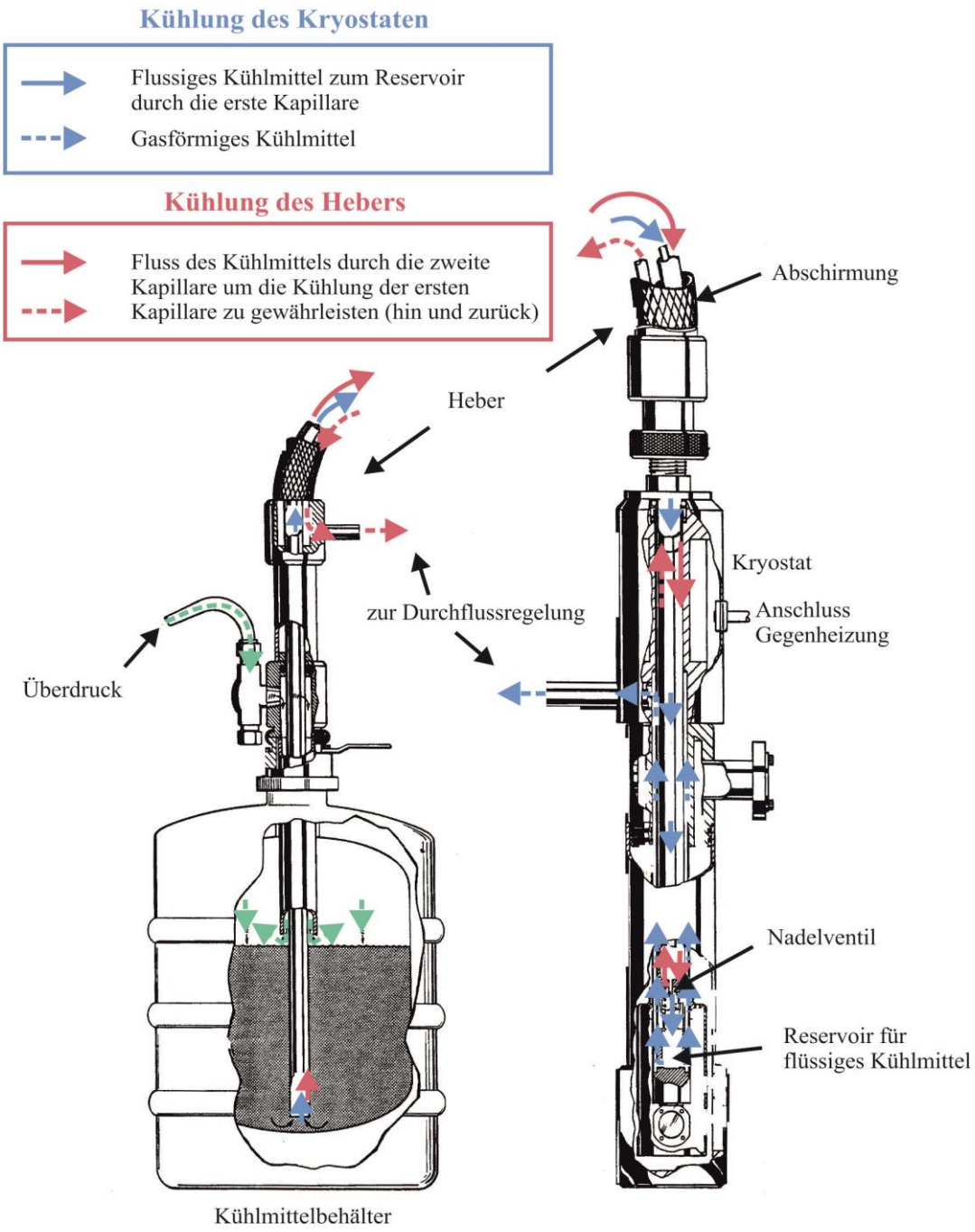


Abbildung 3.10: Das Kühlsystem. Die farbige Beschriftung mit Pfeilen zeigt den Kühlmittelfluss von einem Kühlmittelbehälter zum Kryostaten. Innerhalb des Hebers strömt durch eine Kapillare flüssiges Kühlmittel von dem Kühlmittelbehälter zum Reservoir des Kryostaten. Diese Kapillare wird durch eine zweite Kapillare gekühlt. Mit Hilfe der Durchflussregelung lässt sich der Kühlmittelfluss durch beide Kapillaren einstellen (nach **[73]** und **[74]**).

3.1.4 Lichtemissions-Einheit (LE-Einheit)

Der Fokus dieser Arbeit liegt zum größten Teil auf der Detektion der Photonen aus der Tunnelbarriere. Dazu wurde die mit dem STM gekoppelte Lichtemissions-Einheit benutzt, die aus der in-situ Lichtsammlung und der ex-situ Lichtdetektion besteht:

in-situ Lichtsammlung

Für die in-situ Lichtsammlung (siehe Abbildung 3.11) wird eine plankonvexe Sammellinse mit einem Durchmesser von 27,1 mm und einer Brennweite von 38 mm verwendet. Die Sammellinse wird in einem Edelstahlrohr gehalten. Mittels zweier Mikrometerschrauben lässt sich die Sammellinse innerhalb des Vakuums in x- und y-Richtung einstellen. Um eine hohe Photonenausbeute zu erzielen, sollte der Fokus der Sammellinse, der über ein Feingewinde eingestellt wird, auf dem Tunnelkontakt zwischen Spitze und Probe liegen. Nach jedem Proben- bzw. Spitzenwechsel wird die Linse spezifisch auf den Tunnelkontakt neu fokussiert, da verschiedene Proben unterschiedliche Höhen aufweisen und die Position der Spitze bei jedem Wechsel leicht variiert. Der Fokus kann entweder mit Hilfe einer live Webcam-Übertragung oder durch die Optimierung der Zählrate der Avalanche-Photodiode (APD) eingestellt werden.

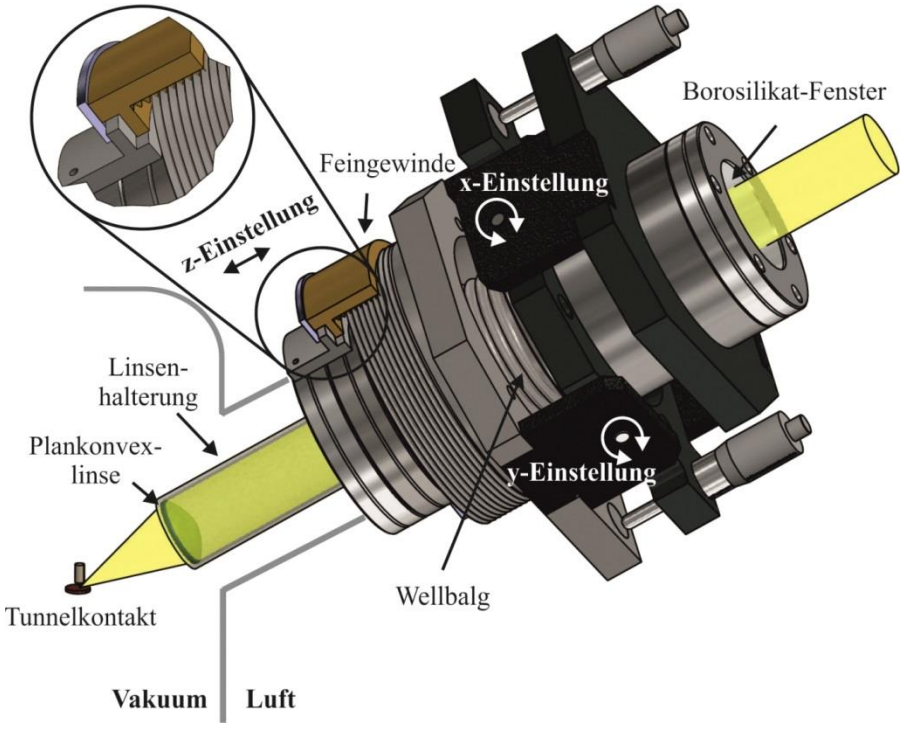


Abbildung 3.11: In-situ-Lichtsammlung. Das Licht wird in-situ mit einer Plankonvexlinse im Vakuum gesammelt und erzeugt einen parallelen Lichtstrahl. Der parallele Strahl verlässt das Vakuum durch ein Borosilikat-Flanschfenster. Die Einstellung der Linsenposition geschieht über zwei Mikrometerschrauben (x- und y-Richtung) und über ein Feingewinde (z-Richtung). Diese Zeichnung wurde von Tobias Roos gezeichnet und von Maren Cottin überarbeitet **[42]**.

Das gesammelte Licht wird dann durch einen Flansch mit Borosilikat[30]-Fenster als paralleler Lichtstrahl aus der Vakuumkammer zur ex-situ Lichtdetektion weitergeleitet. Ein schwarzer Gummibalg über dem Flansch ist mit der Öffnung der „Blackbox“ verbunden, um die Messung vor Umgebungslicht zu schützen.

ex-situ Lichtdetektion

Die ex-situ Lichtdetektion (siehe Abbildung 3.12) bietet die Möglichkeit auf einem optischen Tisch das emittierte Licht wahlweise auf eine Webcam, eine APD oder einen Spektrometer mit einer LN[31]-gekühlten CCD-Kamera zu richten. Aufgrund der Konstruktion der bestehenden LT-STM-Vakuumkammer und der Position der vorhandenen Flansche wird der optische Tisch diesen angepasst und ist im Winkel von 20º von der Horizontalebene geneigt. Folglich schließt auch die Linse diesen Winkel mit der Probenebene ein. Auf einem optischen Tisch sind zwei Spiegel montiert, um den Lichtstrahl auf den gewünschten Detektor zu lenken. Beide Spiegel können entfernt und wieder reproduzierbar eingesetzt werden. Eine zusätzliche Sammellinse vor jedem Gerät fokussiert den Lichtstrahl gebündelt auf das entsprechende Gerät.

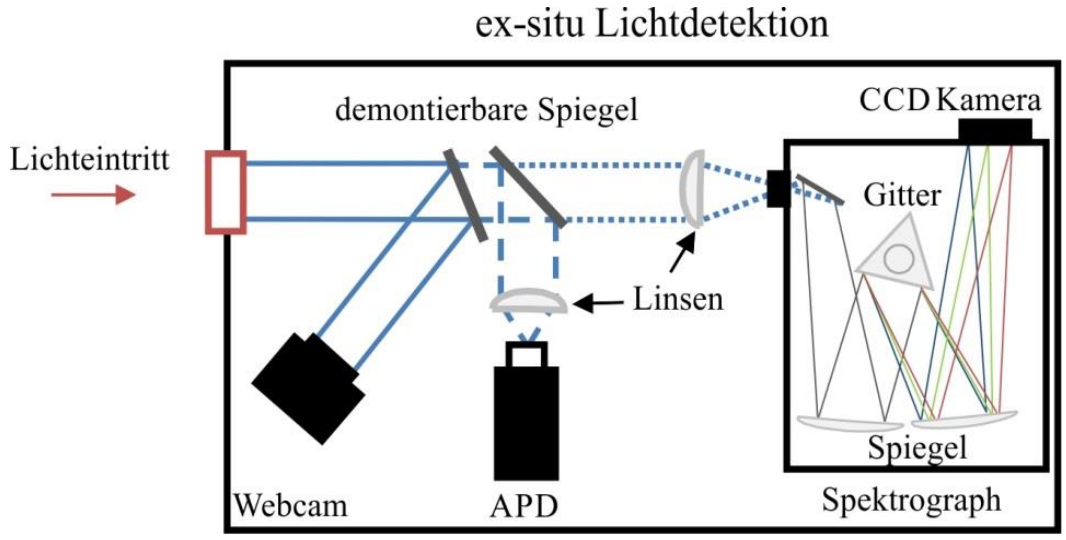


Abbildung 3.12: Ex-situ Lichtdetektion. Die schematische Darstellung des optischen Tisches zeigt die einzelnen Lichtdetektionsmöglichkeiten. Die verschiedenen Lichtwege sind dargestellt durch durchgezogene blaue Linien zur Webcam, durch gestrichelte blaue Linien zur APD und durch gepunktete blaue Linien zum Spektrometer. Demontierbare Spiegel können das Licht optional auf einen dieser Wege richten. Der innere Aufbau des Spektrometers zeigt den Lichtstrahl, der durch Spiegel auf eines von drei Gittern auf einer drehbaren Bühne gerichtet ist und anschließend auf die CCD-Kamera fokussiert wird.

Der optische Weg ist zu allen Detektoren gleich lang, sodass eine geringe Fehlausrichtung der Optik leichter zu identifizieren und zu korrigieren ist. Beim Einstellen des Fokus der in-situ Linse und der Justierung des gesamten optischen Tisches

[30] Das Material des Fensters lässt Photonen im sichtbaren und im nahen Infrarotbereich durch.
[31] engl. Liquid Nitrogen (flüssiger Stickstoff)

nach dem Ausheizen wird die Webcam verwendet. Auch die Kontrolle der groben Annäherung der Spitze an die Probe geschieht mit Hilfe der Webcam. Dazu wird das Bild des Tunnelkontakts mit Hilfe eines umklappbaren Spiegels auf die Webcam gerichtet. Für die Aufnahme der gesamten Photonenausbeute wird durch Entfernen des ersten Spiegels und durch den Einsatz eines anderen Spiegels der Lichtstrahl auf die APD, des Modells Perkin Elmer SPCM-AQR-14, gelenkt. Die APD hat eine Photonensensitivität im Wellenlängenbereich zwischen 400 nm und 1060 nm (Photonenenergien von 3,1 eV bis 1,17 eV) und eine Dunkelzählrate von ca. 100 counts/s. Die Photonen-Detektionseffizienz der APD beträgt bei 400 nm etwa 5 %, bei 650 nm etwa 65 %, bei 830 nm etwa 45 % und bei 1060 nm etwa 2 %. Die Integrationszeit während der STM-Bildaufnahme betrug in der Regel $2 - 5$ ms/Pixel und während der STM-Spektroskopie etwa $10 - 30$ ms [75].
Für die Messung der energieaufgelösten Photonenintensität werden alle Spiegel entfernt. Vor dem Eintrittsspalt des Spektrometers Acton SP 2300 von Princeton Instruments befindet sich eine Linse, sodass der Lichtstrahl direkt auf den Spektrometer gelenkt wird [76]. Der Spektrometer ist für verschiedene Auflösungen mit drei verschiedenen Gittern (600 l/mm, 300 l/mm und 150 l/mm) ausgestattet. Die Gitter sind auf einer drehbaren Bühne montiert und können durch die Drehung der Bühne gewählt werden. Die CCD-Kamera ist direkt am Spektrometer angebracht und verfügt über 1340 Pixel $\times$ 100 Pixel. Um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern, wird sie mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Für ein akzeptables Signal-Rausch-Verhältnis liegen die Integrationszeiten des Detektors in der Größenordnung von $5 - 10$ min pro Spektrum.
Zudem gestattet der Einsatz von bspw. Polarisationsfiltern am Eingang der Lichtdetektionseinheit die Bestimmung der Polarisation des emittierten Lichts.

3.1.5 Aufbau zeitlich korrelierter Photonenzählung

Für die Erforschung der zeitlich aufgelösten Dynamik mikroskopischer Objekte auf der Oberfläche wurde im Rahmen des SFBs 1242 das ursprüngliche STM den Anforderungen angepasst. Der schematische Aufbau des zeitaufgelösten STM ist in Abbildung 3.13 dargestellt. Der grobe Aufbau der STM-Experimente bleibt gleich. Hinzu kommt ein Pulsgenerator, der das Einkoppeln der Spannungspulse ermöglicht. Dabei wird die ursprüngliche Spannungsversorgung durch eine DC-Grundspannung zusammen mit Spannungspulsen, die durch den Pulsgenerator erzeugt werden, ersetzt. Diese Spannung gelangt über eine Koaxialverkabelung in das STM. Wenn die Spannungen passend gewählt werden, werden nur während des Pulses Photonen in der Tunnelbarriere erzeugt. Diese können dann von der APD detektiert und mit Hilfe der Messkarte zeitlich korreliert aufgenommen werden. Das Sync-Signal bekommt die Messkarte direkt über den Pulsgenerator.

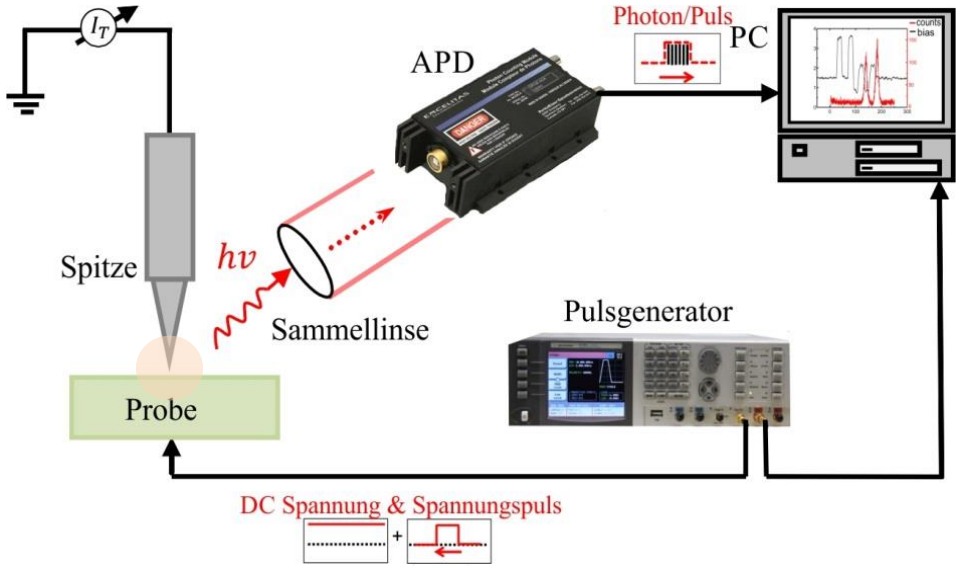


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung der Erweiterung des Experiments für die zeitlich korrelierte Photonenmessung. Die Einkopplung der Spannungspulse in die Tunnelbarriere geschieht mittels eines Pulsgenerators. Anschließend werden die emittierten Photonen mit der APD detektiert und als Histogramm am PC dargestellt (siehe Kapitel 2.4.2).

3.2 Software & Elektronik

3.2.1 Signalverarbeitung, Messdatenerfassung & Datenanalyse

Die Signalverarbeitung des STMs erfolgt über eine Eigenbau-Elektronik der Arbeitsgruppe Möller. Diese Elektronik besteht aus mehreren Modulen und erlaubt somit eine einfache Erweiterung und Anpassung der experimentellen Messmethoden. Die modulare Elektronik ist mit einer MK3-Signal Ranger DSP-Karte der Firma SOFT dB verknüpft. Mit Hilfe der DSP-Karte erfolgt die Kommunikation zwischen Messelektronik und Messsoftware. Die STM-Messdaten werden über die Open-Source-Software Gnome x Scanning Microscopy (GxSM) [77, 78] erfasst. Diese Software ist insbesondere auf die Anwendung bei der Rastersondenmikroskopie ausgelegt. Sie erlaubt die Steuerung der STM-Messung und die Aufnahme von Datensätzen, wie z. B. der reinen Topographie, dI/dV-Spektren oder der detektierten Photonen pro Zeitintervall. Die freie Software Windows Scanning x Microscopy (WSxM) [79] dient der anschließenden Verarbeitung und Auswertung dieser Datensätze. WSxM bietet neben der optischen Aufbereitung mit diversen Filtern auch verschiedene Analysemöglichkeiten durch die Erstellung von Linienprofilen oder einer FFT[32]-Analyse. Die vom Spektrometer detektierten Spektren werden mit Hilfe der WinSpec-Software von Princeton Instrument [80] aufgezeichnet und verarbeitet. Die Datenanalyse der energieaufgelösten Spektren erfolgt mittels der kommerziellen Software OriginPro [81].

3.2.2 Zählung zeitlich korrelierter Photonen

Für die zeitlich korrelierte Zählung einzelner Photonen wird die gepulste Tunnelspannung von einem Pulsgenerator vom Modell Arbitrary Waveform Generator 81180A der Firma Agilent bereitgestellt. Dabei kann die in Abschnitt 2.4.1 beschriebene Pulsform mit diesem Gerät eingestellt werden. Die minimale Pulsbreite beträgt 2 ns während die Anstiegszeit der Pulse laut dem Hersteller bei 1 ns liegt [82]. Der Pulsgenerator erlaubt das Einstellen eines maximalen High Levels (HL) von 2,5 V bei einem Low Level (LL) von 0,5 V. Für die Ausgabe der Pulse hat der Pulsgenerator zwei Kanäle. Dabei hat ein Kanal eine invertierte Polarität. Der Sync-Puls, der den Start der Pulsperiode auslöst, wird über einen weiteren Kanal ausgegeben. Die Versorgung für die Tunnelspannung wird durch den Pulsgenerator ersetzt, indem der Pulsgenerator mit dem STM über ein BNC[33]-Kabel verbunden und mit einem 50 Ω-Widerstand abgeschlossen wird. Der Pulsgenerator verfügt für die Ausgabe des Pulssignals über SMA[34]-Ausgänge. Die Messdatenerfassung geschieht über eine PCI-Messkarte mit der dazugehörigen Software des Modells 9353 100-ps Time Digitizer/MCS, der Firma Ortec [83].

[32] engl. Fast Fourier Transformation.
[33] Bayonet Neill-Concelman
[34] Sub-Miniature version A

4 Untersuchte Systeme

In diesem Kapitel werden die untersuchten Systeme und die dafür verwendete Spitze vorgestellt und charakterisiert. Im Anschluss erfolgt jeweils eine kurze Beschreibung der Präparation.

4.1 Silber - Ag(111)

Das Edelmetall Silber (Ag) ist aufgrund der guten Dehn- und Formbarkeit seit der Antike ein bevorzugtes Material für Schmuck und Münzen [84, 85, 86]. In der Oberflächenphysik ist die Ag(111)-Oberfläche ein beliebtes Substrat [87], z. B. bei der Untersuchung der Selbstorganisation [88] sowie der elektronischen Struktur [89] von auf der Oberfläche adsorbierten organischen Molekülen mit dem STM. Neben diesen Untersuchungen wurde Ag(111) in einer Vielzahl von STM-LE-Experimenten auch als Substrat für organische Moleküle verwendet [42, 90]. Das Übergangsmetall der 11. Gruppe im Periodensystem hat eine kubisch-flächenzentrierte (fcc[35]) Gitterstruktur [91] mit einer Gitterkonstante von $a_{Ag} = 4{,}09$ Å (bei Raumtemperatur) [92]. Daher weist die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Ag(111)-Oberfläche eine hexagonale Struktur auf. In STM-Untersuchungen [93] wurde die Stufenhöhe h von Einzelstufen auf der Ag(111)-Oberfläche zu $h = a_{Ag}/\sqrt{3} = 2{,}36$ Å bestimmt. Der Abstand zum nächsten Nachbarn beträgt $a^*_{Ag} = a_{Ag}/\sqrt{2} = 2{,}89$ Å. Zudem ist mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie der Shockley-Oberflächenzustand[36] mit einer minimalen Energie von etwa 67 meV unterhalb der Fermi-Energie zu beobachten [94, 95, 96].

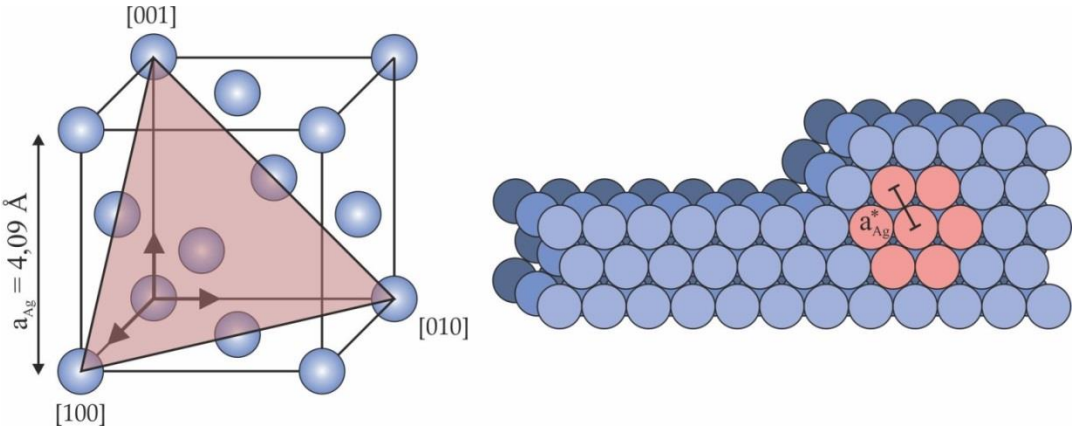


Abbildung 4.1: Links: Reduziertes 3D-Kugelmodell der kubisch-flächenzentrierten Gitterstruktur von Silber. Die (111)-Ebene ist in rot eingezeichnet. Rechts: Darstellung der hexagonalen Struktur nach der ABC-Stapelfolge in der (111)-Ebene.

[35] engl. face centered cubic

[36] Oberflächenzustände sind Zustände nahe der Kristalloberfläche. Dabei fallen die zugehörigen Wellenfunktionen, die durch den Symmetriebruch des 3D-Kristallgitters an der Oberfläche entstehen, in den Kristall, aber auch in das Vakuum exponentiell ab. So entstehen neue Randbedingungen. Es können also Zustände an der Oberfläche energetisch erlaubt sein, die im Volumen verboten sind. Der Shockley-Oberflächenzustand ist eine Art dieser Zustände [142].

Präparation des Ag(111)-Einkristalls

Um eine reine Ag(111)-Oberfläche zu erhalten, wird ein Ag(111)-Kristall durch mehrere Zyklen aus Ar^+-Ionenbeschusses (Ionenätzen) und anschließendem Heizen hergestellt. Das Ionenätzen befreit die Probe zunächst von Adsorbaten. Dazu wird die Probe bei einem Ar^+-Druck von 5×10^{-5} mbar, einer Spannung von 2,6 kV zwischen der geerdeten Probe und der Ionenquelle sowie einem Sputterstrom von etwa 25 µA ca. 45 min lang mit Argon-Ionen beschossen. Um flache Proben mit großen Terrassen von einigen hundert nm zu präparieren, wird die aufgeraute Ag-Probe nach dem Ionenätzen durch Strahlungsheizung mit einem Wolframfilament für mindestens $45 - 60$ min bei 20 W geheizt. Dabei wird der Manipulatorkopf auf der sich die Probe befindet mit flüssigem Stickstoff gegengekühlt, um die Desorption von Schmutz vom sich ebenso erwärmenden Manipulator zu verhindern. Dieser Zyklus wird $2 - 3$ mal wiederholt.

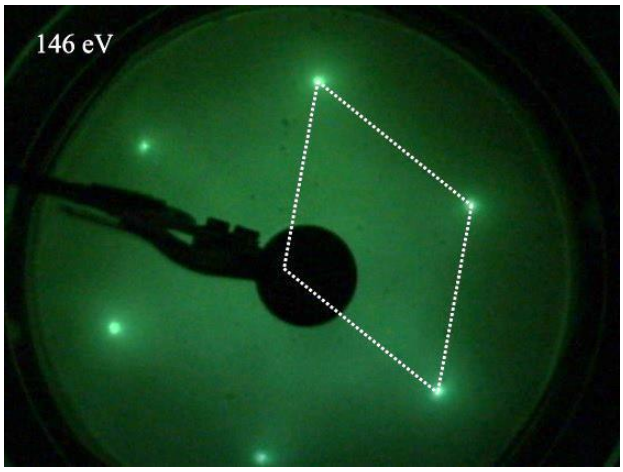


Abbildung 4.2: LEED-Aufnahme der Ag(111)-Oberfläche. Diese Aufnahme diente als Kontrolle der Präparationsqualität. Die Elektronenenergie betrug **146 eV**. Im Vordergrund des Bildes ist die Elektronenkanone der LEED-Optik zu erkennen, auf der die Probe liegt. Die Einheitszelle ist durch die gestrichelte weiße Linie markiert.

Die Qualität der Präparation kann vor der STM-Messung mit Hilfe des LEEDs kontrolliert werden (siehe Abbildung 4.2). So kann anhand der Schärfe der Reflexe die kristallographische Reinheit der Oberfläche bis zu einigen $\mu m^2 - mm^3$ beurteilt werden.

4.2 Kupfer - Cu(111)

Kupfer (Cu) ist eines der ältesten der Menschheit bekannten Metalle. Aufgrund der guten Formbarkeit durch die weiche Konsistenz wird Kupfer bei der Herstellung von Musikinstrumenten, Münzen, Rohrleitungen oder im Kunsthandwerk verwendet. Zudem ist Kupfer für seine hohe Wärme- und Stromleitfähigkeit bekannt [97]. Diese Eigenschaften machen das Material Kupfer zu einem unverzichtbaren Werkstoff in der Elektronikindustrie (elektrische Leitungen, Bauteile). Das Übergangsmetall der 11. Gruppe im Periodensystem mit der Ordnungszahl 29 hat eine kubisch-flächenzentrierte Gitterstruktur (fcc) [91] mit einer Gitterkonstante von $a_{Cu} = 3{,}61\ Å$ (bei Raumtemperatur) [98]. Für diese Arbeit wurde ein Cu(111)-Kristall präpariert und untersucht.

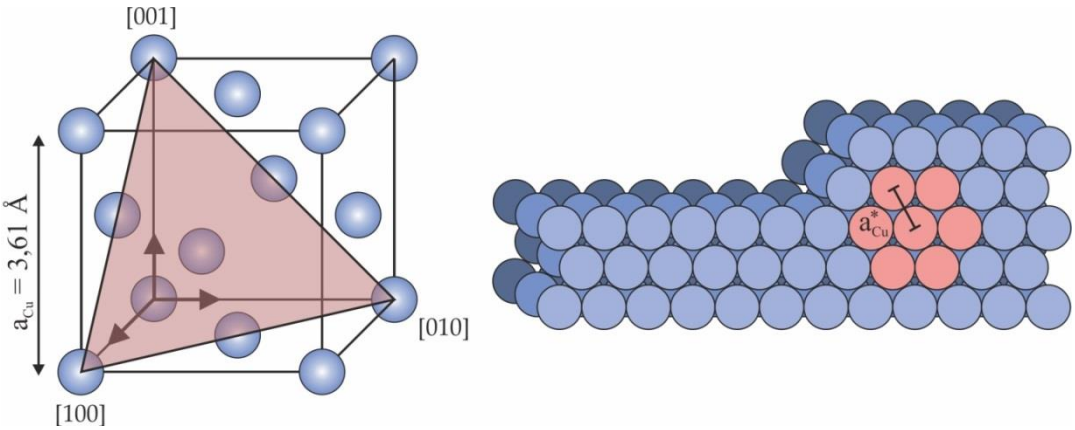


Abbildung 4.3: Links: Reduziertes 3D-Kugelmodell des Cu(111)-Kristalls. Die (111)-Ebene ist in rot eingezeichnet. Rechts: Darstellung der hexagonalen Struktur nach der ABC-Stapelfolge in der (111)-Ebene.

Die (111)-Ebene hat eine hexagonale Struktur, wobei der Abstand nächster Nachbarn $a^*_{Cu} = a_{Cu}/\sqrt{2} = 2{,}55\ Å$ und die Höhe einer atomaren Kupferstufe $h = 2{,}08\ Å$ beträgt [99]. Die Cu(111)-Oberfläche besitzt einen Shockley-Oberflächenzustand mit einer minimalen Energie von etwa $435\ meV$ unterhalb der Fermi-Energie [100, 96].

Präparation des Cu(111)-Einkristalls

Die Präparation des Cu(111)-Einkristalls geschieht wie für Ag(111) (siehe Kapitel 4.1) durch mehrere Sputter- und Heizzyklen, wobei Cu(111) bei etwa $50\ W$ nur für $5\ min$ ausgeheilt wird. Auch die Qualität der Cu(111)-Oberfläche wurde mit Hilfe des LEEDs kontrolliert.

4.3 Gold - Au(110)

Aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften, Seltenheit, Farbe und seines Glanzes ist Gold (Au) eines der wertvollsten Edelmetalle. Das Haupteinsatzgebiet von Gold ist die Schmuckindustrie [85]. Darauf folgt, aufgrund der guten Leitfähigkeit, Korrosionsbeständigkeit sowie der einfachen Verarbeitung, die Elektroindustrie [86]. Auch Gold ist ein Übergangsmetall der 11. Gruppe im Periodensystem und kristallisiert bei Raumtemperatur in ein fcc-Gitter [91] mit einer Gitterkonstante von $a_{Au} = 4{,}08$ Å [101]. Der Abstand zwischen zwei Nachbarn in $[1\bar{1}0]$-Richtung ist in etwa so groß wie der doppelte Atomradius.

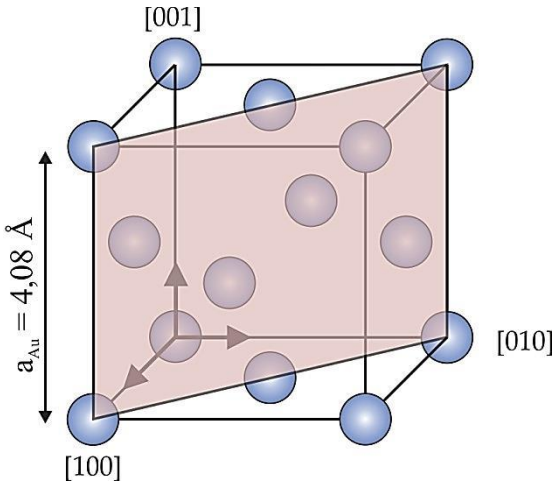


Abbildung 4.4: Reduziertes 3D-Kugelmodell der kubisch-flächen-zentrierten Gitterstruktur mit eingezeichneter (110)-Ebene.

In [001]-Richtung ist dieser Abstand, wie in Abbildung 4.5 gezeigt deutlich größer, da eine Lücke zwischen den Atomreihen vorliegt.

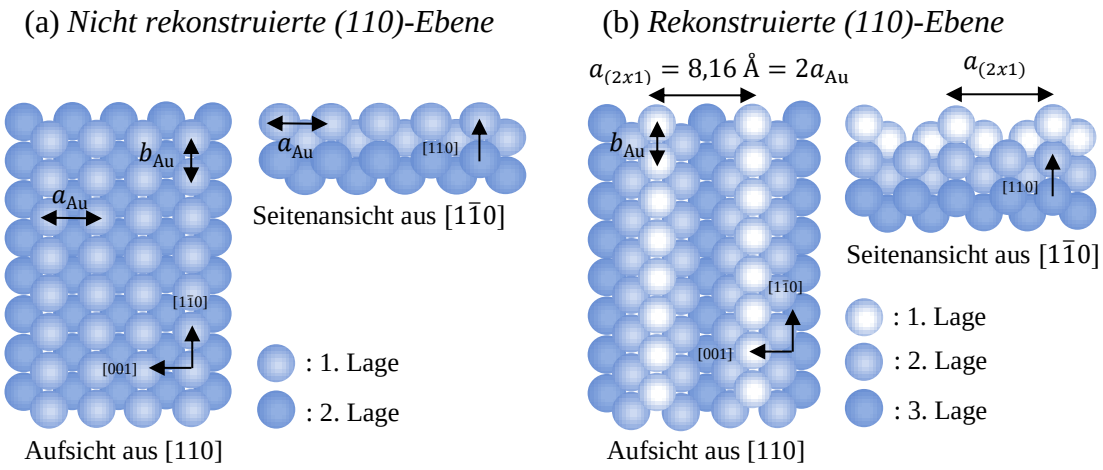


Abbildung 4.5: (a) Nicht Rekonstruierte (110)-Ebene und (b) rekonstruierte (110)-Ebene (engl. missing row reconstruction). Auf der linken Seite ist jeweils die Aufsicht aus der (110)-Ebene und rechts die Seitenansicht aus der ($\mathbf{1\bar{1}0}$)-Ebene zu sehen. (in Anlehnung an **[102, 103]**).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Au(110)-Oberfläche untersucht, die eine (2x1)-Rekonstruktion[37] bildet (Abbildung 4.5b). Die Besonderheit dieser Rekonstruktion ist, dass jede zweite Reihe in [001]-Richtung fehlt [104]. Damit verdoppelt sich der Abstand der verbliebenden Reihen auf $a_{\mathrm{Rek}} = 2a_{\mathrm{Au}} = 8{,}16\,\text{Å}$. In $[1\bar{1}0]$-Richtung ist der Abstand zweier Nachbarn $b_{\mathrm{Au}} = a_{\mathrm{Au}}/\sqrt{2} = 2{,}88\,\text{Å}$ groß. Daraus ergibt sich folgendes Abstandsverhältnis: $a_{\mathrm{Rek}}/b_{\mathrm{Au}} = 2\sqrt{2}$. Eine atomare Stufe hat die Höhe von $h = 1{,}44\,\text{Å}$, also die Hälfte von b_{Au}.
Auch die unrekonstruierte Au(110)-Oberfläche hat einen Shockley-Oberflächenzustand. Messungen mit der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie (ARPES[38]) ergaben eine minimale Energie von 590 meV unterhalb der Fermi-Energie [105]. Die rekonstruierte Au(110)-Oberfläche hat keinen Oberflächenzustand unterhalb der Fermi-Energie [106]. Jedoch ergaben relativistische lokale Dichtenäherungsberechnungen (LDA[39]) oberhalb der Fermi-Energie eine Verschiebung des Oberflächenzustands von 700 meV auf 120 meV [105]. Guan et. al. konnten einen weiteren Oberflächenzustand von Au(110) bei etwa −2 eV mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) bestimmen [107].

Präparation des Au(110)-Einkristalls

Der Au(110)-Einkristall wird auch wie Ag(111) präpariert, jedoch dauert der Sputtervorgang etwa 20 min. Im Anschluss wird der Au-Einkristall bei etwa 50 W für 5 min geheizt. Die zugehörige LEED-Aufnahme, die zur Kontrolle der Präparationsqualität dient, ist in der folgenden Abbildung zu sehen. Anhand dieser Aufnahme ist es möglich, die Rekonstruktion der Oberfläche zu bestimmen. Dabei ist die (2x1)-Überstruktur mit einem weiß-gepunkteten Rechteck gekennzeichnet. Zudem sind die reziproken Abstände eingezeichnet.

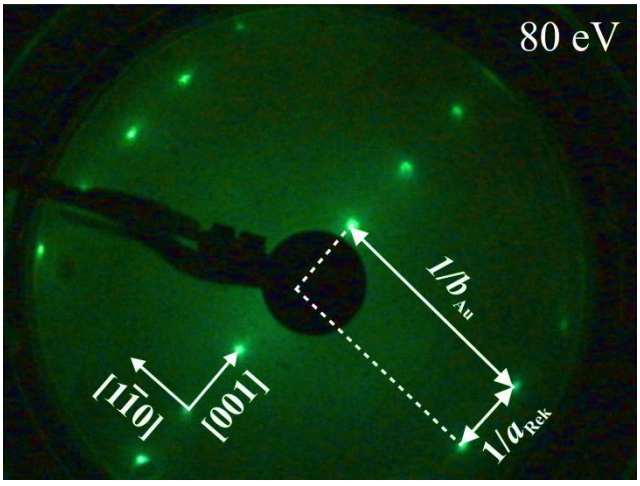


Abbildung 4.6: LEED-Aufnahme der Au(110)-Oberfläche. Die Elektronenenergie betrug **207 eV**. Eingezeichnet sind die reziproken Abstände und die (2x1)-Überstruktur.

[37] Wird auch als „missing row reconstruction“ bezeichnet.
[38] engl. Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy
[39] engl. Local Density Approximation

4.4 Natrium-Chlorid (NaCl)

Natriumchlorid (NaCl), bekannt als Kochsalz, gehört zu den wichtigsten Bestandteilen der menschlichen Nahrungsmittel. Der farblose Isolator kristallisiert in der kubischen NaCl-Struktur. Dabei handelt es sich um eine fcc-Gitterstruktur aus Natrium- und Chloratomen. Bei Raumtemperatur besitzt NaCl eine Gitterkonstante von $a_{NaCl} = 5{,}64$ Å [108], während der Abstand nächster Nachbarn $a_{NaCl}/\sqrt{2} = 3{,}99$ Å beträgt (siehe Abbildung 4.7). Eine atomare Stufe hat die Höhe von $h = 2{,}82$ Å, also die Hälfte von a_{NaCl}. Die Bandlücke von NaCl ist 8,5 eV groß [109]. Obwohl das STM nur auf leitenden Oberflächen betrieben werden kann, ist es trotz einer dünnen NaCl-Lage auf einem Metallsubstrat möglich STM-Messungen durchzuführen, ohne die Spitze zu beschädigen, da die Elektronendichte des Metalls sich durch die NaCl-Schicht erstreckt [110]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine dünne NaCl-Schicht auf die Au(110)- und Cu(111)-Oberfläche aufgedampft.

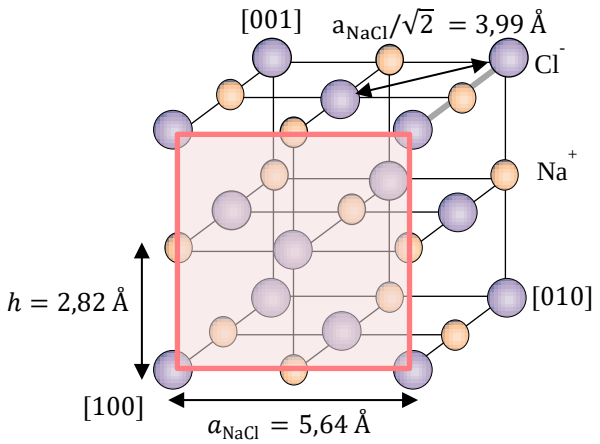


Abbildung 4.7: 3D-Kugelmodell der NaCl-Einheitszelle. Die (100)-Ebene ist in rot, die Na^+-Ionen in orange und die Cl^--Ionen in lila dargestellt.

Aufdampfen von NaCl auf Cu(111) bzw. Au(110)

Das Natriumchlorid wird zunächst pulverisiert in Quarztiegel gefüllt und mittels eines Molekülofens in der Präparationskammer durch Vakuumevaporation auf das Substrat aufgedampft. Um den Quarztiegel von Wasser und unerwünschten Kontaminationen zu befreien, wird der Molekülofen zunächst unterhalb der Sublimationstemperatur bei etwa 450 °C, bis der Druck in der Präparationskammer durch den Betrieb des Molekülofens kaum beeinflusst wird (etwa $1 - 2$ h), ausgegast. Vor dem Aufdampfen wird die Probe für $10 - 15$ min mit einem Wolframfilament bei 4 W geheizt. Anschließend wird zum Aufdampfen des Isolators die Probenposition eingestellt und die Temperatur des NaCl-Molekülofens auf 530 °C erhöht. Dabei steigt der Druck in der Präparationskammer auf etwa 6×10^{-9} mbar. Gute Ergebnisse haben sich bei einer Aufdampfzeit von $t = 70 - 150$ s ergeben.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Aufdampfverfahren bei der Cu(111)-Probe durchgeführt. In dem ersten Verfahren wurde die Probe bei 4 W (~ 75 °C) 12 min lang vorgeheizt und während des Aufdampfens von NaCl auch weiter geheizt. Die Dauer des Aufdampfens betrug $t = 70 - 80$ s (entspricht etwa 1,1 Monolagen (ML)). Im zweiten Verfahren wurde die Aufdampfzeit auf $t = 150$ s (entspricht etwa 2,2 ML) erhöht. Bei der Au(110) Probe lag die Aufdampfzeit bei $t = 80$ s. Die Bestimmung der Bedeckungsrate war nicht möglich, da an dem Verdampfer keine Vorrichtung dafür existiert.

4.5 Eisen-Phthalocyanin (FePc)

Phthalocyanin-Moleküle sind blaue organische Moleküle mit einem breiten Anwendungsspektrum. Ihre Beliebtheit beruht auf der Flexibilität der elektronischen Eigenschaften. Sie werden in der Industrie beispielsweise für organische Leuchtdioden (OLEDs) [111] oder als Pigmente für Kunststoffe und Lacke eingesetzt [112]. Aufgrund der thermischen Stabilität von Phthalocyaninen ist es möglich, die Moleküle aus kristallinem Pulver ohne Zersetzung unter UHV-Bedingungen auf eine Oberfläche aufzudampfen [113].
Die Phthalocyanine (siehe Abbildung 4.8) bestehen aus einem Zentralion und vier identischen (Eck-) Bausteinen, die aus den Elementen Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenstoff zusammengesetzt sind [114]. Im Fall des Eisen-Phthalocyanins ist das Zentralion ein Eisen-Ion.

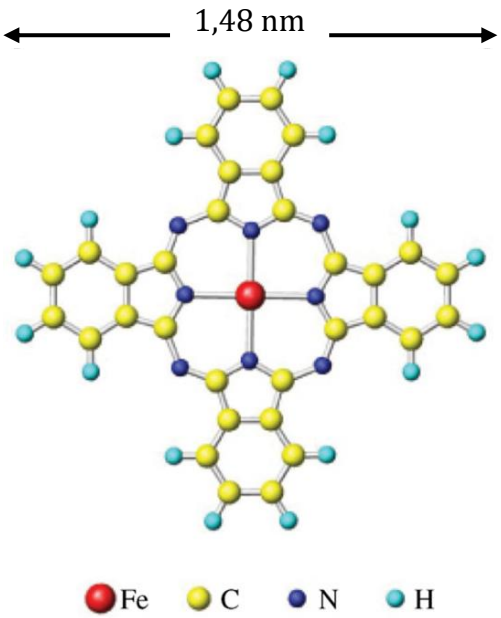


Abbildung 4.8: Modell des Eisen-Phthalocyanins (FePc). In der Mitte des Moleküls sitzt ein Eisenatom (rot). Die vier (Eck-) Bausteine bestehen jeweils aus 8 Kohlenstoff- (gelb), 2 Stickstoff-(blau) und 4 Wasserstoffatomen (türkis). (Entnommen aus **[115]**)

Die laterale Ausdehnung eines FePc-Moleküls beträgt 1,48 nm [115]. STM-Untersuchungen der FePc-Moleküle auf Cu(111) zeigen bei geringer Bedeckung und tiefen Temperaturen (30 K) einzelne FePc-Moleküle in drei äquivalenten molekularen Orientierungen [115]. Eine starke Molekül-Substrat-Wechselwirkung steuert in diesem Fall die Adsorption. Bei einer FePc-Bedeckung ab etwa 1 ML auf Cu(111) überwiegt die Molekül-Molekül-Wechselwirkung und es entstehen FePc-Inseln. Auf der ersten NaCl ML auf Cu(111) beobachten Scarfato et al. FePc-Moleküle, die geordnet auf der NaCl-Schicht liegen, wobei die Substrat-Molekül Wechselwirkung die Molekül-Molekül-Wechselwirkung überwiegt. Auf der zweiten ML NaCl beobachten sie keine FePc-Moleküle [115].

Aufdampfen von FePc auf NaCl/Au(110)

Für diese Arbeit wurden die FePc-Moleküle in der STM-Kammer mit Hilfe eines mobilen Molekülofens direkt auf die kalte Probe aufgedampft (∼ 4 K). Dazu wurde zunächst das blau farbige FePc-Molekül pulverisiert in den Quarztiegel eines mobilen Molekülofens gefüllt. Um den Quarztiegel von Wasser und unerwünschten Kontaminationen zu befreien, wurde der Molekülofen zunächst unterhalb der Sublimationstemperatur für 90 min bei 3,8 W in der Präparationskammer geheizt. Nachdem der Druck in der Präparationskammer durch den Betrieb des Molekülofens nicht mehr beeinflusst wurde, wurde der Molekülofen in die STM-Kammer transferiert. Anschließend wurde das Schildsystem des STMs so gedreht, dass nur eine kleine Öffnung offen war. Auf diese Weise konnten Veränderungen der Probentemperatur verhindert werden. Nach der Positionierung des Molekülofens wurde das Filament um den Quarztiegel für 120 s bei 4,4 W geheizt und schließlich die Öffnung der Schilde wieder geschlossen.

4.6 Präparation von Platin-Iridium Spitzen

Neben einer sauberen Probenoberfläche spielt auch die Qualität der Tunnelspitze für das Gelingen einer guten STM-Messung eine wesentliche Rolle. Um optimale Messbedingungen zu erzielen, wird die Spitze vor der Messung präpariert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden hauptsächlich Platin-Iridium-Spitzen (Pt-Ir) verwendet. Pt-Ir ist biegsam, sodass das Kneifen mit einem Seitenschneider für die ex-situ Präparation völlig ausreicht. Dabei wird der Draht unter Zugspannung in einem Winkel zwischen 30° bis 45° gekniffen und „gerissen“. Durch die Zugspannung wird der Pt-Ir-Draht ausgedehnt, sodass der gekniffene Draht spitz und scharf endet. Bei zu großer Zugspannung reißt der Draht und das Spitzenende wird rau. Überwiegt jedoch das Schneiden, wird das Spitzenende zu glatt. Nach dem Kneifen wird die Spitze mit einem Lichtmikroskop kontrolliert und anschließend an den Spitzenträger angebracht.
Im UHV wird die Spitze durch Direktstromheizen in der Schleuse kurzzeitig bis zur Orangeglut geheizt. Auf diese Weise werden Verunreinigungen und Oxide beseitigt. Sind die Messergebnisse mit der Tunnelspitze nicht zufriedenstellend, besteht im UHV mit der Methode der Feldemission eine weitere Möglichkeit, sie zu präparieren. Bei dieser Methode wird eine Spannung von 100 V bis einige Hundert V zwischen Probe und Tunnelspitze angelegt. Hierbei kommt es zu einem Stromfluss, sodass die Leitungselektronen einen Impuls auf die Metallionen übertragen. Dies führt zu einer Elektromigration und somit auch zu einer Änderung der Spitzengeometrie. Während der Feldemission werden die Verunreinigungen der Tunnelspitze auf der Probe abgelagert, weshalb meist eine Probe verwendet wird, die nur für Testzwecke gebraucht wird. Sind Tunnelspitze und Probe im Tunnelkontakt, kann ein schnelles Umpolen der Tunnelspannung ebenfalls zu Änderungen der Spitze führen und die Auflösungsqualität verbessern.
Das sog. Dippen (Eintauchen) der Spitze in die Probe, sodass Spitze und Probe kurzzeitig in Kontakt kommen, ist eine weitere Möglichkeit die Spitzenqualität zu verbessern. Beim „Dippen“ werden die Verunreinigungen der Spitze auf der Probe deponiert. Es ist aber auch möglich, dass Probenmaterial auf der Tunnelspitze haften bleibt. Diese Methode wurde häufig für die Präparation der Spitze für STM-LE verwendet, da die Verwendung des richtigen Spitzenmaterials in STM-LE-Experimenten für eine hohe Lichtausbeute von großer Bedeutung ist. Aus früheren Experimenten ist bekannt, dass Tunnelspitzen aus Edelmetallen, wie Silber oder Gold, aufgrund ihrer dielektrischen Eigenschaften zu einer hohen Emission von Photonen führen können [36, 116]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher das Ende der Pt-Ir-Spitzen mit Silber bedeckt, indem die Spitze in eine Silberoberfläche getaucht wurde.

5 STM-induzierte Lichtemission auf reinen Metalloberflächen

In diesem Kapitel werden Messungen der STM-induzierten Lichtemission vorgestellt, die auf einer reinen (111)-orientierten Oberfläche von Silber (Ag) durchgeführt wurden. Als Spitzenmaterial wurde Pt-Ir verwendet. Das Spitzenende wurde durch kontrolliertes Eintauchen in die Probe mit Silber überzogen. Die Experimente fanden zum Teil bei Raumtemperatur und zum Teil bei 80 K statt. Das Hauptaugenmerk dieses Kapitels liegt auf der Emission von Licht im Spektralbereich um und oberhalb der durch $E = eU_T$ definierten Energieschwelle. Für die Untersuchung der Mehr-Elektronen Photonen-Emission (Kapitel 5.2) sind hohe Tunnelströme von Nöten, die zu erheblichen Veränderungen der Spitze und der Oberfläche führen können. Daher wurden zur Kontrolle jeweils vor und nach der Erfassung der Spektren systematisch Topographie- und Lichtbilder aufgenommen. Hierdurch wird eine Änderung der Oberfläche infolge einer Änderung der Tunnelkontaktverhältnisse ausgeschlossen. In diesem Kapitel werden energieaufgelöste Emissionsspektren gezeigt, bei denen das Hintergrundspektrum zur Korrektur der Messdaten abgezogen wurde. Während der Datenerfassung wurde das Gitter mit 150 Strichen/mm des Polychromators eingesetzt und mit Hilfe der Winspec Software eine automatische Entfernung des Hintergrunds infolge der kosmischen Strahlung[40] angewendet. Verbleibende unregelmäßige Peaks in den Daten durch die kosmische Strahlung, wurden manuell entfernt. Eine Normierung der Daten durch die Effizienzkurve des Spektrometers erfolgte nicht. Wenn es ausschlaggebend war, wurden die Spektren jedoch nach der Methode von Stróżecka et al. normiert (siehe Kapitel 5.1.2) [8]. Die vorgestellten Messdaten wurden zum Teil in Zusammenarbeit mit K. Kolpatzeck im Rahmen ihrer Bachelorarbeit [117] und in Zusammenarbeit mit P. Kapitza im Rahmen seiner Masterarbeit [118] gemessen und ausgewertet.

5.1 Ein-Elektron Photonen-Emission (1epe)

Die folgende Abbildung zeigt ein Beispiel der simultan aufgenommenen Topographie- und Lichtbilder der untersuchten Ag(111)-Oberfläche. Der abgebildete Bereich zeigt zwei Stufenkanten, die quer durch die Aufnahme verlaufen. In dem entsprechendem Lichtbild (Abbildung 5.1b) ist die Photonenausbeute bei der angelegten Spannung von $U_T = 2{,}2$ V auf den Ag-Stufenkanten geringer als auf den Terrassen. Die Lichtausbeute ist auf jeder Terrasse gleich hoch. Eine ausführliche Erklärung der Kontrastmechanismen in Lichtbildern auf unterschiedlichen Längenskalen findet sich in Berndt et al. [4]. Für eine detaillierte Analyse der Emissionsausbeute an Stufenkanten wird auf die Doktorarbeit von M. Cottin verwiesen [42].

[40] Kosmische Strahlung, die auf den CCD-Detektor trifft, kann eine übermäßige Erzeugung von Elektronenlochpaaren in einzelnen Pixeln und somit fälschlicherweise Peaks zur Folge haben. Diese Signale können durch die Software identifiziert und automatisch entfernt werden.

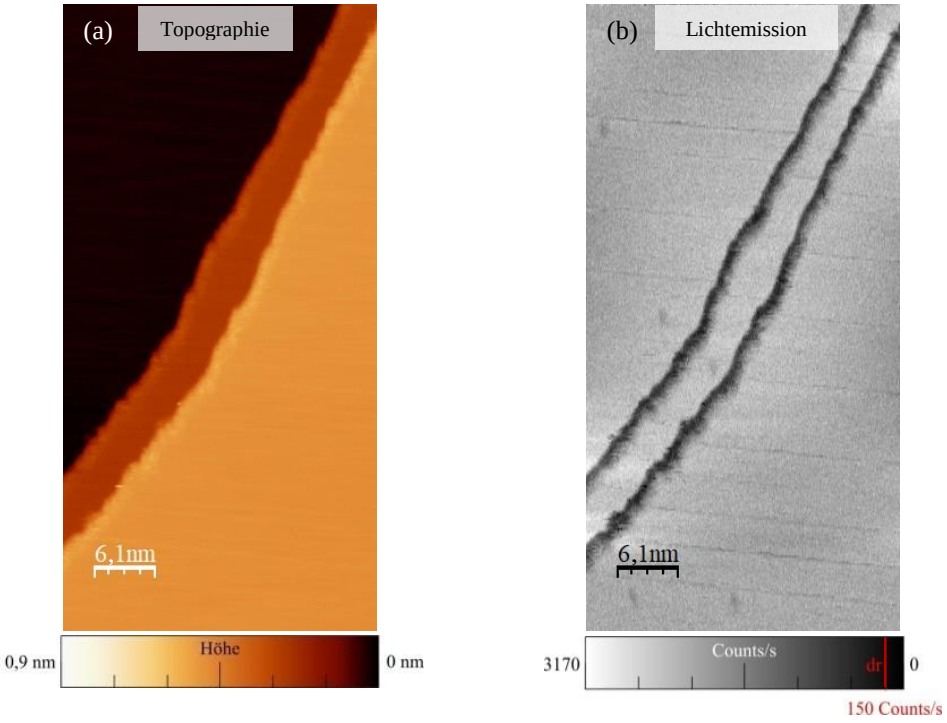


Abbildung 5.1: Ag(111)-Oberfläche a) Topographie und b) simultan erfasstes Lichtbild. Zu sehen sind zwei Stufenkanten, die quer durch den abgebildeten Bereich verlaufen. Die auf der Intensitätsskala angegebenen Zählraten sind um die Dunkelzählrate korrigiert. $\boldsymbol{U_T = 2,2\ V}$, $\boldsymbol{I_T = 5\ nA}$, $\boldsymbol{T = 80\ K}$.

5.1.1 Stromabhängigkeit des 1epe-Prozesses

Der Fokus dieses Abschnitts liegt auf der Stromabhängigkeit der Lichtemission beim 1epe-Prozess. Dazu sind in Abbildung 5.2 mehrere energieaufgelöste Emissionsspektren zu sehen, die mittels des Spektrometers aufgenommen wurden. Die Emissionsspektren wurden bei einer Tunnelspannung von $U_T = 2{,}2\ V$ und verschiedenen Tunnelströmen I_T zwischen 0,1 µA und 2 µA mit einer Integrationszeit des Spektrometers von $100\ s$ gemessen[41]. Die Emissionsspektren zeigen einen prominenten Intensitätspeak bei der Photonenenergie um $1{,}36\ eV$ ($910\ nm$) und einen zweiten kleineren Peak um $1{,}58\ eV$ ($785\ nm$). Durch die Erhöhung des Tunnelstroms nimmt die Photonenintensität stetig zu, während die Form der Emissionsspektren im Großen und Ganzen gleich bleibt.

[41] Diese Messart wäre auch bei kleineren Strömen im pA- bis nA-Bereich möglich. Durch die Erhöhung des Tunnelstroms und somit der Photonenintensität konnten wir jedoch das Signal-Rausch-Verhältnis verbessern.

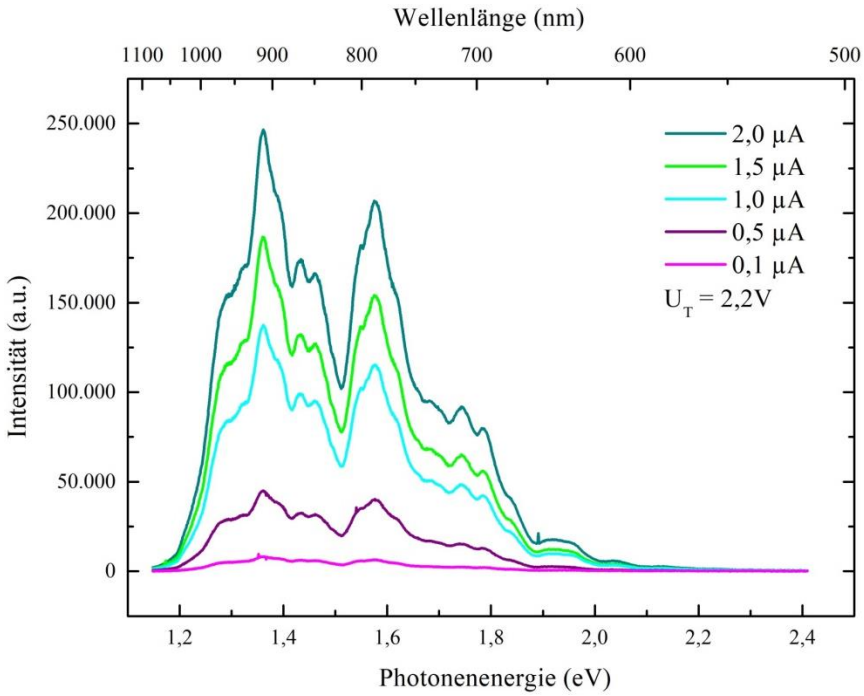


Abbildung 5.2: Emissionsspektren von 1epe-Prozessen bei verschiedenen Tunnelströmen zwischen $\mathbf{0,1}$ µA und $\mathbf{2}$ µA und bei einer Tunnelspannung von $\mathbf{2,2}$ V. Die Photonenintensität ist aufgetragen über der Energie der emittierten Photonen bzw. deren Wellenlänge. Integrationszeit $\boldsymbol{t = 100\ s}$, Gitter $\mathbf{150\ Striche/mm}$, Messung bei Raumtemperatur (RT).

Um eine Aussage über die Stromabhängigkeit der 1epe zu treffen, wird die Intensität der Spektren in Abbildung 5.2 über den spektralen Bereich integriert und in Abbildung 5.3 gegen den zugehörigen Tunnelstrom aufgetragen.

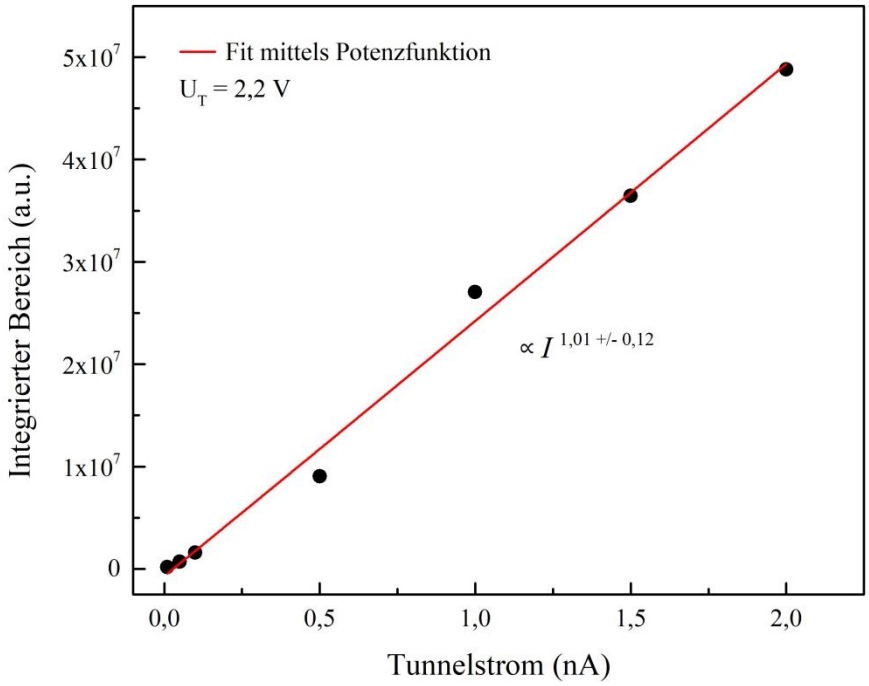


Abbildung 5.3: Integrierte Fläche der Emissionsintensität des 1epe-Prozesses aufgetragen gegen den Tunnelstrom. Der Fit einer Potenzfunktion ergibt eine Potenz von $\mathbf{1}$ mit einem Standardfehler von $\mathbf{0,12}$.

Mit Hilfe eines Fits der Form $y = a + b * x^c$ wird die Potenz c bestimmt. Das Ergebnis ergibt eine Tunnelstromabhängigkeit mit einem Potenzgrad $c = 1 \pm 0{,}12$.
Mit Hilfe kleiner Änderungen an der Software GxSM und eines zusätzlichen Moduls zur Signalverarbeitung wurde die Abhängigkeit zwischen Photonenintensität und Tunnelstrom, wie in Abbildung 5.4 dargestellt, mit der APD aufgenommen. Dabei wurde der Tunnelstrom variiert und die emittierten Photonen zeitgleich mit Hilfe der APD detektiert. Hierzu wurde bei einer festen Tunnelspannung von $U_\mathrm{T} = 2\,\mathrm{V}$ der Tunnelstrom zwischen $0{,}05\,\mathrm{nA}$ und $5{,}3\,\mathrm{nA}$ durchgefahren. Die direkte Messung vereinfacht die Bestimmung der Tunnelstromabhängigkeit. Die Potenzbestimmung in Abbildung 5.4 ergibt in guter Näherung eine Potenz vom Grad 1.

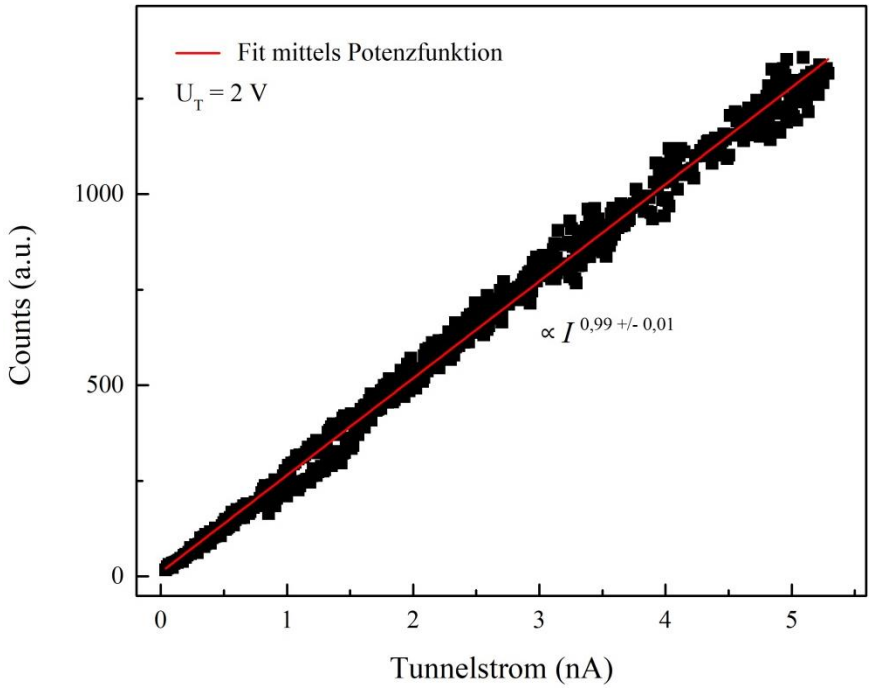


Abbildung 5.4: Emissionsintensität in Abhängigkeit vom Tunnelstrom gemessen mit der APD. Der Fit einer Potenzfunktion ergibt in guter Näherung eine Potenz von **1**. Gemessen bei RT und $\boldsymbol{U_\mathrm{T} = 2\,\mathrm{V}}$.

5.1.2 Spannungsabhängigkeit des 1epe-Prozesses

Für die Untersuchung der Spannungsabhängigkeit der Photonenintensität des 1epe-Prozesses ist in Abbildung 5.5 eine typische Messreihe dargestellt. Dabei wurden bei einem konstanten Tunnelstrom von $30\,\mathrm{nA}$ mehrere Emissionsspektren bei Tunnelspannungen zwischen $1{,}3\,\mathrm{V}$ und $2{,}2\,\mathrm{V}$ aufgenommen. Mit steigender Tunnelspannung wird der Energiebereich der inelastisch tunnelnden Elektronen größer. Hierbei bestimmt sich die maximale Elektronenenergie und die damit verbundene maximale Photonenenergie aus $E = eU_\mathrm{T}$. Diese ist für jedes Spektrum durch gestrichelte Linien markiert. Das Spektrum bei $2{,}2\,\mathrm{V}$ enthält alle resonanten Anregungsmoden im detektierbaren Energiefenster der CCD-Kamera, die durch das

System aus Spitze und Probe bestimmt werden. Sofern es zu keiner Änderung des Spitze-Probe-Systems kommt, bleibt die Form des Emissionsspektrums gleich.

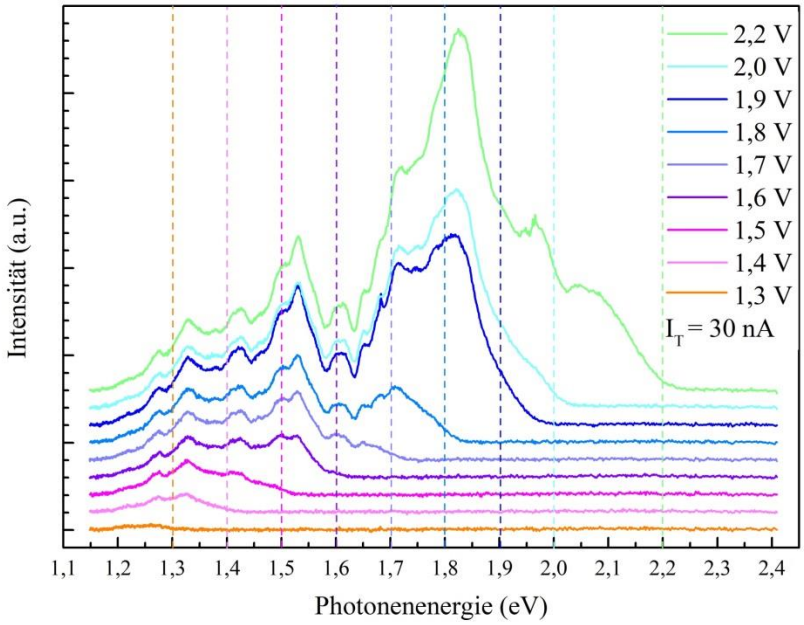


Abbildung 5.5: Emissionsspektren von 1epe-Prozessen bei verschiedenen Tunnelspannungen zwischen $\mathbf{1,3\ V}$ und $\mathbf{2,2\ V}$ und einem Tunnelstrom von $\mathbf{30\ nA}$. Für eine übersichtlichere Darstellung sind die Spektren mit einem konstanten Offset versetzt aufgetragen. Die maximale Energie der tunnelnden Elektronen ist für das jeweilige Spektrum mit gestrichelten Linien markiert. Die Emissionsspektren haben Ausläufer der Photonenintensität, die über die Energieschwelle hinauslaufen. Integrationszeit $\boldsymbol{t = 100\ s}$, Gitter $\mathbf{150\ Striche/mm}$, $\boldsymbol{T = 80\ K}$.

Es fällt auf, dass die Photonenintensität nicht an der jeweiligen Energieschwelle $E = eU_\mathrm{T}$ endet, sondern über diese hinausläuft. Für eine nähere Analyse dieser Ausläufer werden die Spektren nach der Methode von Stróżecka et al. normiert [8]. Dazu wird zunächst ein Referenzspektrum bei einer hohen Tunnelspannung (z. B. bei 2,2 V) aufgenommen, das alle resonanten Anregungsmoden des emittierten Lichtes enthält. Emissionsspektren, die bei einer niedrigeren Tunnelspannung, z. B. $U_\mathrm{T} = 1{,}3\ \mathrm{V} < 2{,}2\ \mathrm{V}$, detektiert werden, haben somit bis zur Energie $E = eU_\mathrm{T} = 1{,}3\ e\mathrm{V}$ die gleiche Struktur wie das Referenzspektrum. Dabei weist das Emissionsspektrum bei 1,3 V zwar eine geringere Photonenintensität auf, diese ist jedoch proportional zu der Photonenintensität des Referenzspektrums. Die Proportionalität gilt oberhalb der Energie $E = eU_\mathrm{T} = 1{,}3\ \mathrm{eV}$ nicht mehr. Das Emissionsspektrum bei 1,3 V wird anschließend durch das Referenzspektrum dividiert und normiert. Auf diese Weise sind die Unterschiede zwischen den Emissionsspektren und dem Referenzspektrum deutlich erkennbar. Diese Normierungsmethode korrigiert zum einen automatisch die spektrale Antwort des Aufbaus für die Lichtdetektion, einschließlich Linsen, Fenster, Spektrometer und CCD-Detektor und zum anderen ermöglicht sie eine bessere Vergleichbarkeit der Emissionsspektren bei verschiedenen Spitze-Probe-Systemen.

Die normierte Version der Emissionsspektren aus Abbildung 5.5 ist in Abbildung 5.6 dargestellt. Dabei dient das Emissionsspektrum bei $eU_\mathrm{T} = 2{,}2$ eV als Referenzspektrum.

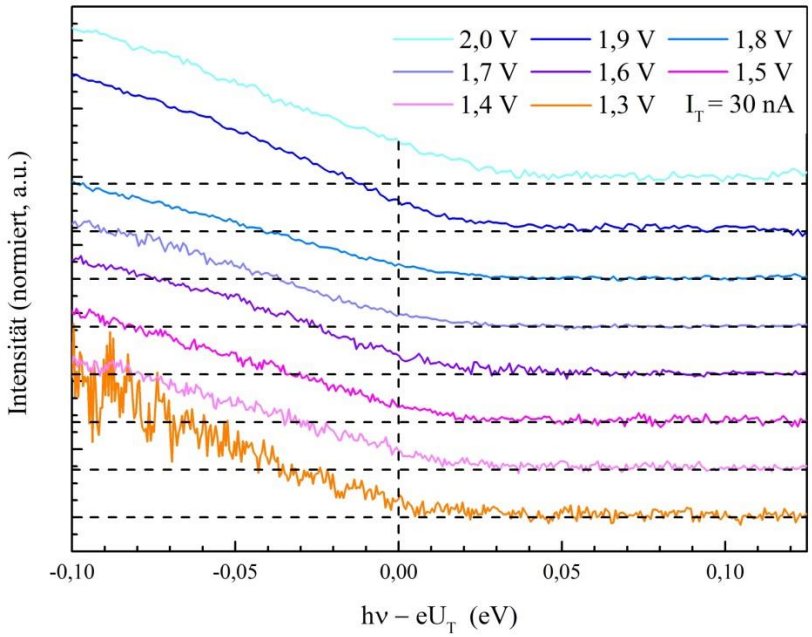


Abbildung 5.6: Normierte 1epe-Emissionsspektren bei verschiedenen Tunnelspannungen. Die normierten Spektren aus Abbildung 5.5 sind über $\boldsymbol{h\nu - eU_\mathrm{T}}$ mit einem vertikalen Offset aufgetragen. Die vertikale gestrichelte Linie markiert die Energieschwelle $\boldsymbol{h\nu = eU_\mathrm{T}}$ und die horizontalen gestrichelten Linien stellen die jeweiligen Nulllinien dar. Alle Spektren weisen Ausläufer auf, die eine Breite von maximal $\boldsymbol{0{,}05}$ **eV** haben. Die Breite nimmt mit steigender Tunnelspannung zu.

Für eine übersichtliche Darstellung sind die normierten Emissionsspektren über $h\nu - eU_\mathrm{T}$, also der Differenz aus der detektierten Photonenenergie und der Elektronenenergie, mit einem vertikalen Offset aufgetragen. Diese Darstellung ermöglicht eine Vergleichbarkeit der Breiten der Ausläufer, obwohl sie bei verschiedenen Tunnelspannungen detektiert wurden. Die vertikal gestrichelte Linie markiert dabei die Energieschwelle $E = eU_\mathrm{T}$ und die horizontal gestrichelten Linien kennzeichnen die jeweiligen Nulllinien. Auffällig ist, dass die Breite der Ausläufer mit steigender Tunnelspannung zunimmt und maximal etwa $0{,}05$ eV beträgt.

5.1.3 Photonen-Emission um die Energieschwelle

In diesem Abschnitt wird auf die Ausläufer der Lichtintensität um die durch $E = eU_\mathrm{T}$ definierte Energieschwelle eingegangen. Die Messdaten sind in der Fachzeitschrift *Optics Letters* [119] veröffentlicht.

Zur Verbesserung der Normierung ist in Abbildung 5.7 eine Messreihe dargestellt, bei der jeweils vor und nach der Aufnahme der Emissionsspektren ein Referenzspektrum aufgenommen wurde. Dabei wurden die Spektren bei verschiedenen Tunnelspannungen zwischen $1{,}4$ V und $1{,}6$ V und bei einem Tunnelstrom zwischen 50 nA und 60 nA aufgezeichnet. Das Referenzspektrum wurde bei $2{,}5$ V und 10 nA detektiert. Die Energieschwelle bei $E = eU_\mathrm{T}$ ist jeweils mit getrichelten

Linien markiert. Der Vergleich der Spektren zeigt auch hier, dass die Spektren dieselben spektralen Merkmale aufweisen.

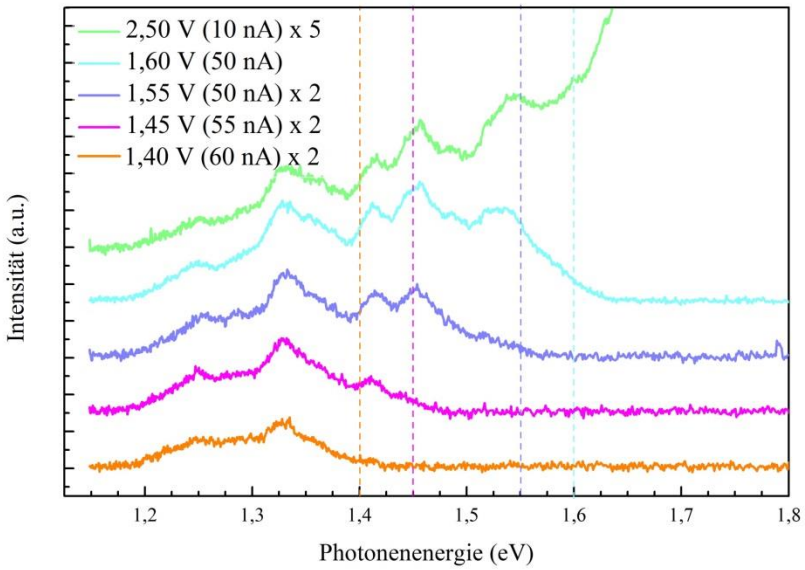


Abbildung 5.7: 1epe-Emissionsspektren für Tunnelspannungen von $\mathbf{U_T = 1,4\ V}$, $\mathbf{1,45\ V}$, $\mathbf{1,55\ V}$, $\mathbf{1,6\ V}$ und $\mathbf{2,5\ V}$ bei Tunnelströmen von $\mathbf{50 - 60\ nA}$. Für eine bessere Übersicht sind die Spektren skaliert und mit einem konstanten Offset dargestellt. Die gestrichelten Linien zeigen die jeweilige Energieschwelle an. Integrationszeit $\boldsymbol{t = 100\ s}$, Gitter $\mathbf{150\ Striche/mm}$, $\boldsymbol{T = 80\ K}$.

In Abbildung 5.8 sind die Spektren aus Abbildung 5.7 zu sehen, die mit dem 2,5 V-Referenzspektrum normiert sind.

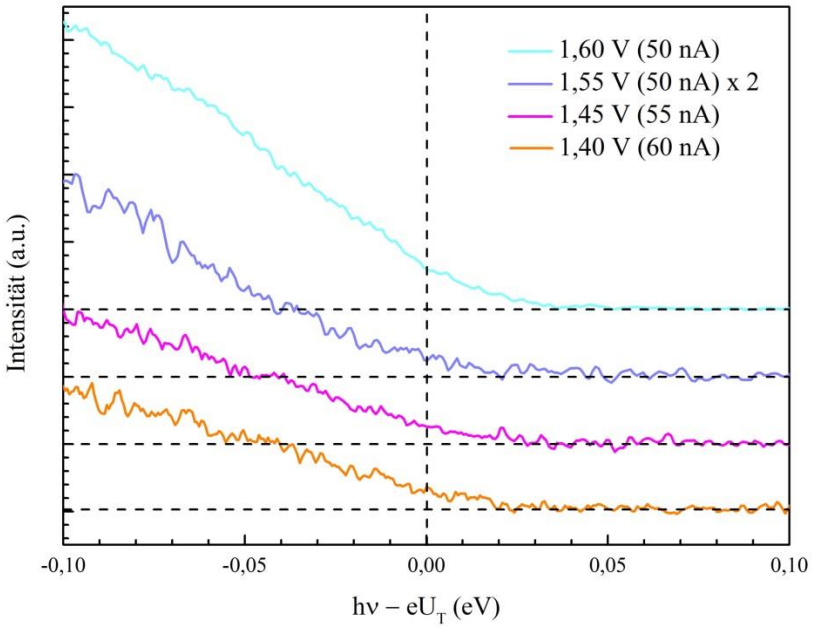


Abbildung 5.8: Normierte 1epe-Emissionsspektren aus Abbildung 5.7. Als Referenzspektrum wurde das $\mathbf{2,5\ V}$-Emissionsspektrum verwendet. Um die Ähnlichkeiten hervorzuheben und auf die Energieschwelle zu fokussieren, sind die Spektren als Funktion der Differenz $\boldsymbol{h\nu - eU_T}$ dargestellt. Die horizontalen gestrichelten Linien markieren für jedes Spektrum die Intensität von Null. Die vertikale gestrichelte Linie markiert die Energieschwelle. Die Emissionsspektren weisen Ausläufer über die Energieschwelle hinaus auf.

Hier wird ein Ausschnitt um die Energieschwelle gezeigt. Auch anhand dieser Messreihe wird es erneut deutlich, dass die Photonenintensität bei $\Delta E = h\nu - eU_\mathrm{T} = 0\ \mathrm{eV}$ nicht scharf auf „Null“ geht. Die Breite der Ausläufer liegt in diesem Fall zwischen $0{,}02\ \mathrm{eV}$ bis $0{,}04\ \mathrm{eV}$.
Die Auflösung des Spektrometers ist im Rahmen der angegebenen experimentellen Bedingungen auf $3\ \mathrm{nm}$, also auf $5\ \mathrm{meV}$, begrenzt. Da die Breite der Ausläufer zwischen $20\ \mathrm{meV}$ bis $40\ \mathrm{meV}$ liegt, erklärt dies die Ausläufer nicht.
Daher betrachte man nochmal das Prinzip des inelastischen Tunnelns, das in Abbildung 5.9 abgebildet ist. Wie bereits in Kapitel 2.3.1 erläutert, wird das inelastische Tunneln als zweistufiger Prozess behandelt. Dabei tunnelt ein Elektron von der Spitze zunächst in einen angeregten Zustand und fällt von dort nach der Emission eines Photons, in einen energetisch tieferen Zustand. Dabei wird angenommen, dass die Zustandsdichte am Fermi-Niveau der Spitze bzw. der Probe nahezu konstant ist. In Abbildung 5.9 ist nur die Emission eines Photons dargestellt. Die rosa gefärbte Fläche in der Tunnelbarriere markiert den möglichen Bereich aus dem die Elektronen, im Anfangszustand in der Spitze, zur Emission eines Photons mit einer Energie $E_\mathrm{Ph} = h\nu$ führen können.

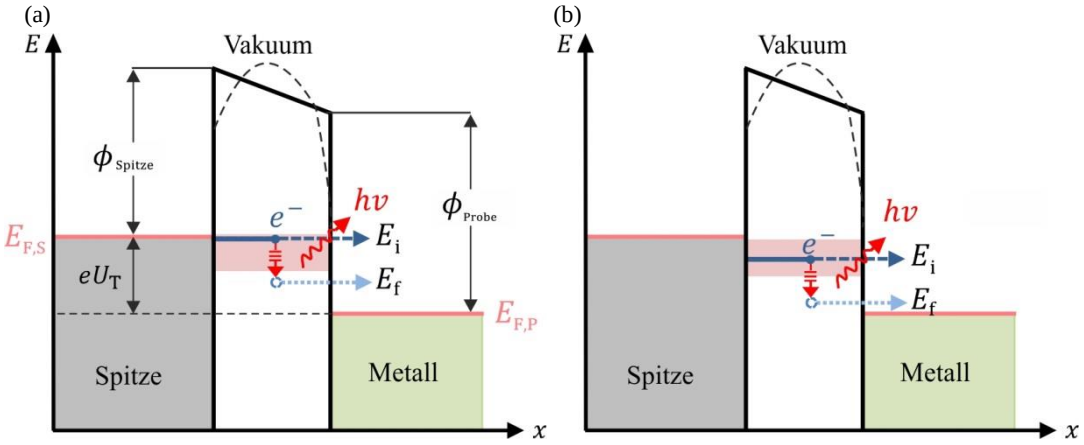


Abbildung 5.9: Inelastischer Tunnelprozess. Die rosa gefärbte Fläche in der Tunnelbarriere zeigt den möglichen Bereich für die Elektronen aus dem Anfangszustand in der Spitze an, die zur Emission eines Photons mit einer Energie $\boldsymbol{E_\mathrm{Ph} = h\nu}$ führen können. Eine realistischere Form der Tunnelbarriere wird durch die gestrichelte Linie angezeigt. (a) Der Anfangszustand der tunnelnden Elektronen befindet sich in der Nähe der Fermi-Energie $\boldsymbol{E_\mathrm{F,S}}$ der Spitze. (b) Der Anfangszustand liegt deutlich tiefer als $\mathbf{E_{F,S}}$.

D. h., das emittierte Photon kann hierbei aus einem Tunnelprozess entstehen, bei dem der Anfangszustand der Elektronen die Fermi-Energie der Spitze ist und der Endzustand um $h\nu$ tiefer in der Probe liegt (siehe Abbildung 5.9a). Der Tunnelprozess kann aber auch aussehen wie in Abbildung 5.9b, bei dem der Anfangszustand deutlich tiefer als die Fermi-Energie $E_\mathrm{F,S}$ der Spitze ist. In diesem Zusammenhang können folgende Effekte auftreten:

- Die Fermi-Verteilungen des Anfangs- und des Endzustands erlauben das Tunneln von Elektronen, die eine Energie etwas größer als $E = eU_\mathrm{T}$ besitzen.

- Die endliche Lebensdauer des angeregten Zwischenzustands, der durch die Emission eines Photons zerfällt, führt zu einer natürlichen Linienverbreiterung nach dem Prinzip der Energie-Zeit-Unschärfe.

Dazu wird zunächst der Einfluss einer thermischen Verbreiterung bestimmt. Dazu wird ein Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit $S_\infty(h\nu)$ der inelastisch tunnelnden Elektronen, die zur Emission eines Photons mit einer bestimmten Energie führen, aufgestellt. Ferner wird die durch die Fermi-Verteilung

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E}{k_\mathrm{B}T}} + 1} \tag{5.1}$$

gegebene Besetzung und Nichtbesetzung der beteiligten Zustände berücksichtigt. Hierbei ist E die relative Energie zur Fermi-Energie E_F, k_B die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur. In diesem Energiebereich ist die Tunnelwahrscheinlichkeit $I(E)$ gegeben durch:

$$I(E) = e^{-\frac{2d\sqrt{2m_\mathrm{e}(\phi - E)}}{\hbar}}, \tag{5.2}$$

mit dem Abstand d zwischen Spitze und Probe und der durchschnittlichen Höhe der Potentialbarriere $\phi = (\phi_\mathrm{Spitze} + eU_\mathrm{T} + \phi_\mathrm{Probe})/2$ zwischen Spitze und Probe relativ zur Fermi-Energie der Probe. Für die Berechnung werden folgende Werte verwendet: $d = 7\ \text{Å}$ und $\phi_\mathrm{Spitze} = \phi_\mathrm{Probe} = 4{,}3\ \text{eV}$ (Austrittsarbeit von Ag). Durch Integration über alle Energien werden alle Tunnelprozesse addiert, die zur Emission eines Photons mit einer Energie $E_\mathrm{Ph} = h\nu$ führen. Die Wahrscheinlichkeit $S_\infty(h\nu)$ der inelastischen Tunnelprozesse (∞ steht für eine unendliche Lebensdauer) ist somit gegeben durch

$$S_\infty(h\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} I(E_\mathrm{i}) f(E_\mathrm{i} - eU_\mathrm{T})(1 - f(E_\mathrm{i} - h\nu))\,\mathrm{d}E_\mathrm{i} \tag{5.3}$$

mit der Energie E_i der tunnelnden Elektronen vor dem inelastischen Tunnelprozess (engl. initial state) und der Energie des Endzustands $E_\mathrm{f} = E_\mathrm{i} - h\nu$ nach der Emission eines Photons (engl. final state). Das Produkt der Fermi-Funktionen bleibt näherungsweise Null mit Ausnahme des Bereichs von $E_\mathrm{F,P} + h\nu$ bis $E_\mathrm{F,S}$, sodass nur dieser Bereich für die Integration bedeutsam ist. Die thermische Verbreiterung der Fermi-Funktion wird in der Rechnung berücksichtigt, indem der Integrationsbereich auf beiden Seiten um $10\ k_\mathrm{B}T \approx 0{,}1\ \text{eV}$ erweitert wird und die numerische Integration von $h\nu - 10\ k_\mathrm{B}T$ bis $eU_\mathrm{T} + 10k_\mathrm{B}\mathrm{T}$ geht:

$$S_\infty(h\nu) = \int_{h\nu - 10\,k_B T}^{eU_T + 10 k_B T} I(E_i) f(E_i - eU_T)(1 - f(E_i - h\nu))\,\mathrm{d}E_i. \tag{5.4}$$

In Abbildung 5.10 ist das gemessene Emissionsspektrum bei $U_T = 1{,}45\ \mathrm{V}$ aus der Messreihe in Abbildung 5.8 in rosa abgebildet.

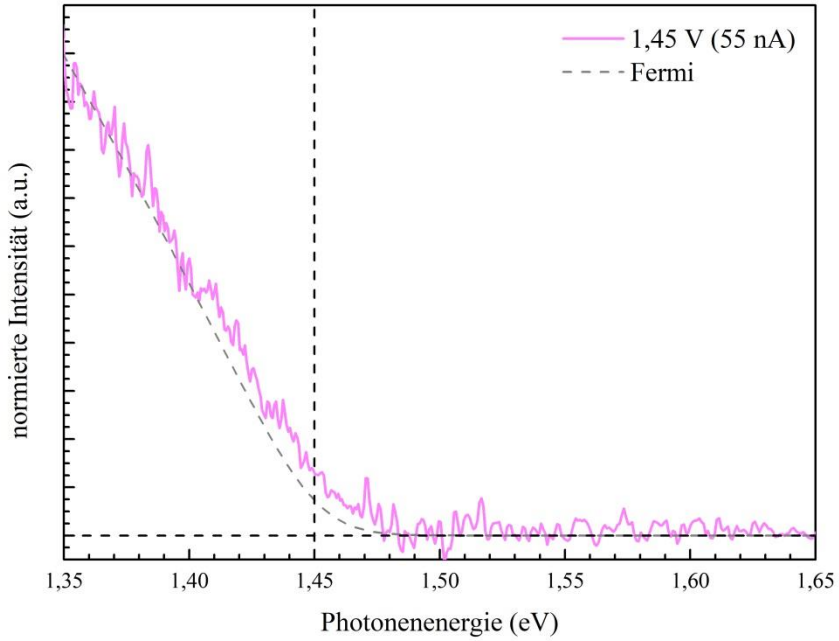


Abbildung 5.10: Vergleich des normierten 1epe-Emissionsspektrums bei **1,45 V** (rosa) (aus Abbildung 5.8) und der numerisch berechneten thermischen Verbreiterung (Fermi, grau).

Die Simulation[42] gemäß der oben beschriebenen Wahrscheinlichkeit $S_\infty(h\nu)$ wird durch die gestrichelte Linie für eine Temperatur von 80 K widergegeben. Dies ist die Temperatur des abgekühlten STMs. Anhand der Abbildung 5.10 ist zu erkennen, dass die charakteristischen Eigenschaften des gemessenen Spektrums durch die Simulation gut reproduziert werden. Doch der Bereich des Emissionsspektrums, an dem die Energieschwelle überschritten wird, stimmt mit der Simulation nicht ganz überein. Daher sind in Abbildung 5.11 Simulationen für verschiedene STM-Temperaturen aufgeführt. Eine bessere Übereinstimmung lässt sich erzielen, indem von einer Temperatur zwischen 115 K und 150 K ausgegangen wird. Aber ein so großer Temperaturanstieg durch die lokale Erwärmung aufgrund der tunnelnden Elektronen ist unrealistisch [120, 121]. Eine solche Erwärmung wird gemäß [122] mit

$$\Delta T = \frac{I_T U_T}{4\pi\kappa\lambda} \tag{5.5}$$

abgeschätzt. Dabei ist I_T der Tunnelstrom, U_T die Tunnelspannung, κ die Wärmeleitfähigkeit und λ die mittlere freie Weglänge. Setzt man $I_T = 50\ \mathrm{nA}$,

[42] Diese Simulation wurde von Herrn Prof. Dr. Möller konzipiert.

$U_\mathrm{T} = 1{,}45\,\mathrm{V}$, $\kappa = 400\ \frac{\mathrm{W}}{\mathrm{K\,m}}$ und $\lambda = 30\,\mathrm{nm}$ in die Gleichung (5.5) ein, so erhält man $\Delta T \cong 6\,\mathrm{mK}$. Dieser Wert ist mehrere Größenordnungen kleiner als der simulierte Temperaturanstieg. Der Beitrag der Fermi-Verteilung ist also viel zu gering, um die Ausläufer über der Energieschwelle zu erklären. Es muss, außer der thermischen Verbreiterung, einen anderen Effekt geben, der Einfluss auf diese Ausläufer hat.

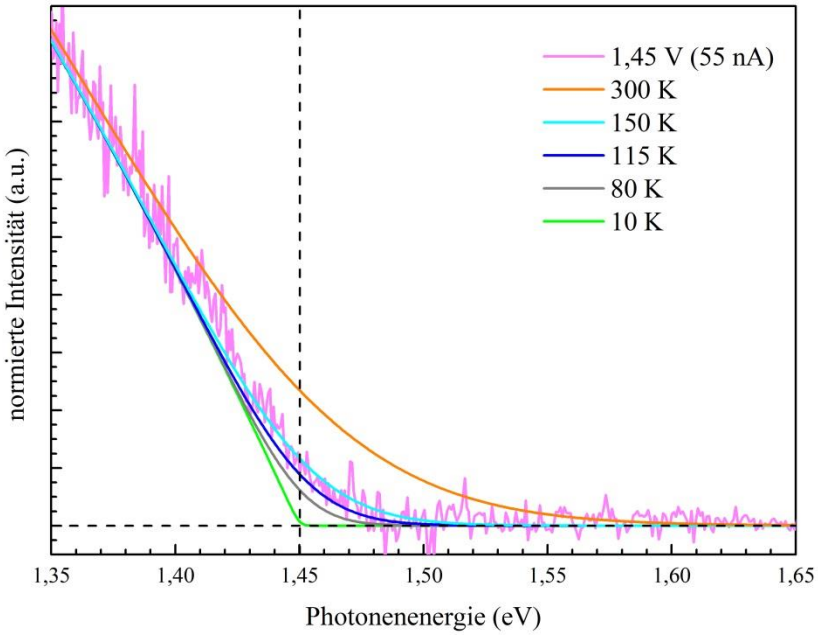


Abbildung 5.11: Vergleich des normierten 1epe-Emissionsspektrums bei **1,45 V** (rosa) (aus Abbildung 5.8) und der numerisch berechneten thermischen Verbreiterung für verschiedene Temperaturen.

Die endliche Lebensdauer der beteiligten elektronischen Zustände wurde bisher nicht berücksichtigt. Es muss also ein Modell benutzt werden, das die natürliche Linienverbreiterung nach dem Prinzip der Energie-Zeit-Unschärfe erfasst. Die Auswirkung der endlichen Lebensdauer Δt auf die Emissionsspektren wird durch die Faltung aus $S_\infty(h\nu)$ und der Lorentz-Verteilung

$$L(E) = \frac{1}{\pi\gamma\left(1 + \left(\frac{E}{\gamma}\right)^2\right)} \tag{5.6}$$

berechnet, wobei $\gamma = \frac{\hbar}{2\Delta t}$ ist und E die Energie relativ zur Mitte der Verteilung wiedergibt. Das entsprechende Spektrum einschließlich der Verbreiterung ist folglich

$$S(h\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} S_\infty(h\nu - E)L(E)\,\mathrm{d}E\,. \tag{5.7}$$

Die Integrationsgrenzen sind von -1 eV bis 1 eV ausreichend, da sich $L(E)$ nur in einem kleinen Bereich um Null signifikant von Null unterscheidet. Für jedes

Emissionsspektrum sind Spektren für sechs verschiedene Lebensdauern (10 fs, 20 fs, 30 fs, 50 fs, 80 fs und 200 fs) simuliert. Diese sind in verschiedenen Farben in den folgenden vier Abbildungen jeweils für eine Tunnelspannung und für eine Temperatur von 80 K dargestellt. Dabei sind die Spektren wieder auf den relevanten Bereich um die Energieschwelle beschränkt. In allen Abbildungen ist es ersichtlich, dass die Lebensdauern von 10 fs und 20 fs nicht passen. Auch die Simulationen für 200 fs und das Spektrum für eine unendliche Lebensdauer (Fermi) zeigen rechts von der Energieschwelle große Abweichungen. Die beste Passform ist durch die Lebensdauern von 50 fs und 80 fs gegeben.

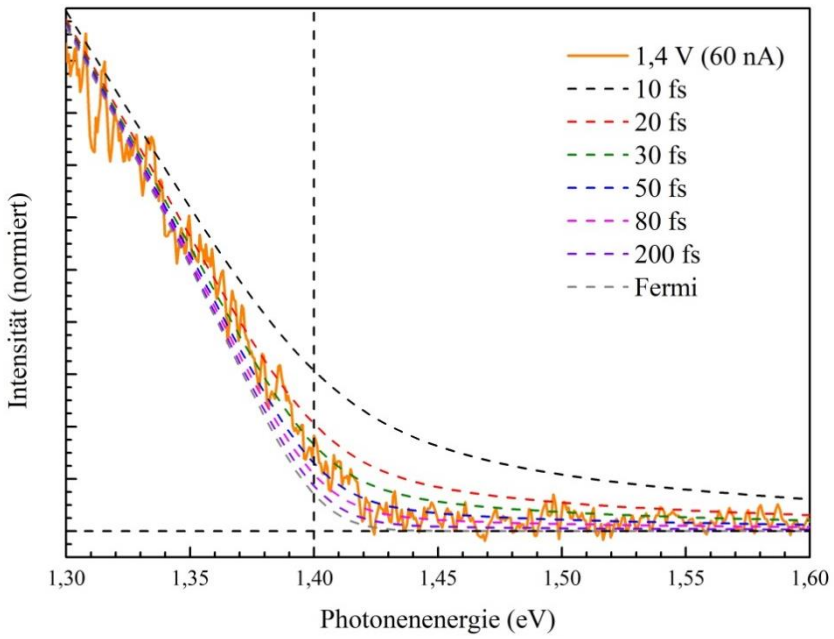


Abbildung 5.12: Normiertes 1epe-Emissionsspektrum bei $\mathbf{1,4\,V}$ (orange) aus Abbildung 5.8 und numerisch berechnete Spektren für verschiedene Lebensdauern zwischen $\mathbf{10\,fs}$ und $\mathbf{200\,fs}$. Das Spektrum für eine unendliche Lebensdauer, das nur die thermische Verbreiterung erfasst, ist in grau dargestellt.

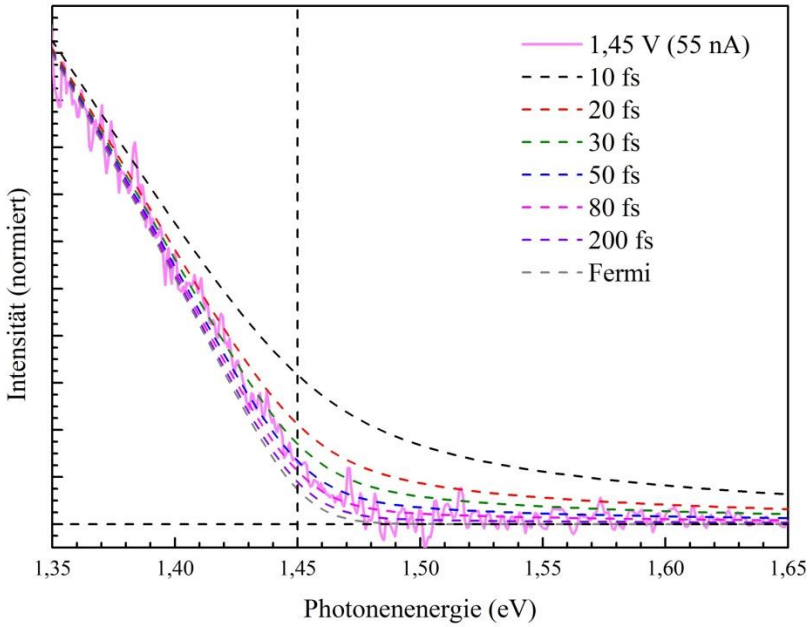


Abbildung 5.13: Normiertes 1epe-Emissionsspektrum bei $\mathbf{1,45\ V}$ (rosa) aus Abbildung 5.8 und numerisch berechnete Spektren für verschiedene Lebensdauern zwischen **10 fs** und **200 fs**. Der Effekt der thermischen Verbreiterung (Fermi) ist in grau dargestellt.

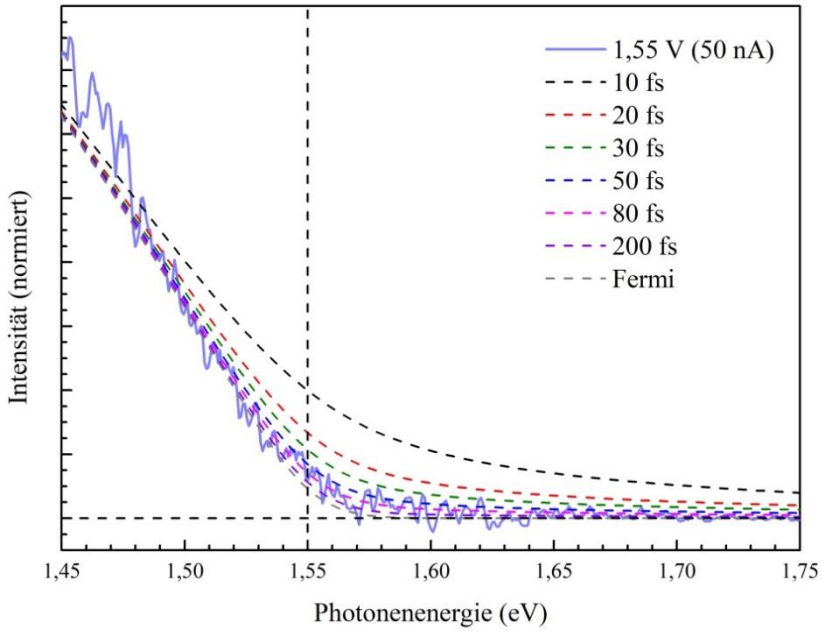


Abbildung 5.14: Normiertes 1epe-Emissionsspektrum bei $\mathbf{1,55\ V}$ (lila) aus Abbildung 5.8 und numerisch berechnete Spektren für verschiedene Lebensdauern zwischen **10 fs** und **200 fs**. Der Effekt der thermischen Verbreiterung (Fermi) ist in grau dargestellt.

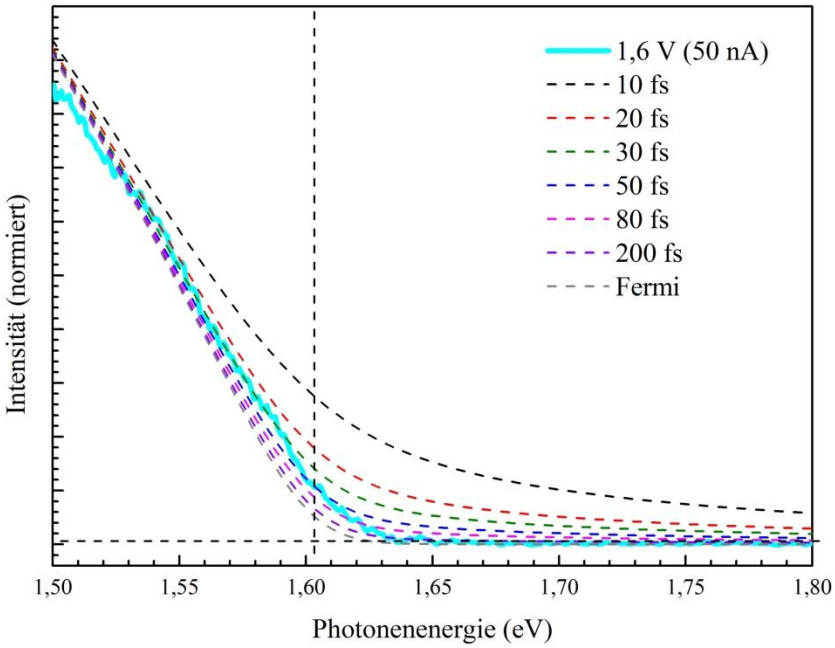


Abbildung 5.15: Normiertes 1epe-Emissionsspektrum bei $\mathbf{1,6\,V}$ (türkis) aus Abbildung 5.8 und numerisch berechnete Spektren für verschiedene Lebensdauern zwischen $\mathbf{10\,fs}$ und $\mathbf{200\,fs}$. Der Effekt der thermischen Verbreiterung (Fermi) ist in grau dargestellt.

5.1.4 Diskussion

Stromabhängigkeit

In diesem Kapitel wird zunächst die Stromabhängigkeit der Emissionsintensität anhand von Emissionsspektren überprüft. Die Form der Emissionsspektren ergibt sich aus den charakteristischen Emissionsmaxima des Systems aus Tunnelspitze und Probe, die auf die resonante Anregung der TIPs zurückzuführen ist [123]. Das TIP-Spektrum hängt von den verwendeten Materialien und der Geometrie des Tunnelübergangs ab. Abhängig von der verwendeten Mikrospitze zeigen die Spektren an verschiedenen Positionen Intensitätsmaxima (siehe Kapitel 2.3.3). Auffällig ist, dass die Form der Spektren in Abbildung 5.2 innerhalb der Messreihe keine Veränderungen aufweisen. D. h., die Geometrie der Tunnelbarriere, die als Strahlungsantenne wirkt und einen starken Einfluss auf die spektrale Verteilung der emittierten Photonen hat, hat sich nicht geändert. Es fällt auf, dass die Erhöhung des Tunnelstroms für einen Anstieg der Photonenintensität sorgt, während die Form der Emissionsspektren im Großen und Ganzen gleich bleibt. Zu erklären ist dies damit, dass mit steigender Stromstärke auch die Anzahl der elastisch sowie inelastisch tunnelnden Elektronen zunimmt. Der Prozess des strahlenden Zerfalls der Resonator-Moden ist jedoch unabhängig vom Tunnelstrom, sodass dieselben Moden angeregt werden. Die Ergebnisse der Fits ergeben eine Stromabhängigkeit mit einer Potenz vom Grad $c = 1 \pm 0{,}12$ (Abbildung 5.3, aus Emissionsspektren ermittelt) und $c = 0{,}99 \pm 0{,}01$ (Abbildung 5.4, mit der APD ermittelt), was die Erwartung an eine lineare Abhängigkeit zwischen Tunnelstrom und Photonenintensität erfüllt (siehe Kapitel 2.3.4).

Spannungsabhängigkeit - Ausläufer über der Energieschwelle

Während der Analyse der Spannungsabhängigkeit fällt auf, dass die Breite der Spektren mit steigender Tunnelspannung zunimmt. Zudem sind Ausläufer zu beobachten, die über die Energieschwelle $E = eU_\mathrm{T}$ hinausgehen und in der Größenordnung von 20 meV bis 50 meV liegen. Diese sind nicht allein durch die thermische Verbreiterung der Fermi-Verteilung der Elektronen erklärbar.
Unter der Annahme einer begrenzten Lebensdauer der beteiligten Zustände und unter Berücksichtigung der Energie-Zeit-Unschärfe werden Simulationen durchgeführt, die eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Emissionsspektren liefern. Dabei ist die beste Passform durch die Lebensdauern von 50 fs und 80 fs gegeben. Diese Lebensdauer kann helfen, die Rolle der beteiligten elektronischen Zustände für den Prozess der Lichtemission, die durch tunnelnde Elektronen induziert wird, weiter zu verstehen. Dazu betrachtet man zunächst den Endzustand in der Probenoberfläche: Für die Lichtemission nahe der Energieschwelle muss die Energie des Endzustands in der Nähe der Fermi-Energie der Probe liegen. Unter der Annahme, dass sich die beteiligten elektronischen Zustände auf die Ag(111)-Oberfläche beziehen, wird die Lebensdauer der entsprechenden elektronischen

Zustände berücksichtigt. Im Rahmen der zeitaufgelösten Zwei-Photonen-Photoelektronen-Spektroskopie (2PPE-Spektroskopie[43]) wurde die Lebensdauer der entsprechenden elektronischen Zustände auf der Ag-Oberfläche in Abwesenheit einer Tunnelspitze untersucht [124, 125, 126] und festgestellt, dass die Lebensdauer

$$\Delta t \propto \frac{1}{(E - E_F)^2} \tag{5.8}$$

durch die Fermi-Liquid-Theorie gut beschrieben werden kann. Das bedeutet, dass die Zustände langlebig sein müssen und somit die Lebensdauer nur wenig zur Verbreiterung der Lichtemission beiträgt. Die beobachtete Verbreiterung ist höchstwahrscheinlich auf die Lebensdauer des Anfangszustands zurückzuführen. Unter der Annahme, dass sich die Anfangszustände in der mit Silber bedeckten Spitze befinden, wird die elektronische Lebensdauer maßgeblich durch die geometrische Struktur und elektronischen Zustände der Spitze bestimmt. Da diese jedoch weitestgehend unbekannt sind, ist es schwierig, die zu erwartende Lebensdauer abzuschätzen.

[43] engl. Two-Photon Photoelectron Spectroscopy

5.2 Mehr-Elektronen Photonen-Emission (Mehr-epe)

Bisher wurden ausschließlich Tunnelprozesse betrachtet, bei denen nur ein Elektron an der Emission eines Photons beteiligt ist und die angelegte Tunnelspannung eine Cutoff-Energie für die emittierten Photonen mit $h\nu_{\max} = eU_{\mathrm{T}}$ definiert. Die Breite der beobachteten Ausläufer lag in der Größenordnung von 20 meV bis 50 meV. In Abbildung 5.16 sind jedoch ab einem Tunnelstrom von etwa 5 nA auch Photonen mit einer Energie $eU_{\mathrm{T}} + 50\ \mathrm{meV} < h\nu_{\max}$ zu beobachten. Diese sind entsprechend Kapitel 2.3.4 auf Mehr-Elektronen Photonen-Emissionsprozesse zurückzuführen. Damit der für uns interessante Teil der Spektren in dem Energiefenster der CCD-Kamera liegt, wurde hier eine Tunnelspannung von 1,3 V gewählt. Zur Verdeutlichung der Photonenemission über der Energieschwelle wurde zudem in das Energiefenster um 1,3 eV hineingezoomt. Hier wird deutlich, dass bereits bei 5 nA über der Energieschwelle Photonen-Emission sichtbar ist. Mit 0,04 eV liegt dieser Ausläufer, entsprechend Kapitel 5.1.3, jedoch noch im Energiebereich der Lebensdauerverbreiterung. Bei höheren Tunnelströmen wie z. B. 500 nA überschreitet die Photonenenergie die Energie der angelegten Tunnelspannung, also die Energie eines einzelnen Elektrons, sogar um etwa 0,8 eV. Dieses Phänomen kann nicht über die Lebensdauer erklärt werden, aber über die Zwei-Elektronen Photonen-Emission (2epe).

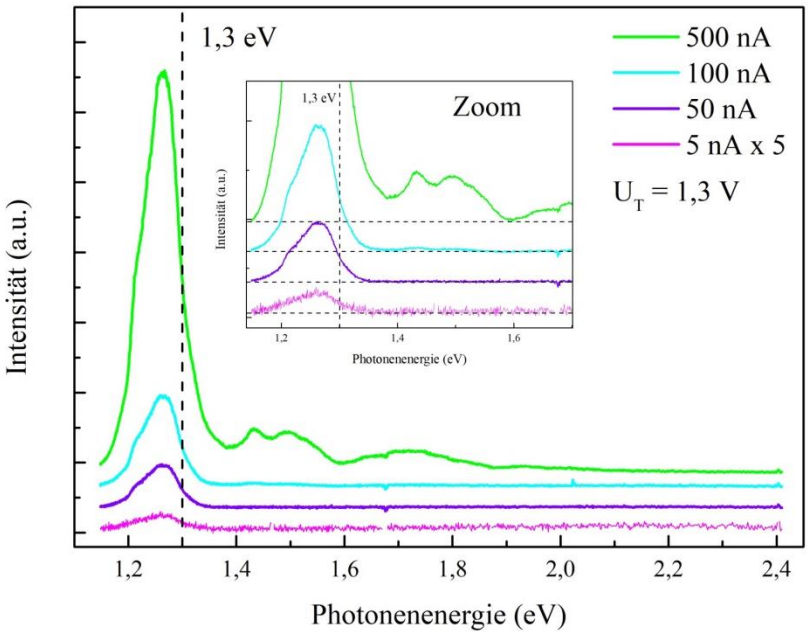


Abbildung 5.16: Emissionsspektren bei verschiedenen Tunnelströmen über der Cutoff-Energie. Das Zoom in der Abbildung dient der besseren Darstellung der Emission über der Energieschwelle. Für eine übersichtlichere Darstellung sind die Spektren mit einem konstanten Offset versetzt aufgetragen. $\boldsymbol{U_{\mathrm{T}} = 1,3\ \mathrm{V}}$, $\boldsymbol{I_{\mathrm{T}} = 5\ \mathrm{nA} - 500\ \mathrm{nA}}$, Integrationszeit $\boldsymbol{t = 100\ \mathrm{s}}$, Gitter **150 Striche/mm**, $\boldsymbol{T = 80\ \mathrm{K}}$.

Auffällig ist, dass die Form des Emissionspeaks bei 1,26 eV unverändert bleibt. Die Intensität nimmt jedoch mit steigender Stromstärke zu. Dies ist ein Indiz dafür, dass es während der Messung zu keiner makroskopischen Änderung der Spitzen-

geometrie etc. und somit auch zu keiner Änderung der TIPs kam. Es kann also ausgeschlossen werden, dass Veränderungen oberhalb der Schwelle aufgrund sog. Spitzeneffekte aufgetreten sind.

5.2.1 Spannungsabhängigkeit des 2epe-Prozesses

Zur Untersuchung der Spannungsabhängigkeit der 2epe-Prozesse wurden die Spektren bei einem festen Tunnelstrom von 10 µA und verschiedenen Tunnelspannungen, wie in Abbildung 5.17 dargestellt, aufgenommen. Erneut ist eine Photonen-Emission oberhalb der Cutoff-Energie zu beobachten. Zur Veranschaulichung der detektierten Photonen oberhalb der angelegten Spannung, also der 2epe, ist jeweils die Fläche des Spektrums ab der einfachen Energie farblich markiert. Auch hier bleibt die Form der Spektren gleich, während die Intensität bei Erhöhung der Tunnelspannung zunimmt. Dies ist vor allem am Emissionspeak bei 1,35 eV zu erkennen.

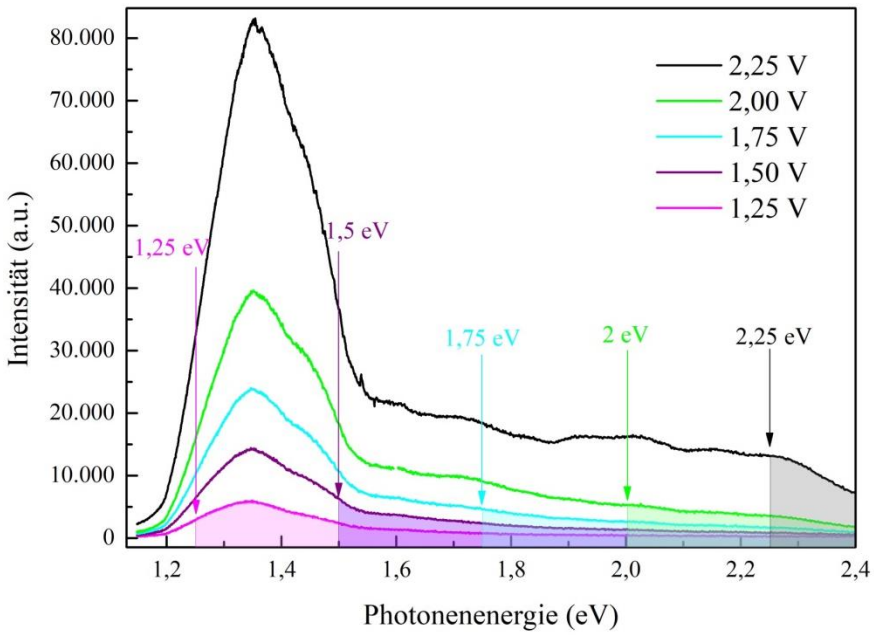


Abbildung 5.17: 2epe-Emissionsspektren bei verschiedenen Tunnelspannungen. Die eingefärbte Fläche dient der Verdeutlichung der Emission oberhalb der einfachen Elektronenenergie $\boldsymbol{E = eU_T}$. $\boldsymbol{I_T = 10\ \mu A}$, Integrationszeit $\boldsymbol{t = 100\ s}$, Gitter **150 Striche/mm**, Gemessen bei RT.

5.2.2 Beginn (Onset) der Photonenintensität beim 2epe-Prozess

Nun stellt sich die Frage, wie weit die Intensität der 2epe-Prozesse reicht. Dazu sind in Abbildung 5.18a und Abbildung 5.18b zwei Emissionsspektren dargestellt, die bei kleineren Tunnelspannungen aufgenommen wurden, um die Emission der 2epe-Prozesse im Energiefenster des Detektors darstellen zu können. Es wurde eine Tunnelspannung von 0,85 V und 0,9 V gewählt, damit man die Photonenintensität bis zur zweifachen Energie, also 1,7 eV und 1,8 eV detektieren kann. Um den Beginn der Photonenintensität (sog. Onset) genauer bestimmen zu können,

sind beide Emissionsspektren, wie in Kapitel 5.1.2, mit einem bei 2,4 V aufgenommenem Referenzspektrum normiert (Abbildung 5.18c und d).

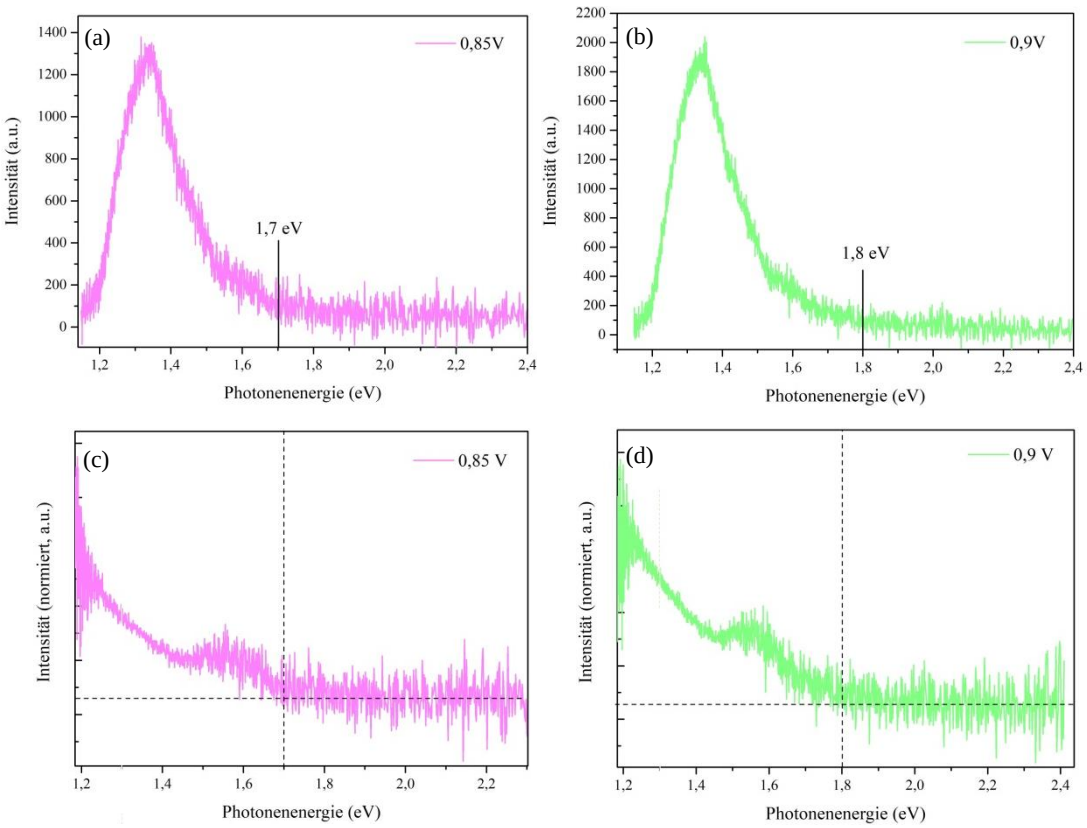


Abbildung 5.18: Vergleich von zwei Emissionsspektren bei einer Spannung von (a) $\mathbf{0,85\ V}$ und $\mathbf{0,9\ V}$. Zur Bestimmung des Onsets sind die Spektren in (c) und (d) normiert dargestellt. $\boldsymbol{I_T = 10\ \mu A}$, Integrationszeit $\boldsymbol{t = 100\ s}$, Gitter $\mathbf{150\ Striche/mm}$, Gemessen bei RT.

Anhand der Emissionsspektren ist zu erkennen, dass zunächst oberhalb der zweifachen Energie keine Photonenintensität vorliegt. Die Photonenintensität endet in beiden Emissionsspektren jeweils bei der doppelten Photonenenergie. Diese Beobachtung zeigt, dass sich der Onset mit der zweifachen Tunnelspannung verschiebt. Der spannungsabhängige Onset der Photonenintensität ist ein Hinweis dafür, dass ein Zwei-Elektronen Photonen-Emissionsprozess mit $eU_T < h\nu_{max} < 2eU_T$ vorliegt.

5.2.3 Vergleich der 1epe- und 2epe-Prozesse

Abbildung 5.19 greift einen weiteren wichtigen Punkt auf, nämlich den Vergleich der 1epe- und 2epe-Prozesse. Dazu wurde für die Messung ein passendes spektrales Fenster eingestellt, in dem sowohl das Emissionsspektrum des 1epe-Prozesses als auch des 2epe-Prozesses abgebildet wurde. Für den Vergleich wurde für die Aufnahme des 1epe-Spektrums eine Tunnelspannung von 2,5 V (zweifache Energie) und für das 2epe-Spektrum 1,25 V (einfache Energie) gewählt. Der Tunnelstrom betrug bei beiden Emissionsspektren 3,8 µA. Zu beachten ist, dass die Photonenintensitäten für den Vergleich angepasst sind. Dazu ist das Emissions-

spektrum des 2epe-Prozesses mit dem Faktor 30 multipliziert. Zudem ist dieses Spektrum geglättet.

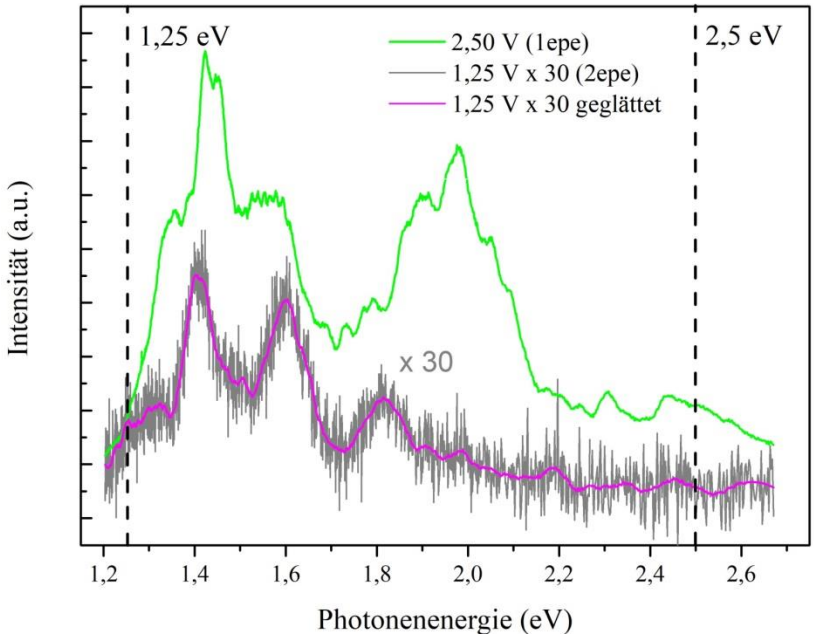


Abbildung 5.19: Vergleich der Emissionsspektren bei $\mathbf{1,25\ V}$ (grau/pink, 2epe) und $\mathbf{2,5\ V}$ (grün, 1epe). Der graue Graph ist zur Vergleichbarkeit mit einem Faktor $\mathbf{30}$ multipliziert und geglättet (pink). Der spektrale Verlauf ist trotz eines großen Intensitätsunterschieds sehr ähnlich. $\boldsymbol{I_T = 3,8\ \mu A}$. Integrationszeit $\boldsymbol{t = 100\ s}$, Gitter $\mathbf{150\ Striche/mm}$, Gemessen bei RT.

Die Gegenüberstellung der Emissionsspektren zeigt einen deutlichen Intensitätsunterschied zwischen dem 1epe- und dem 2epe-Prozess. Somit ist der 1epe-Prozess wahrscheinlicher als der 2epe-Prozess. Die spektralen Eigenschaften weisen, bis auf den zweiten großen Peak beim 1epe-Spektrum, eine starke Ähnlichkeit auf. Bei beiden Emissionsspektren sind zwar dieselben Hauptpeaks zu beobachten, jedoch sind die Relationen der Intensitäten verändert. Das 1epe-Spektrum hat bei etwa 1,42 eV einen Hauptpeak. Darauf folgt ein weiterer kleinerer Peak bei etwa 1,58 eV. Diese Peaks sind auch in dem 2epe-Spektrum zu sehen. Doch ihre Gewichtung ist anders. Hier haben beide Peaks fast dieselbe Höhe. Zudem nimmt die Intensität beim 2epe-Spektrum bei hohen Photonenenergien ab. Offenbar werden energetisch hohe Moden beim 2epe-Prozess verhältnismäßig zum 1epe-Prozess mit einer geringeren Wahrscheinlichkeit angeregt als die Moden mit einer kleineren Energie.

5.2.4 Stromabhängigkeit des 2epe-Prozesses

Unter der Annahme, dass jeweils zwei Elektronen unabhängig voneinander tunneln, wäre ein quadratischer Zusammenhang zwischen Photonenintensität und Tunnelstrom im Falle des 2epe-Prozesses zu erwarten (siehe Kapitel 2.3.4). Zur Untersuchung der Stromabhängigkeit des 2epe-Prozesses wurden zunächst mehrere Emissionsspektren bei einer Tunnelspannung von $U_T = 1{,}1\ \mathrm{V}$ aufgenommen

(Abbildung 5.20). Der Tunnelstrom I_T wurde zwischen 1 µA und 7 µA variiert. Die Emissionsspektren zeigen, dass die Photonenintensität bei Erhöhung des Tunnelstroms stetig zunimmt und die spektralen Eigenschaften sich durch die Variation des Tunnelstroms nicht ändern.

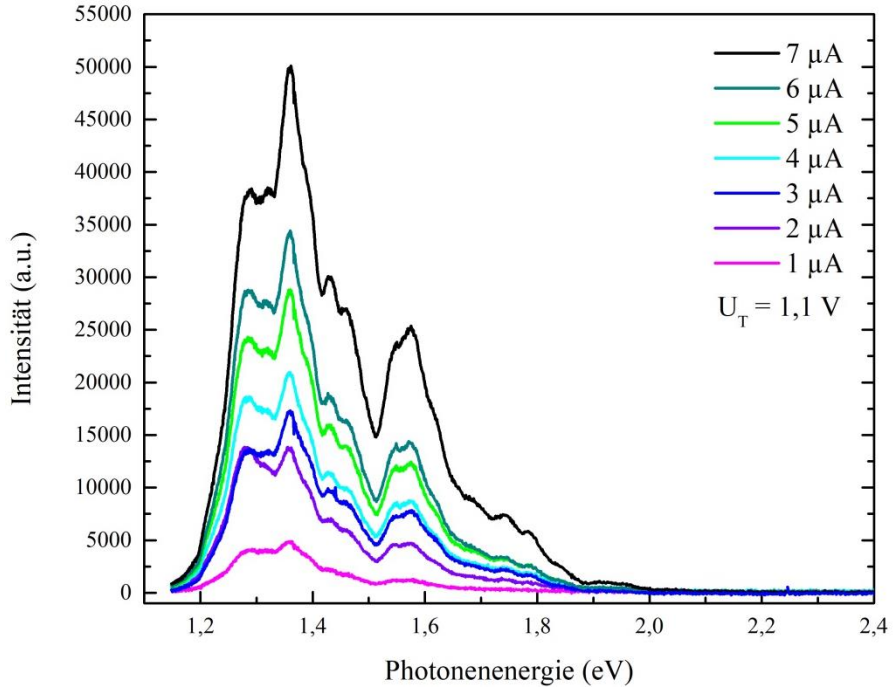


Abbildung 5.20: Variation des Tunnelstroms bei 2epe-Prozessen. Zu sehen sind sieben Emissionsspektren, die bei verschiedenen Tunnelströmen zwischen **1 µA** und **7 µA** aufgenommen wurden. Die Intensität der Emissionsspektren nimmt durch die Erhöhung des Tunnelstroms stetig zu. $U_T = 1{,}1$ **V,** Integrationszeit $t = 100$ **s**, Gitter **150 Striche/mm**, Gemessen bei RT.

Um die quadratische Abhängigkeit des 2epe-Prozesses zu belegen, sind in Abbildung 5.21 die Emissionsintensitäten über den spektralen Bereich integriert und gegen den zugehörigen Tunnelstrom aufgetragen. Die dazugehörige Potenzanpassung ergibt eine Potenzfunktion vom Grad $1{,}86 \pm 0{,}42$.
Wie für den 1epe-Prozess wurde auch für den 2epe-Prozess eine direkte Messung der Abhängigkeit der Photonenintensität vom Tunnelstrom mit der APD durchgeführt. Diesmal wurde der Tunnelstrom bei einer konstanten Tunnelspannung von $U_T = 1{,}37$ V zwischen 0,01 nA und 5 µA variiert. Ein 495 nm Longpass[44]-Filter sowie ein 900 nm Shortpass[45]-Filter sorgen dafür, dass nur Photonen im Bereich von 1,37 eV bis 2,5 eV detektiert werden. Das bedeutet, dass nur Photonen durchgelassen werden, die aufgrund der 2epe-Prozesse entstehen. Die Potenzanpassung in Abbildung 5.22 ergibt in guter Näherung eine Potenz von 1,9 und weist auf einen quadratischen, also einen nicht linearen, Zusammenhang zwischen Photonenintensität und dem Tunnelstrom hin.

[44] Ein Longpass-Filter (LP-Filter) ist ein optischer Filter, der kürzere Wellenlängen abschwächt/absorbiert und längere Wellenlängen über den aktiven Bereich eines Spektrums transmittiert.
[45] Ein Shortpass-Filter (SP-Filter) ist ein optischer Filter, der kürzere Wellenlängen transmittiert und längere Wellenlängen über den aktiven Bereich eines Spektrums abschwächt/absorbiert.

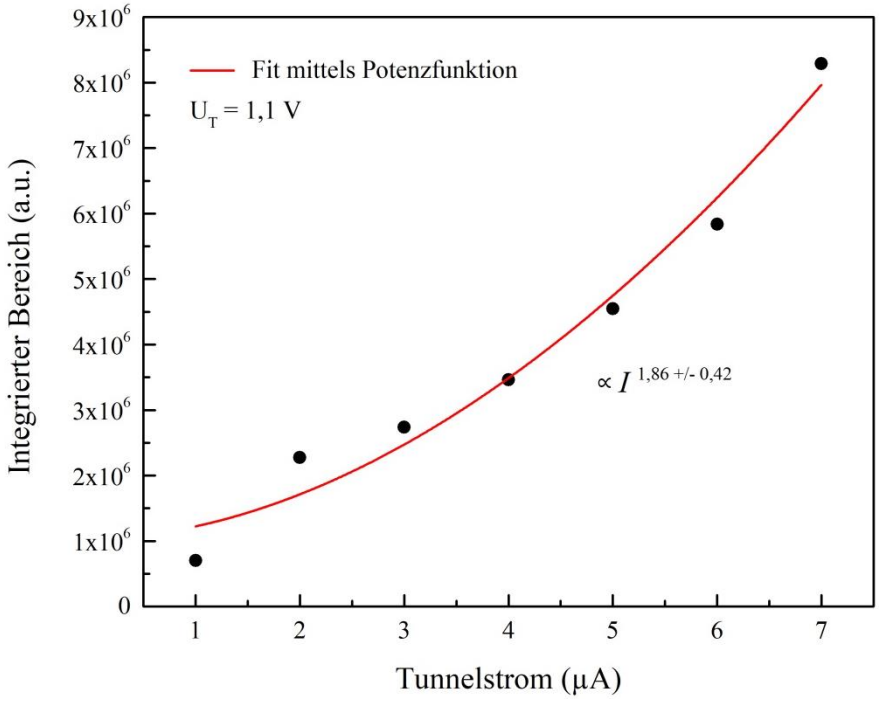


Abbildung 5.21: Emissionsintensität in Abhängigkeit vom Tunnelstrom beim 2epe-Prozess. Der Fit einer Potenzfunktion ergibt eine Potenz von $\mathbf{1,86}$ mit einem Standardfehler von $\mathbf{0,42}$.

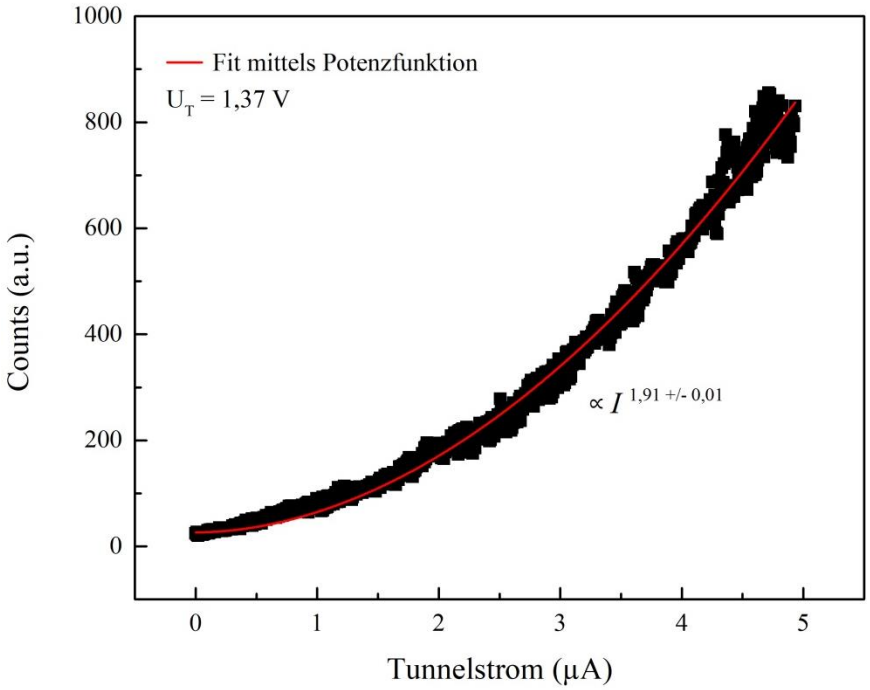


Abbildung 5.22: Direkte Messung der Emissionsintensität in Abhängigkeit vom Tunnelstrom mit der APD. Für diese Messung wurden Shortpass- und Longpass-Filter eingesetzt, die nur Photonen der 2epe-Prozesse durchlassen. Der Fit einer Potenzfunktion ergibt in guter Näherung eine Potenz von $\mathbf{1,91}$. Gemessen bei RT und $\boldsymbol{U_T = 1,37\ V}$.

5.2.5 Spannungsabhängigkeit des 3epe-Prozesses

Analog kann nun zum 1epe- und 2epe-Prozess die Untersuchung der Mehr-Elektronen Photonen-Emissions-Prozesse, wie z. B. der 3epe-Prozess, fortgeführt werden. In Abbildung 5.23 ist ein Emissionsspektrum dargestellt, das den 2epe-Prozess und den 3epe-Prozess zeigt. Beide Prozesse werden durch die Markierung bei 1,3 eV (das Zweifache der angelegten Tunnelspannung) getrennt. Auffällig ist, dass die prominente 3epe-Anregungsmode bei 1,36 eV eine höhere Intensität aufweist als die 2epe-Mode.

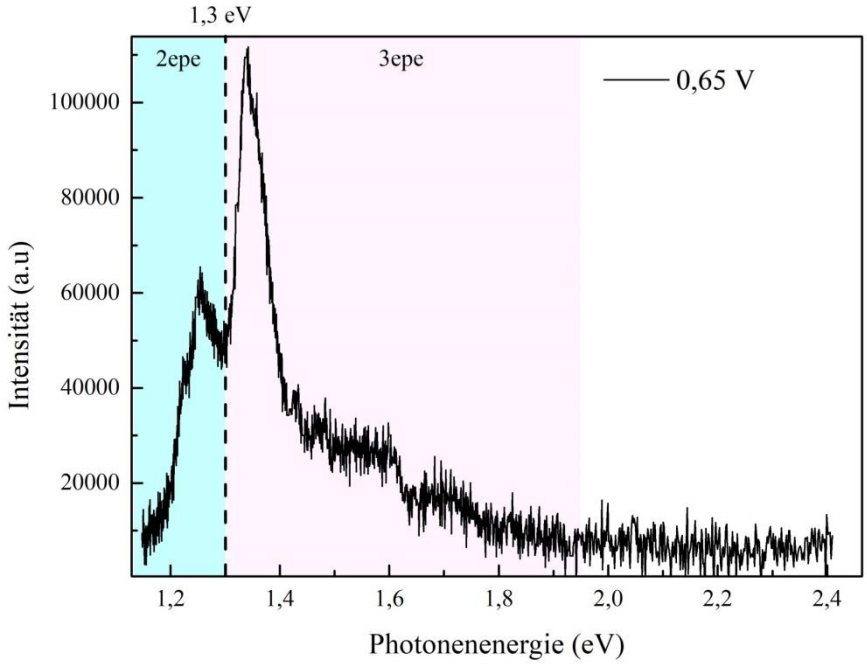


Abbildung 5.23: Mögliche Anregungsmoden der 2epe- und 3epe-Prozesse. Die Markierung bei $\mathbf{1,3\ eV}$ trennt die 2epe-Prozesse von den 3epe Prozessen. $\boldsymbol{I_T = 10\ \mu A}$, $\boldsymbol{U_T = 0,65\ V}$, Integrationszeit $\boldsymbol{t = 100\ s}$, Gitter $\mathbf{150\ Striche/mm}$, Gemessen bei RT.

In Abbildung 5.24 sind zum Vergleich mehrere 3epe-Emissionsspektren, die bei verschiedenen Tunnelspannungen aufgenommen wurden, dargestellt. Zur Veranschaulichung der 3epe-Prozesse wurde jeweils die Fläche des Spektrums zwischen der zweifachen und dreifachen Photonenenergie farblich markiert. Die Onsets der Spektren sind durch Pfeile markiert. Wie bereits bei den 2epe-Prozessen beobachtet, folgt der Onset im Fall der 3epe-Prozesse analog der dreifachen Tunnelspannung. Auch hier haben die Emissionsspektren eine ähnliche Form, aber unterschiedliche Intensitäten, sodass man wieder davon ausgehen kann, dass dieselben Anregungsmoden beteiligt waren. Zudem kann auch eine makroskopische Änderung der Spitzengeometrie trotz des hohen Tunnelstroms von $I_T = 10\ \mu A$ ausgeschlossen werden.

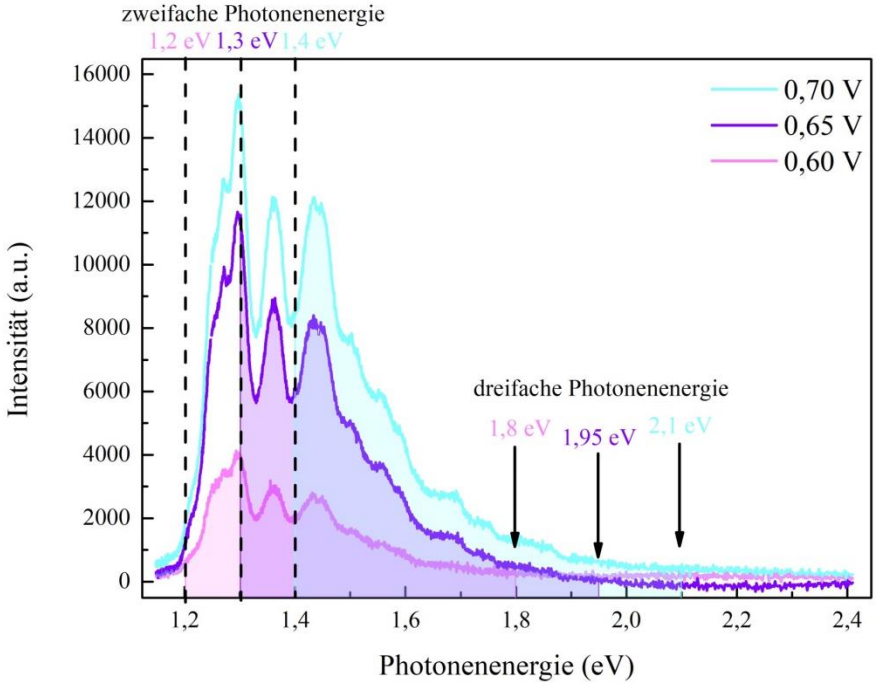


Abbildung 5.24: 3epe-Emissionsspektren bei verschiedenen Tunnelspannungen. Die eingefärbte Fläche dient der Verdeutlichung der Emission oberhalb der zweifachen Elektronenenergie $\boldsymbol{E = eU_T}$. Die Pfeile markieren die dreifache Photonenenergie. $\boldsymbol{I_T = 10\ \mu A}$, Integrationszeit $\boldsymbol{t = 100\ s}$, Gitter **150 Striche/mm**, Gemessen bei RT.

5.2.6 Vergleich der 3epe mit 1epe- und 2epe-Prozessen

In Abbildung 5.25 wird das Emissionsspektrum des 3epe-Prozesses (0,65 V) mit den Spektren bei der doppelten (1,3V) und dreifachen Energie (1,95 V) verglichen. Dazu wird das 3epe-Spektrum, das bei $U_T = 0{,}65$ V aufgenommen wurde, mit dem Faktor 50 multipliziert. Aufgrund der geringen Photonenintensität sind die Anregungsmoden bei den höheren Energien nicht so sehr ausgeprägt wie bei den Spektren, die bei einer höheren Tunnelspannung aufgenommen wurden. Das Spektrum in rosa ($U_T = 0{,}65$ V) zeigt in dem spektralen Fenster bis 1,3 eV den 2epe- und ab 1,3 eV den 3epe-Prozess, während das dunkelblaue Emissionsspektrum ($U_T = 1{,}3$ V) bis 1,3 eV den 1epe- und ab 1,3 eV den 2epe-Prozess widergibt. Das Spektrum, das bei der dreifachen Energie von 0,65 V aufgenommen wurde, beinhaltet bis 1,95 eV den 1epe-Prozess und ab 1,95 eV den 2epe-Prozess. Der Vergleich zeigt, dass sich die spektrale Form der Emissionsspektren nicht ändert.

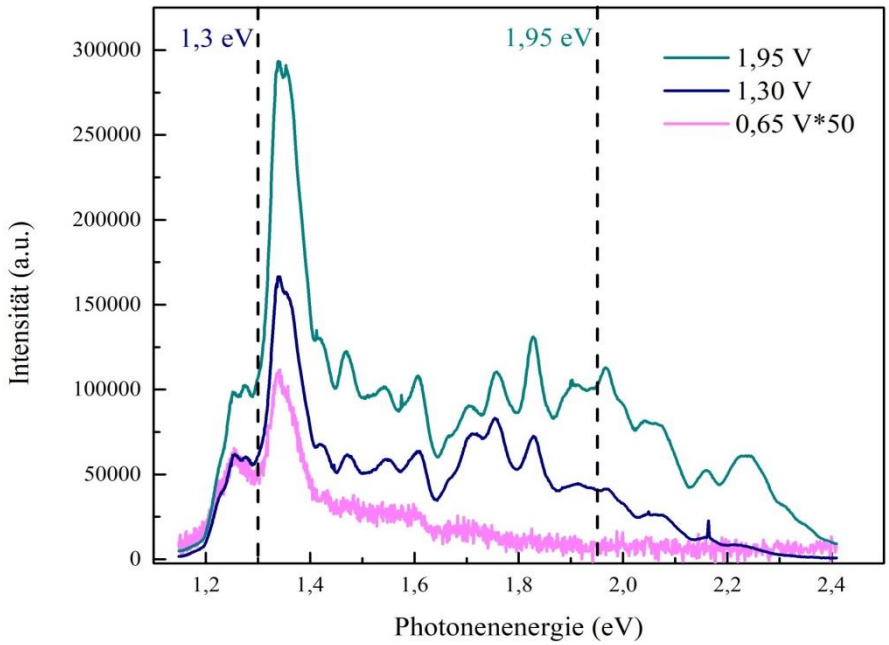


Abbildung 5.25: Vergleich des Emissionsspektrums des 3epe-Prozesses mit den Spektren bei der doppelten und dreifachen Energie. Der Graph in rosa ($\boldsymbol{U_T = 0,65\ V}$) ist zur Vergleichbarkeit mit einem Faktor **50** multipliziert. $\boldsymbol{I_T = 10\ \mu A}$, Integrationszeit $\boldsymbol{t = 100\ s}$, Gitter **150 Striche/mm**, Gemessen bei RT.

5.2.7 Stromabhängigkeit des 3epe-Prozesses

Die Messung der Stromabhängigkeit der Drei-Elektronen Photonen-Emission erwies sich als eine große Herausforderung. Aufgrund der geringen Wahrscheinlichkeit der 3epe-Prozesse folgt eine geringe Photonenintensität, sodass eine Messung bei hohen Tunnelströmen im µA-Bereich notwendig war. Ein großer Tunnelstrom führt zu einem kleineren Tunnelabstand, sodass Instabilitäten bzw. eine Kollision zwischen Spitze und Probe möglich sind. In Abbildung 5.26 ist die Variation des Tunnelstroms zwischen 10 nA und 5 µA bei einer festen Spannung von $U_T = 0{,}6$ V dargestellt. Die Photonen unterhalb der Energie von 1,38 eV, die (bis 1,2 eV) durch den 2epe-Prozess entstehen, wurden aufgrund eines Shortpass-Filters im Wellenlängenbereich von 900 nm (1,38 eV) nicht aufgenommen. Obwohl die geringe Anzahl der Photonen die Bestimmung der Stromabhängigkeit im Falle der 3epe-Prozesse erschwerte, weist eine Potenzanpassung vom Grad 2,7 trotzdem auf einen 3epe-Prozess hin. Um die Photonenintensität zu erhöhen, wurde die Tunnelspannung, wie in Abbildung 5.27 zu sehen, auf $U_T = 0{,}7$ V erhöht. Für diese Messung wurde daher ein Shortpass-Filter im Wellenlängenbereich von 800 nm (1,55 eV) eingesetzt. Auf diese Weise wurden die Photonen ab der doppelten Photonenenergie von 1,4 eV blockiert. Auch diese Messung weist auf eine kubische Stromabhängigkeit der Photonenintensität hin. Die Potenzanpassung ergibt für die Potenz einen Wert von 3,05. Dies spricht für einen kubischen Zusammenhang zwischen Photonenintensität und Tunnelstrom.

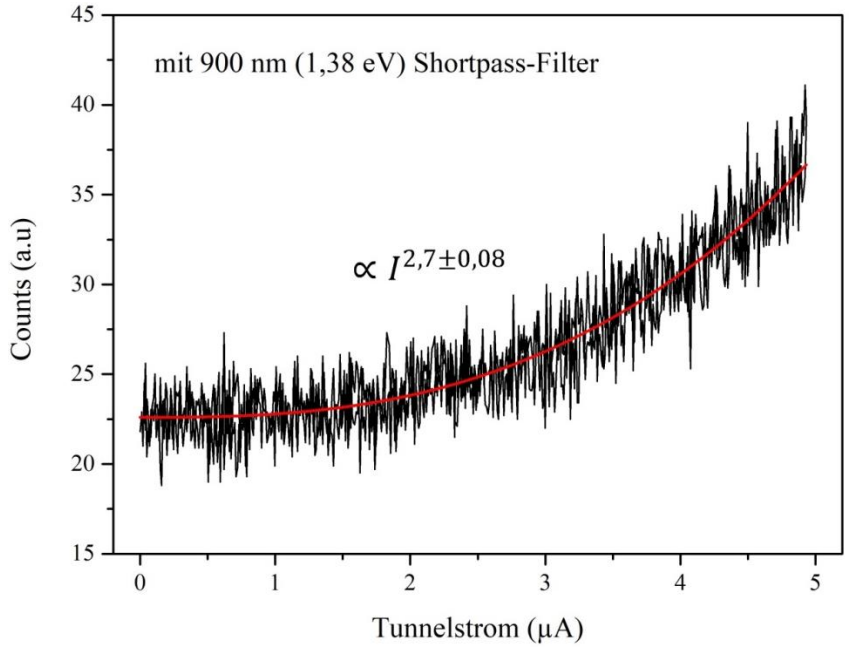


Abbildung 5.26: Direkte Messung der Emissionsintensität in Abhängigkeit vom Tunnelstrom mit Hilfe der APD. Für diese Messung wurde ein Shortpass-Filter bei $\mathbf{1,38\ eV}$ eingesetzt, das nur Photonen der 3epe-Prozesse durchlässt. Der Fit einer Potenzfunktion ergibt eine Potenz von $\mathbf{2,7}$. Gemessen bei RT und $\boldsymbol{U_T = 0,6\ V}$.

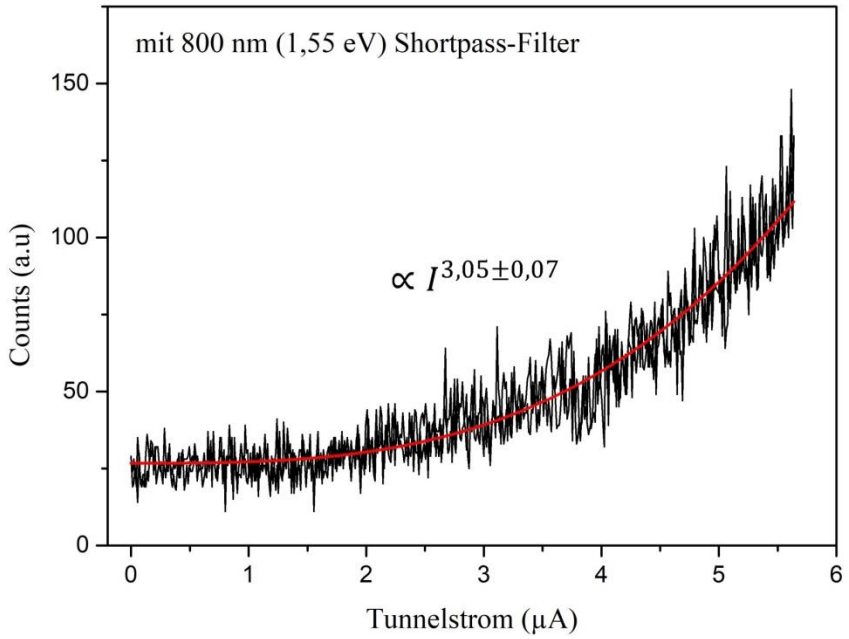


Abbildung 5.27: Direkte Messung der Emissionsintensität in Abhängigkeit des Tunnelstroms mit Hilfe der APD. Für diese Messung wurde ein Shortpass-Filter bei $\mathbf{1,55\ eV}$ eingesetzt, der nur Photonen der 3epe-Prozesse durchlässt. Der Fit einer Potenzfunktion ergibt eine Potenz von $\mathbf{3,05}$. Gemessen bei RT und $\boldsymbol{U_T = 0,7\ V}$.

5.2.8 Diskussion

Spannungsabhängigkeit

In Kapitel 5.2.1 wird zunächst die Spannungsabhängigkeit der 2epe-Prozesse untersucht. Dabei sind Ausläufer zu beobachten, die eine Breite bis zur zweifachen Elektronenenergie haben. Der Vergleich der 1epe- und 2epe-Spektren in Abbildung 5.19 zeigt, dass zwar ein deutlicher Intensitätsunterschied vorliegt, aber dass beide Spektren, bis auf den zweiten großen Peak beim 1epe-Spektrum, dieselben spektralen Eigenschaften, d. h. dieselben TIPs, beinhalten. Das bedeutet, dass die vorliegenden hohen Tunnelströme den physikalischen Entstehungs- und Zerfallsprozess der TIPs nicht beeinflussen. Die spektralen Eigenschaften hängen also nur von dem Zusammenspiel der Spitze und Probe ab. Das 1epe-Spektrum kann somit als Fingerabdruck der Plasmonen des Nanoresonators betrachtet werden, der aus der Probe und aus dem spezifischen Ende der Tunnelspitze bestimmt wird [41]. Die Begründung, dass der zweite große Peak um 2 eV beim 2epe-Spektrum nicht vorliegt, liegt möglicherweise darin, dass die Wahrscheinlichkeit des 2epe-Prozesses mit zunehmender Photonenenergie abnimmt.

Stromabhängigkeit

Anschließend wird in Abbildung 5.21 und in Abbildung 5.22 auf die Stromabhängigkeit der Photonenintensität eingegangen. Eine Potenzanpassung ergibt eine Potenzfunktion vom Grad $1{,}86 \pm 0{,}42$ und $1{,}91 \pm 0{,}01$, was die Erwartungen einer quadratischen Abhängigkeit zwischen Tunnelstrom und Photonenintensität bei 2epe-Prozessen erfüllt. Pechou et al. [56] beobachten eine Photonenemission mit $eU_\mathrm{T} < h\nu_\mathrm{max}$ bei Au-Au-Übergängen, während Hoffmann et al. 2epe-Prozesse auf Natrium-Lagen auf Cu(111) untersucht haben [6]. Die Photonenemission über der Energieschwelle erklären Pechou et al. durch die erhöhte Temperatur in der Tunnelbarriere, sodass die Fermi-Verteilungen der Spitze und Probe verschmieren und der Zustand $eU_\mathrm{T} < h\nu_\mathrm{max}$ gelockert wird. Die hier beobachteten Photonenintensitäten gehen bis zur doppelten Elektronenenergie. Für das Emissionsspektrum z. B. in Abbildung 5.18a gilt also $h\nu - |eU_\mathrm{T}| \approx 0{,}85$ eV, sodass mit $E = kT$ für die Temperatur in der Tunnelbarriere $T \approx 9800$ K folgt. Solche Temperaturen sind nach jüngsten Berechnungen nicht zu erwarten [127]. Nach Downes et al. [128] wird die Lichtemission durch ein Spektrum eines schwarzen Körpers aus einem erhitzten Elektronengas hervorgerufen. Da die Form unserer Spektren eindeutig durch Anregungsmodi der TIPs vorgegeben ist und nicht zu einem Spektrum eines schwarzen Körpers passt, wird diese Interpretation verworfen. Die Gruppe von Berndt erklärt die Photonenemission oberhalb der einfachen Energieschwelle ($eU_\mathrm{T} < h\nu_\mathrm{max}$) mit dem Hot-Hole- und dem Auger-ähnlichen-Prozess (siehe Abbildung 2.17) [6, 57]. Dabei wiederlegen ihre Berechnungen der Stromabhängigkeit mit $I^{1,5}$ für den Auger-ähnlichen Prozess und mit $I^{1,6}$ für den Hot-Hole-Prozess ihre experimentellen Daten. Diese Werte passen jedoch nicht zu unseren

2epe-Messungen, in Abbildung 5.21 und Abbildung 5.22 von $I^{1,86}$ und $I^{1,91}$, die näher an einer quadratischen Abhängigkeit sind.
In Abbildung 5.26 und Abbildung 5.27 konnte ein kubischer Zusammenhang zwischen Tunnelstrom und Photonenintensität festgestellt werden. Jedoch sind die höheren Prozesse, wie der 3epe-Prozess, nicht mit dem Hot-Hole- und dem Auger-ähnlichen-Modell erklärbar. Die Photonen-Emission in dritter Ordnung beobachten auch Peters et al. [7]. In Anlehnung an [62, 63, 129] entwickeln sie ein Modell für Streuprozesse höherer Ordnung zwischen n Elektronen, um die Lichtemission mit Photonenenergien von neU_T interpretieren zu können. Dabei modellieren sie das spitzeninduzierte TIP als gedämpften LC-Kreis, der Energien von Tunnelelektronen absorbiert und Photonen mit Energien $eU_\mathrm{T} < h\nu_\mathrm{max}$ emittiert. Die charakteristischen Merkmale der Spektren, die relativen Intensitäten und die Skalierung mit der Leitfähigkeit erklären sie mit der Elektron-Plasmon-Wechselwirkung höherer Ordnung. Sie schließen hohe Elektronentemperaturen als Grund für die Lichtemission über der Energieschwelle aus.

5.3 Ein- und Mehr-epe bei gepulster Tunnelspannung

Wie bereits in Kapitel 2.4 erklärt wurde, ist es möglich mit Hilfe von kurzen Spannungspulsen in der Tunnelbarriere den Tunnelstrom kurzzeitig zu erhöhen, ohne dass die Regelung darauf reagiert und die Spitze nachgefahren wird. Auf diese Weise können Spitze-Probe-Kollisionen vermieden werden. Dazu ist es vorerst wichtig zu wissen, welchen Einfluss der Versuchsaufbau sowie die Verdrahtung des STMs auf die Form der Spannungspulse in der Tunnelbarriere haben.

5.3.1 Pulsprofil in der Tunnelbarriere

Die Analyse der Tunnelspannungspulse in der Tunnelbarriere erfolgte mit einem analogen Pulsgenerator an einem System aus einer Silber bedeckten Pt-Ir-Spitze und einer Ag(111)-Probe bei Raumtemperatur. Die emittierten Photonen wurden mit der Avalanche Photodiode in Kombination mit der in Kapitel 2.4.2 vorgestellten zeitlich korrelierten Photonen Zählung detektiert. Abbildung 5.28 zeigt eine schwarze Kurve, die den Spannungsverlauf eines Rechteckpulses aus dem Pulsgenerator wiedergibt.

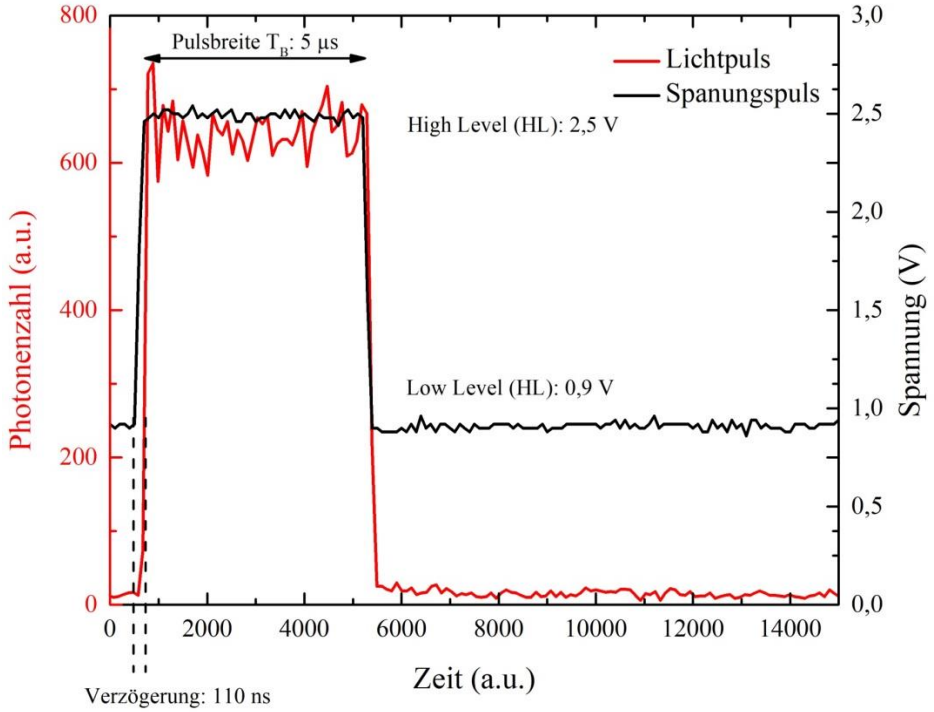


Abbildung 5.28: Einkopplung eines Spannungspulses in die Tunnelbarriere und zeitlicher Verlauf der Lichtemission. Schwarz: Spannungssignal vom Pulsgenerator gemessen mit einem Oszilloskop. Rot: zeitlicher Verlauf des detektierten Lichtes. $\boldsymbol{I_T = 180\ pA}$, Tunnelspannungspuls mit $\boldsymbol{HL = 2,5\ V}$, $\boldsymbol{LL = 0,9\ V}$, $\boldsymbol{T_P = 10\ \mu s}$, $\boldsymbol{T_B = 5\ ns}$. Das Histogramm wurde über eine Messzeit von **60 s** aufgenommen. Gemessen bei RT.

Diese Kurve wurde mit einem schnellen Oszilloskop gemessen. Die rote Kurve gibt den zeitlichen Verlauf der gemessenen Lichtemission, den sog. Lichtpuls, wider. Dieser ist laut Grosse et al. die Antwort der Tunnelbarriere auf die Tunnelspannung und kann sich, aufgrund von Reflexionen und Absorptionen des Sig-

nals in der Verkabelung, vom zeitlichen Verlauf des Tunnelspannungssignals unterscheiden [9]. Zwischen dem angelegten Tunnelspannungs- und Lichtpuls liegt gemäß Abbildung 5.28 eine zeitliche Verzögerung von etwa 110 ns.
In Abbildung 5.29a sind zwei Pulse zu sehen, die mit einer Pulsbreite T_B von jeweils 25 ns in die Tunnelbarriere eingekoppelt wurden. Dabei hat der zweite Puls eine Verzögerung Δt von 900 ns. Im zeitlichen Verlauf des Spannungspulses (schwarze Kurve) ist nach dem ersten Puls ein „Nachpuls“ zu beobachten. Im zeitlichen Verlauf der Lichtemission (rote Kurve) ist der „Nachpuls“ nur bei genauer Betrachtung zu sehen.

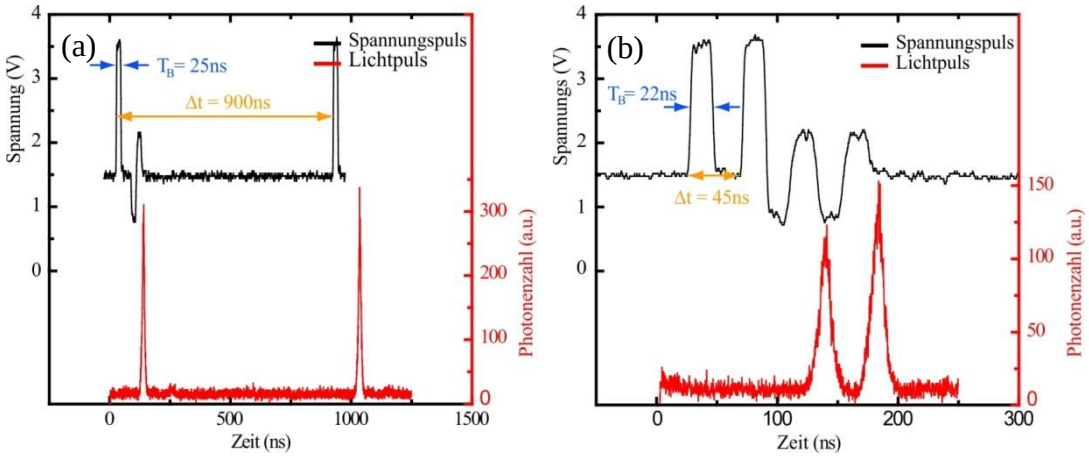


Abbildung 5.29: Einkopplung von Doppelpulsen in die Tunnelbarriere. (a) Die Pulsbreite $\boldsymbol{T_B}$ beträgt jeweils **25 ns**. Zwischen den Pulsen liegt eine Verzögerung $\boldsymbol{\Delta t}$ von **900 ns** vor. Die schlechte Impedanzanpassung des STMs führt zu Reflexionen des Spannungspulses (schwarze Kurve). (b) Die Pulsbreite $\boldsymbol{T_B}$ beträgt jeweils $\boldsymbol{22\ ns}$. Zwischen den Pulsen liegt eine Verzögerung $\boldsymbol{\Delta t}$ von **45 ns** vor. Aufgrund der Zuleitungen bis zum Tunnelkontakt werden die Lichtpulse (rote Kurve) verformt. Gemessen bei RT. $\boldsymbol{HL = 3,5\ V,\ LL = 1,5\ V}$.

Abbildung 5.29b zeigt einen Doppelpuls mit einer höheren Auflösung. Hier beträgt die Verzögerung Δt nur 45 ns, sodass die „Nachpulse“ zeitlich erst nach dem zweiten Puls erscheinen. Auf diese Weise besteht auch kein Einfluss der reflektierten Pulse auf die Messung. Des Weiteren zeigt der zeitliche Verlauf der Lichtemission (rote Kurve), dass es schon fast zum Überlapp beider Pulse kommt und die Pulsform verzerrt ist. Es liegen also keine Rechteckpulse in der Lichtemission vor. Die Verformung der Lichtpulse entsteht durch die Zuleitungen bis zur Tunnelbarriere. Die Anstiegs- und Abfallzeiten des Lichtpulses, die in Abbildung 5.30 dargestellt sind, liegen im Bereich von wenigen Nanosekunden. Dies deutet auf eine bereits gut optimierte Verkabelung des Eigenbau STMs hin. Gemessen wurde eine Anstiegszeit von etwa 1,7 ns und eine Abfallzeit von etwa 2,7 ns.

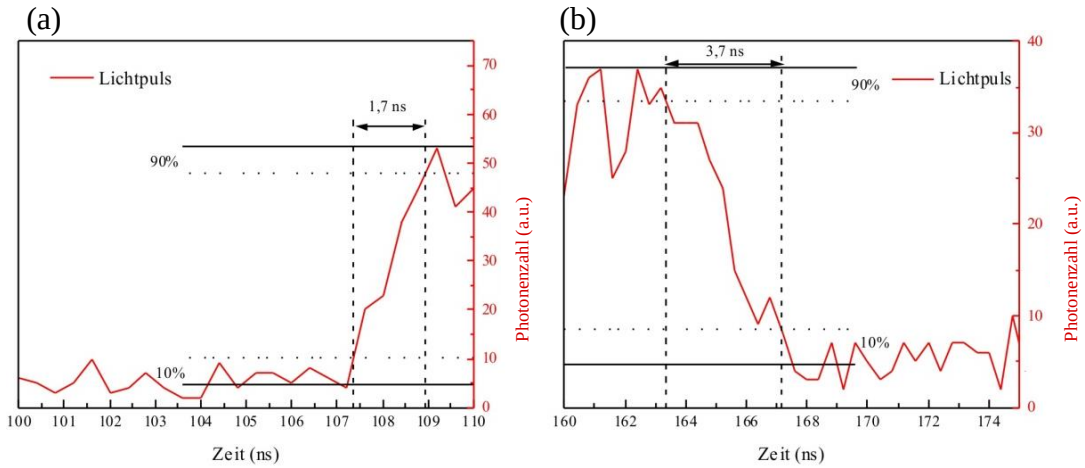


Abbildung 5.30: Anstiegs- und Abfallzeiten der an der Tunnelbarriere ankommenden Pulse. (a) Die Anstiegszeit liegt etwa bei **1, 7 ns** und (b) die Abfallzeit bei etwa **3, 7 ns**. Gemessen bei RT.

5.3.2 Ein-Elektron Photonen-Emission (1epe)

Im Folgenden werden Messdaten vorgestellt, die bei einer gepulsten Tunnelspannung aufgenommen wurden. Dabei wurden die Reckteckpulse von dem digitalen Pulsgenerator (Arbitrary Waveform Generator 81180A) bereitgestellt. Zunächst wird wieder auf die 1epe-Prozesse eingegangen.

Variation des Low Levels (LL)

In Abbildung 5.31 ist der Vergleich zwischen einem Topographie- und einem Lichtbild auf Ag(111) zu sehen. Dabei wurde ein High-Level (HL) von 2,2 V gewählt. Das Low-Level (LL) wurde bei 2,2 V gestartet bis 1,1 V um 100 mV variiert. In beiden Bildern ist eine Stufenkante und im unteren Abschnitt drei verschieden große Adsorbate zu erkennen. Der Vergleich beider Aufnahmen zeigt jedoch, dass bei reduziertem LL keine Änderung in der Topographie zu beobachten ist, wobei die Intensität in der Lichtemission auf den Silber-Terrassen jedoch abnimmt.

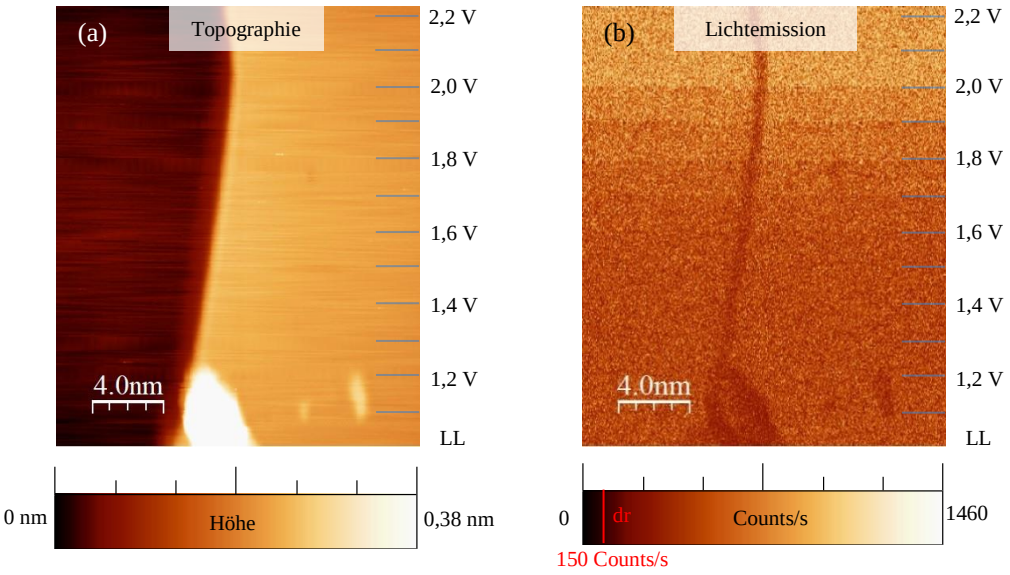


Abbildung 5.31: STM-LE bei gepulster Spannung. Das High-Level (HL) betrug $\mathbf{2,2\ V}$ und das Low-Level (LL) wurde bei $\mathbf{2,2\ V}$ beginnend um $\mathbf{100\ mV}$ bis $\mathbf{1,1\ V}$ reduziert. $\boldsymbol{I_T = 2\ nA}$, $\boldsymbol{T_P = 1\ \mu s}$, $\boldsymbol{T_B = 250\ ns}$, $\mathbf{T = 80\ K}$.

Variation des High Levels (HL)

Bei gepulster Tunnelspannung wurden ebenfalls energieaufgelöste Spektren aufgenommen. Zunächst wurde das HL des Rechteckpulses, so gesehen die zur Verfügung gestellte Tunnelspannung, variiert. In Abbildung 5.32 ist eine Messreihe zu sehen, in der das HL zwischen 1,3 V und 2,2 V variiert wurde. Das LL beträgt bei allen Spektren 0,65 V. Gemessen wurde bei einem Tunnelstrom von 5 nA, einer Pulsbreite von $T_B = 100$ ns und einer Periodendauer von $T_P = 1$ µs. An allen Emissionsspektren wird deutlich, dass die Photonenenergie die Energieschwelle $E = eU_T$ überschreitet. Dabei dienen die gepunkteten Hilfsstriche als Markierung

der maximalen einfachen Energie. Zudem ist zu erkennen, dass an allen Spektren dieselben Anregungsmoden beteiligt waren, da die Form der Spektren unverändert bleibt.

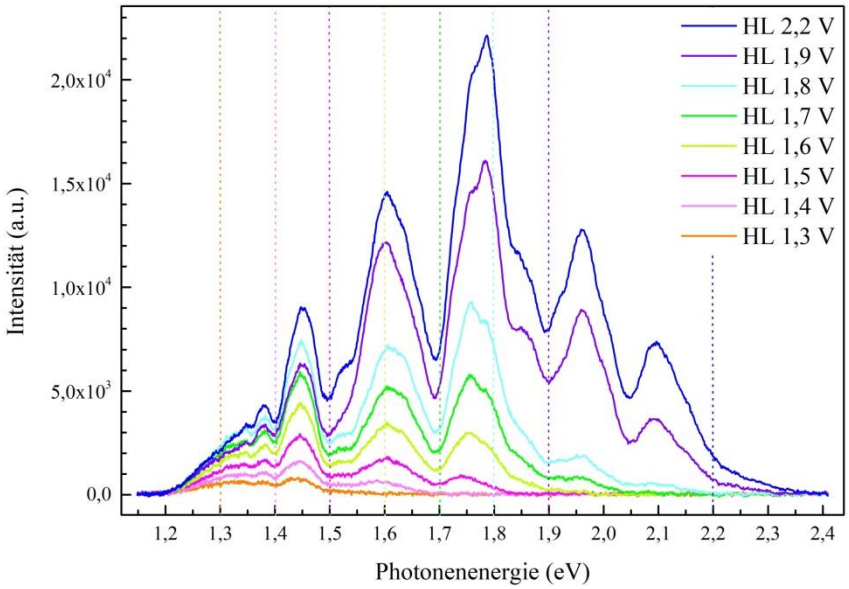


Abbildung 5.32: 1epe-Emissionsspektren bei verschiedenen HLs. Die gepunkteten Striche dienen der Verdeutlichung der Emission oberhalb der einfachen Elektronenenergie $\boldsymbol{E = eU_T}$. $\boldsymbol{I_T = 5\ \mathrm{nA}}$, $\boldsymbol{LL = 0,65\ \mathrm{V}}$, $\boldsymbol{T_P = 1\ \mu\mathrm{s}}$, $\boldsymbol{T_B = 100\ \mathrm{ns}}$, Integrationszeit $\boldsymbol{t = 100\ \mathrm{s}}$, Gitter $\boldsymbol{150\ \mathrm{Striche/mm}}$, $\boldsymbol{T = 80\ \mathrm{K}}$.

Um festzustellen wie weit die Ausläufer über die Energieschwelle reichen, sind in Abbildung 5.33 die Spektren mit einem Referenzspektrum, das bei 2,2 V aufgenommen wurde, normiert und über $h\nu - eU_T = h\nu - e \cdot HL$ aufgetragen.

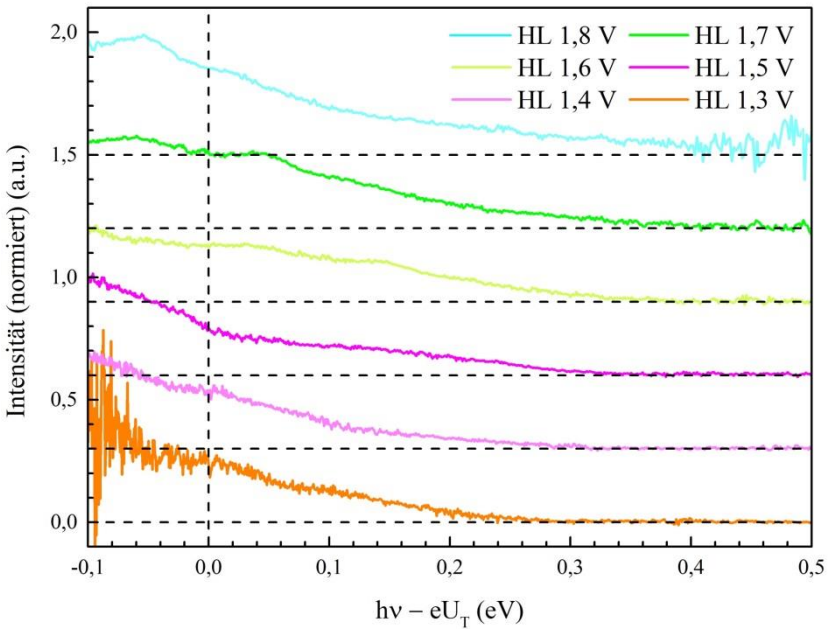


Abbildung 5.33: Normierte 1epe-Emissionsspektren bei verschiedenen HLs. Die normierten Emissionsspektren aus Abbildung 5.32 sind über $\boldsymbol{h\nu - eU_T = h\nu - e \cdot HL}$ mit einem vertikalen Offset aufgetragen. Die vertikale gestrichelte Linie markiert die Energieschwelle $\boldsymbol{h\nu = eU_T = e \cdot HL}$ und die horizontalen gestrichelten Linien stellen die jeweiligen Nulllinien dar.

Dabei wurde das Spektrum bei $HL = 1{,}9\,\mathrm{V}$, aufgrund starken Rauschens, nicht weiter berücksichtigt. Es wird deutlich, dass die Ausläufer eine Breite zwischen $0{,}28\,\mathrm{eV}$ bei $HL = 1{,}3\,\mathrm{eV}$ und $0{,}44\,\mathrm{eV}$ bei $HL = 1{,}8\,\mathrm{eV}$ haben. Das bedeutet, dass die Breite der Ausläufer mit zunehmendem HL ansteigt.

Variation des High Levels (HL) und des Tunnelstroms

In der folgenden Abbildung sind drei Messreihen dargestellt, die jeweils bei verschiedenen HLs ($1{,}3\,\mathrm{V}, 1{,}4\,\mathrm{V}$ und $1{,}5\,\mathrm{V}$) aufgenommen wurden. Zudem wurde innerhalb der Messreihe der Tunnelstrom ($5\,\mathrm{nA}, 10\,\mathrm{nA}, 20\,\mathrm{nA}$ und $30\,\mathrm{nA}$) variiert.

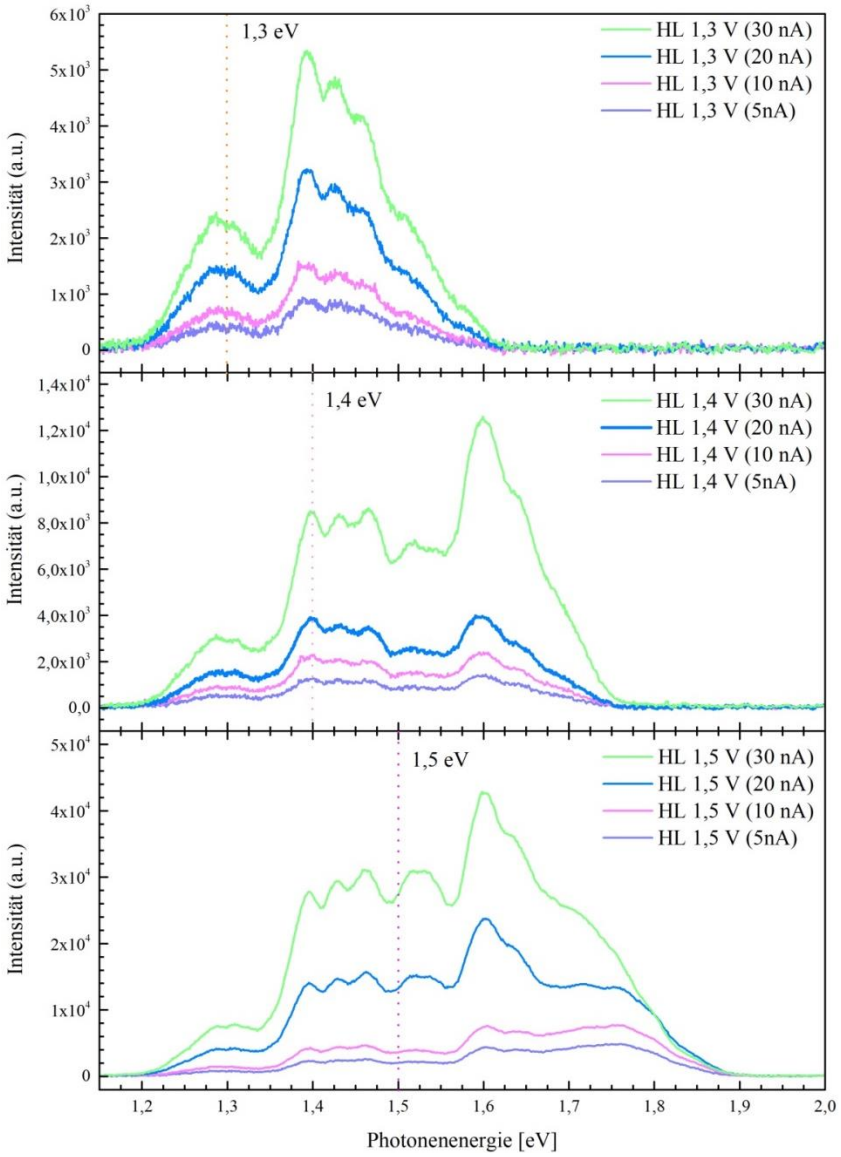


Abbildung 5.34: Drei Messreihen von 1epe-Emissionsspektren bei unterschiedlichem HL. In jeder Messreihe wurde jeweils der Tunnelstrom variiert ($\mathbf{5\,nA, 10\,nA, 20\,nA, 30\,nA}$). Der gepunktete vertikale Strich markiert jeweils die Energieschwelle $\boldsymbol{h\nu = eU_T = e \cdot HL}$. $\boldsymbol{LL = 0{,}6\,V}$, $\boldsymbol{T_B = 100\,ns}$, Integrationszeit $\boldsymbol{t = 100\,s}$, Gitter $\mathbf{150\,Striche/mm}$, $\boldsymbol{T = 80\,K}$.

Gemessen wurde bei einer Pulsbreite von $T_B = 100$ ns und einer Periodendauer von $T_P = 1$ µs. Das LL betrug 0,6 V. Die Energieschwelle $h\nu = eU_T = e \cdot HL$ wird jeweils durch die vertikal gepunktete Linie markiert. Die Ausläufer über der Energieschwelle sind auch hier deutlich zu erkennen. In allen Messreihen sind dieselben Anregungsmoden zu erkennen, die aufgrund des unterschiedlichen HLs und Tunnelstroms verschieden stark angeregt werden. Die Variation des Tunnelstroms hat keinen Einfluss auf die Breite der Ausläufer. Dies ist anhand der normierten Spektren in Abbildung 5.35 klarer zu erkennen.

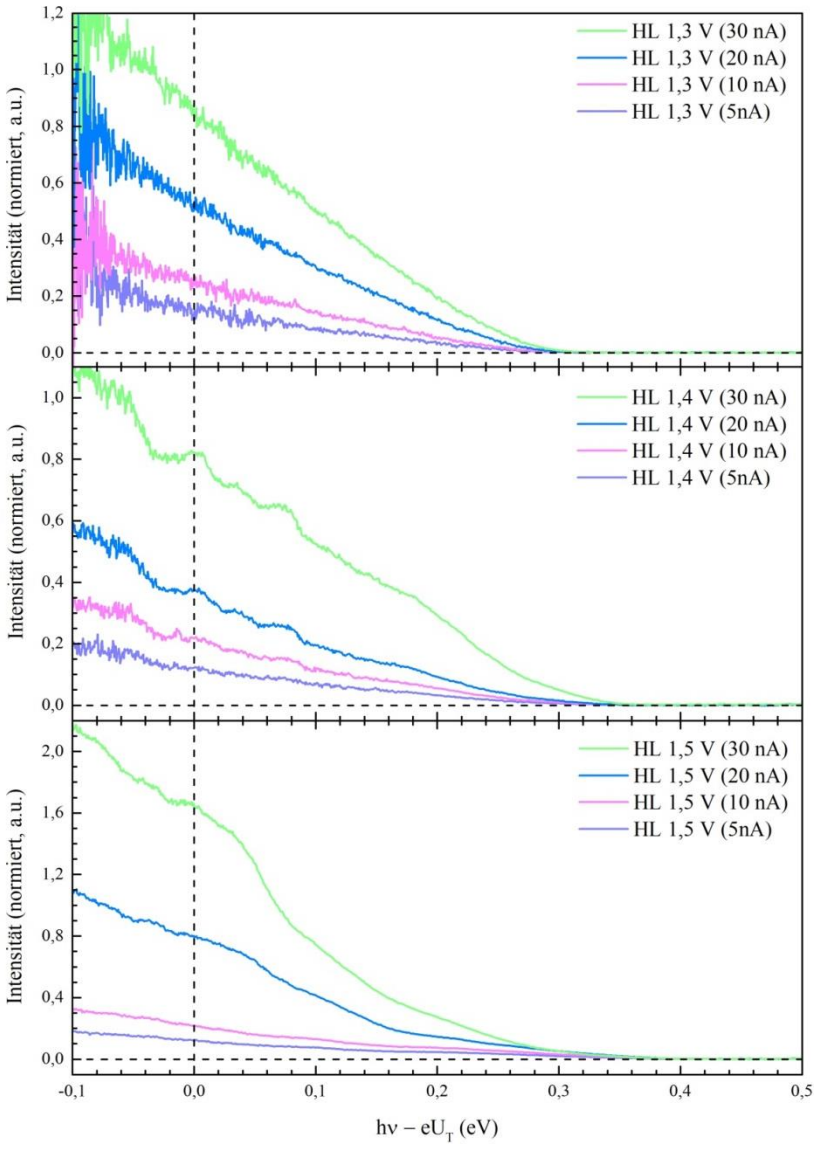


Abbildung 5.35: Normierung der Messreihen aus Abbildung 5.34. Die normierten Emissionsspektren sind über $\boldsymbol{h\nu - eU_T = h\nu - e \cdot HL}$ aufgetragen. Die vertikalen gestrichelten Linien markieren die Energieschwelle $\boldsymbol{h\nu = eU_T = e \cdot HL}$ und die horizontalen gestrichelten Linien stellen die jeweiligen Nulllinien dar. $\boldsymbol{LL = 0{,}6\ \text{V}}$, $\boldsymbol{T_P = 1\ \mu\text{s}}$, $\boldsymbol{T_B = 100\ \text{ns}}$, Integrationszeit $\boldsymbol{t = 100\ \text{s}}$, Gitter $\boldsymbol{150\ \text{Striche/mm}}$, $\boldsymbol{T = 80\ \text{K}}$.

Die Emissionsspektren in Abbildung 5.35 sind mit Referenzspektren normiert, die bei einem HL von 2,2 V vor und nach jeder Messreihe aufgenommen wurden. Die

Energieschwelle $h\nu = eU_T = e \cdot HL$ wird wieder durch eine gestrichelte vertikale Linie markiert. Die gestrichelten Linien auf der horizontalen Ebene stellen die Nulllinie dar. Es fällt auf, dass die Emissionsspektren innerhalb einer Messreihe unterschiedliche Steigungen haben, da die Erhöhung des Tunnelstroms zu mehr Lichtemission führt. Die Spektren bei $HL = 1{,}3\ \mathrm{V}$ haben eine relativ lineare Steigung, während die Spektren $HL = 1{,}4\ \mathrm{V}$ sowie $HL = 1{,}5\ \mathrm{V}$ eine gewisse Struktur bei den höheren Tunnelströmen enthalten. Aufgrund der hohen Intensität können diese Strukturen scheinbar durch das Referenzspektrum nicht kompensiert werden. Die Breite der Ausläufer variiert zwischen $0{,}3\ \mathrm{eV}$ bei $HL = 1{,}3\ \mathrm{V}$, $0{,}35\ \mathrm{eV}$ bei $HL = 1{,}4\ \mathrm{V}$ und $0{,}38\ \mathrm{eV}$ bei $HL = 1{,}5\ \mathrm{V}$. Wie bereits in Abbildung 5.35 gezeigt, wird auch hier die Breite der Ausläufer mit steigendem HL größer. Jedoch sind die Ausläufer bei demselben HL in Abbildung 5.35 etwa um $3 - 10\ \%$ größer als in Abbildung 5.33. Dies kann an einer Spitzenänderung zwischen beiden Messungen liegen, die eine Änderung der Form des Emissionsspektrums zur Folge haben könnte.

5.3.3 Zwei-Elektronen Photonen-Emission (2epe)

Mit Hilfe der Spannungspulse in der Tunnelbarriere wird der Tunnelstrom kurzzeitig erhöht, sodass Stromwerte von wenigen nA ausreichen um Mehr-Elektronen Photonen-Emissions-Prozesse (Mehr-epe) anzuregen. Der Abstand zwischen Spitze und Probe entspricht also dem üblichen Tunnelabstand, der bei gängigen STM-Aufnahmen besteht. Auf diese Weise kann auch eine Lichtbild-Aufnahme der Mehr-epe-Prozesse erfolgen. In Abbildung 5.36 ist der Vergleich der Lichtintensitäten der (a) gesamten Lichtemission, (b) nur der 1epe-Prozesse und (c) nur der 2epe-Prozesse zu sehen.

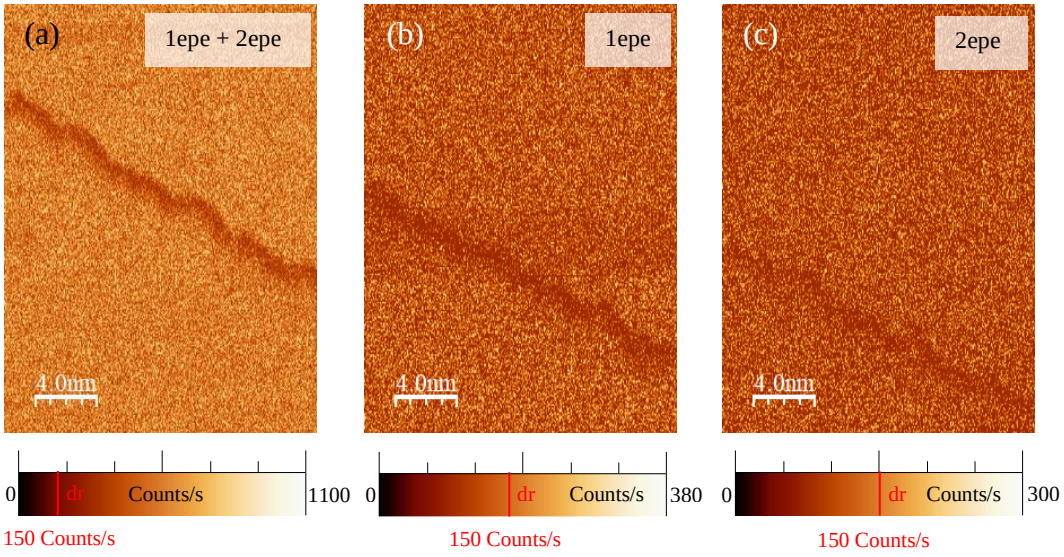


Abbildung 5.36: Vergleich der Lichtintensität für 1epe und 2epe anhand von Lichtbildern. Das HL betrug $\mathbf{1{,}6\ V}$ und das LL $\mathbf{0{,}1\ V}$. (a) Ohne Kantenfilter. (b) Zur Unterdrückung der 2epe-Prozesse wurde ein Long-Pass-Kantenfilter bei der Energie $\mathbf{1{,}46\ eV}$ ($\mathbf{850\ nm}$) verwendet. (c) Ein Short-Pass-Kantenfilter bei $\mathbf{1{,}77\ eV}$ ($\mathbf{700\ nm}$) diente der Unterdrückung der 1epe-Prozesse. $\boldsymbol{I_T = 4\ nA}$, $\boldsymbol{T_P = 1\ \mu s}$, $\boldsymbol{T_B = 100\ ns}$, $\boldsymbol{T = 80\ K}$.

Gemessen wurde mit Rechteckpulsen mit $HL = 1{,}6\,\mathrm{V}$ und $LL = 0{,}1\,\mathrm{V}$ bei einem Tunnelstrom von $I_\mathrm{T} = 4\,\mathrm{nA}$. Zudem wurde ein Long-Pass (LP) Kantenfilter bei 1,46 eV (850 nm) zur Unterdrückung der 2epe-Prozesse und ein Short-Pass (SP) Kantenfilter 1,77 eV (700 nm) zur Unterdrückung der 1epe-Prozesse benutzt. Der Vergleich der Lichtintensitäten zeigt, dass die gesamte Lichtintensität in Abbildung 5.36a fast gleichermaßen auf 1epe (Abbildung 5.36b) und 2epe (Abbildung 5.36c) verteilt wird. Anhand des Kontrastes an der Stufenkante sowie der maximalen Counts/s erkennt man, dass die 1epe-Prozesse eine minimal höhere Lichtintensität als die 2epe-Prozesse aufweisen. An dieser Stelle stellt sich natürlich die Frage, wie die Gewichtung der resonanten Anregungsmoden für die 1epe- und 2epe-Prozesse ist. Daher wurden im Anschluss an die Lichtbilder energieaufgelöste Spektren (siehe Abbildung 5.37) aufgenommen.

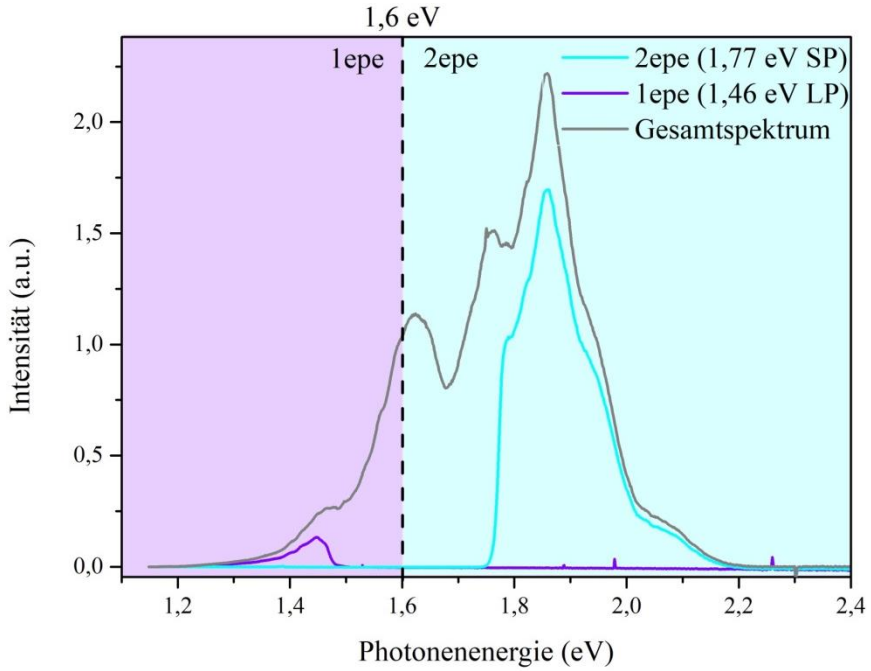


Abbildung 5.37: Lichtintensität der 1epe- und 2epe-Prozesse im energieaufgelösten Spektrum. $\boldsymbol{HL = 1{,}6\,V}$ und $\boldsymbol{LL = 0{,}1\,V}$. Die graue Kurve zeigt das Gesamtspektrum, das ohne Kantenfilter detektiert wurde. Das 1epe-Spektrum wurde mit einem SP-Kantenfilter bei $\boldsymbol{1{,}77\,eV}$ aufgenommen und ist in lila dargestellt. Die Kurve in türkis stellt die Anregungsmoden der 2epe-Prozesse dar und wurde mit einem LP-Kantenfilter bei der Energie $\boldsymbol{1{,}46\,eV}$ detektiert. $\boldsymbol{I_T = 4\,nA}$, $\boldsymbol{T_P = 1\,\mu s}$, $\boldsymbol{T_B = 100\,ns}$, Integrationszeit $\boldsymbol{t = 100\,s}$, Gitter $\boldsymbol{150\,Striche/mm}$, $\boldsymbol{T = 80\,K}$.

Zu sehen ist das Gesamtspektrum (HL von 1,6 V und LL von 0,1 V) sowie das 1epe-Spektrum (aufgenommen mit einem LP-Kantenfilter bei 1,46 eV) und das 2epe-Spektrum (aufgenommen mit einem SP-Kantenfilter bei 1,77 eV). Es fällt auf, dass die Moden bei höheren Energien stärker angeregt werden und eine höhere Intensität aufweisen. Auf diese Weise fällt auch die Intensität der 1epe-Prozesse geringer aus, als die der 2epe-Prozesse.

5.3.4 Diskussion

Charakterisierung der Spannungspulse

Zu Beginn des Kapitels 5.3 wird auf den bereitgestellten Spannungspuls und den damit verbundenen Lichtpuls eingegangen. Der Lichtpuls ist die Antwort der Tunnelbarriere auf den Spannungspuls [9]. Dabei können Reflexionen und Absorptionen des Signals in der Verkabelung dafür sorgen, dass er sich vom zeitlichen Verlauf des ursprünglichen Tunnelspannungssignals unterscheidet. Im Rahmen unserer Experimente konnte eine zeitliche Verzögerung von etwa 110 ns zwischen Spannungs- und Lichtpuls festgestellt werden. Diese Verzögerung kommt aufgrund der Laufzeiten der Spannungspulse in den Kabeln, dem Lichtweg und der elektronischen Verzögerung durch die APD zustande. Der Lichtweg zwischen der Tunnelbarriere und der APD ist etwa 0,85 m. Dies verursacht eine Verzögerung von etwa 2,8 ns. Die Dauer der Verzögerung durch die APD, also die Dauer zwischen der Detektion eines Photons und der Ausgabe des entsprechenden Signals, ist nicht bekannt, dürfte aber die Hauptursache für die Verzögerung sein. Nimmt man eine Ausbreitungsgeschwindigkeit von 20 cm/ns in einem Kabel an, so folgt für die Kabellänge im Experiment etwa 22 m (11 m hin und 11 m zurück). Die Verzögerung von 110 ns wurde im Rahmen der ersten Testmessungen mit längeren BNC-Kabeln gemessen. Für die aktuellen Messungen (ab Kapitel 5.3.2), die mit dem digitalen Pulsgenerator gemessen wurden, wurde die Kabellänge auf etwa $5 - 6$ m reduziert. Im Vergleich zu den meisten kommerziellen STMs ist der Kabelweg in unserem STM sehr kurz gehalten. Zudem war in Abbildung 5.28 im zeitlichen Verlauf des Spannungspulses nach dem ersten Puls ein „Nachpuls“ zu beobachten. Dieser entsteht durch Reflexionen aufgrund schlechter Impedanzanpassung des STMs. Im zeitlichen Verlauf der Lichtemission ist der „Nachpuls“ nur dann zu beobachten, wenn der „Nachpuls“ des Spannungspulses energetisch in dem von der APD sensitiven Energiebereich liegt und zur Lichtemission beiträgt. Die APD hat eine Photonensensitivität im Wellenlängenbereich zwischen 400 nm und 1060 nm (Photonenenergien von 3,10 eV bis 1,17 eV) mit unterschiedlicher Effizienz. Photonen mit einer Energie unterhalb 1,17 eV werden also nicht detektiert, während die Photonen mit einer Energie knapp oberhalb von 1,17 eV sehr schwach detektiert werden.
In Abbildung 5.30 konnte eine Anstiegszeit von etwa 1,7 ns und eine Abstiegszeit von ca. 3,7 ns erzielt werden. Der digitale Pulsgenerator, der für dieses Experiment beschaffen wurde, ermöglicht Anstiegs- und Abfallzeiten von 500 ps. Auch die Pulsform kann mit diesem Generator beliebig eingestellt werden. Die verzerrten Pulse durch die Zuleitungen können also so generiert werden, dass z. B. ein optimaler Rechteckpuls an der Tunnelbarriere vorliegt, ohne in den experimentellen Aufbau eingreifen zu müssen.

Mehr-epe-Prozesse bei gepulster Spannung

Anschließend wurden die Spannungspulse im Rahmen der Untersuchung der 1epe- und Mehr-epe-Prozesse in Kapitel 5.3.2 und 5.3.3 angewendet. Dabei waren anhand der Emissionsspektren, bei denen das HL variiert wurde, wieder Ausläufer über der Energieschwelle zu beobachten. Diesmal war die Breite der Ausläufer mit $0{,}28\ \text{eV} - 0{,}44\ \text{eV}$ deutlich größer als für den mit konstanter Tunnelspannung gemessenen 1epe-Fall (Kapitel 5.1.3). Nun stellt sich natürlich die Frage, wieso es bei einer gepulsten Tunnelspannung zu den breiten Ausläufern kommt. Wie bereits zu Beginn dieses Kapitels erwähnt wurde, beziehen sich die hier aufgeführten Pulsparameter auf die Einstellungen an dem Pulsgenerator. Doch die Antwort der Tunnelbarriere auf den Spannungspuls kann sich von dem zeitlichen Verlauf des angelegten Spannungspulses unterscheiden [9]. Zudem können Reflexionen und Absorptionen des Pulssignals in der Verkabelung, sowie elektrische Anschlüsse die Form des Spannungspulses ändern. Auf diese Weise könnte auch der eingestellte Maximalwert des Spannungspulses (also das HL) in der Tunnelbarriere größer sein. Dies kann man anhand des Spannungspulses in Abbildung 5.38 erkennen.

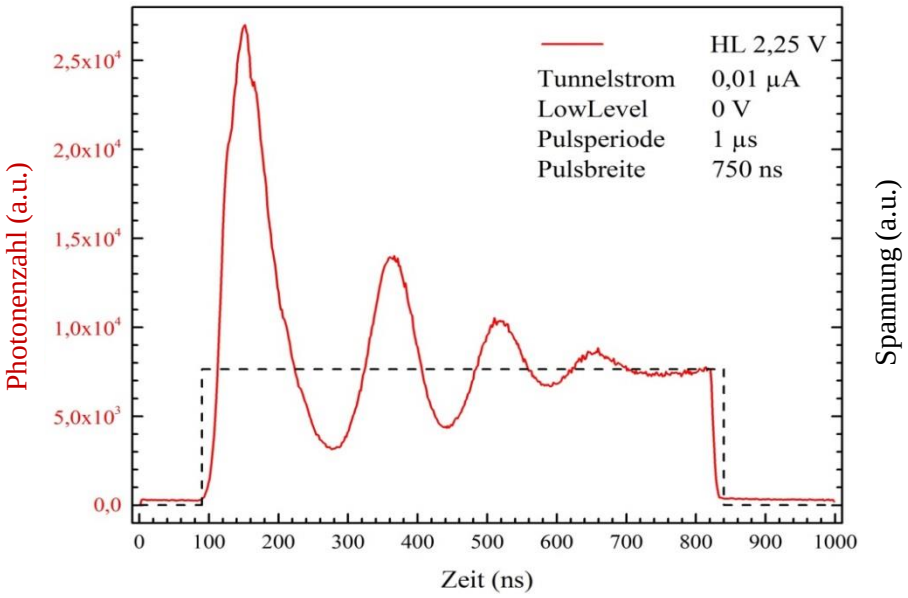


Abbildung 5.38: Vergleich des zeitlichen Verlaufs des eingestellten Rechteckpulses am Pulsgenerator und des gemessenen Lichtpulses. Der zeitliche Verlauf des Spannungspulses am Pulsgenerator wird durch die schwarzen gestrichelten Linien dargestellt. Die rote Kurve stellt den detektierten Lichtpuls dar. $\boldsymbol{I_T = 10\ \text{nA}, LL = 0\ \text{V}, T_P = 1\ \mu\text{s}, T_B = 750\ \text{ns}}$, Messzeit $\boldsymbol{t = 60\ \text{s}, T = 80\ \text{K}}$.

Hier ist ein Rechteckpuls zu sehen. Das eingestellte HL beträgt $2{,}25\ \text{V}$. Jedoch sieht die Form des gemessenen Lichtpulses nicht mehr rechteckig aus. Die Lichtintensität in Abbildung 5.38 zeigt zunächst einen starken Anstieg zu Beginn des Pulses. Anschließend folgt ein schwingungsähnliches Verhalten mit abklingender Amplitude bis die Intensität des Lichtpulses bei etwa $840\ \text{ns}$ abrupt auf die Dunkelzählrate abfällt. Aufgrund des starken Anstiegs zu Beginn des Pulses fällt auch das in der Tunnelbarriere ankommende HL, also die Maximalenergie der Tunnelelektronen, größer aus als $eU_T = e \cdot HL$. Demnach wird auch die Energie der

Energieschwelle beeinflusst. Sie liegt also bei höheren Energien als angenommen, sodass die Ausläufer auch breiter ausfallen. Der Grund für die Intensitätsverteilung in den Lichtbildern in Abbildung 5.36 und in den Emissionsspektren in Abbildung 5.37 könnte demnach die Verfälschung des ursprünglich am Pulsgenerator eingestellten Spannungspulses sein. Dies könnte zu einer Verschiebung der Energieschwelle geführt haben, sodass die 2epe-Prozesse nicht als solche interpretiert werden können.

6 Geometrische Eigenschaften und STM-induzierte Lichtemission von modifizierten Metalloberflächen

Für eine elektronische Anregung von einzelnen Molekülen und Atomen auf der Grundlage von bspw. STM-LE Untersuchungen, ist eine Entkopplung der nanoskopischen Objekte vom Substrat notwendig [10]. Der Schlüssel, um diese elektronische Entkopplung zu gewährleisten, ist das Wachstum ultradünner Isolatorschichten auf einem leitfähigen Substrat [130]. Wie sich in früheren Studien herausgestellt hat, ist NaCl ein guter Kandidat für diese Herausforderung. Dünne NaCl-Filme wurden bereits auf verschiedenen Substraten wie Al(111), Al(100) [131], Cu(311) [16] und Ge(100) [15, 132] charakterisiert. In der Arbeitsgruppe Möller wurden bereits dünne NaCl-Schichten mit dem organischen Molekül PTCDA[46] auf Cu(111) mittels eines STMs untersucht [14]. In diesem Kapitel geht es um die Wachstumsanalyse von NaCl auf verschiedenen metallischen Substraten. In diesem Zusammenhang dienen STM-LE Messungen zum weiteren Verständnis der untersuchten Systeme. Die im folgenden Verlauf vorgestellten Experimente wurden teilweise in Zusammenarbeit mit K. Kolpatzeck im Rahmen ihrer Masterarbeit gemessen und ausgewertet [103].

6.1 NaCl/Cu(111)

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den Ergebnissen von NaCl auf Cu(111), die auf zwei verschiedenen Präparationsarten entstanden sind. Um die Lichtausbeute für STM-LE-Experimente zu erhöhen, wurde eine Pt-Ir-Spitze durch kontrolliertes Eintauchen in die Probe an ihrem Ende mit Kupfer überzogen. Die Messungen fanden bei 80 K statt.

6.1.1 NaCl-Inseln

Strukturanalyse

Im Folgenden wird auf das erste Präparationsverfahren eingegangen, bei dem die Aufdampfzeit von NaCl $t = 150$ s betrug (etwa 2,2 ML, siehe Kapitel 4.4). Das Ergebnis ist in Abbildung 6.1 zu sehen. Dabei ist in Abbildung 6.1a eine schattierte 3D-Übersichtsaufnahme der Cu(111)-Oberfläche mit mehreren NaCl-Lagen abgebildet. Auffällig sind rechteckige NaCl-Inseln, die sowohl auf glatten Terrassen, aber auch wie ein Teppich auf den Stufenkanten („carpet-mode“ [15]) liegen. Die laterale Ausdehnung der NaCl-Inseln liegt zwischen 10 und 30 nm. Es ist bekannt, dass sich NaCl auf Cu(111) in (100)-orientierten Inseln wächst [133, 134].
In Abbildung 6.1b bis Abbildung 6.1e sind Linienprofile zur Bestimmung der NaCl-Schichthöhen abgebildet. Über die Höheninformation kann ermittelt werden, ob die Cu-Terrassen vollständig mit NaCl bedeckt sind oder nicht.

[46] 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic dianhydride

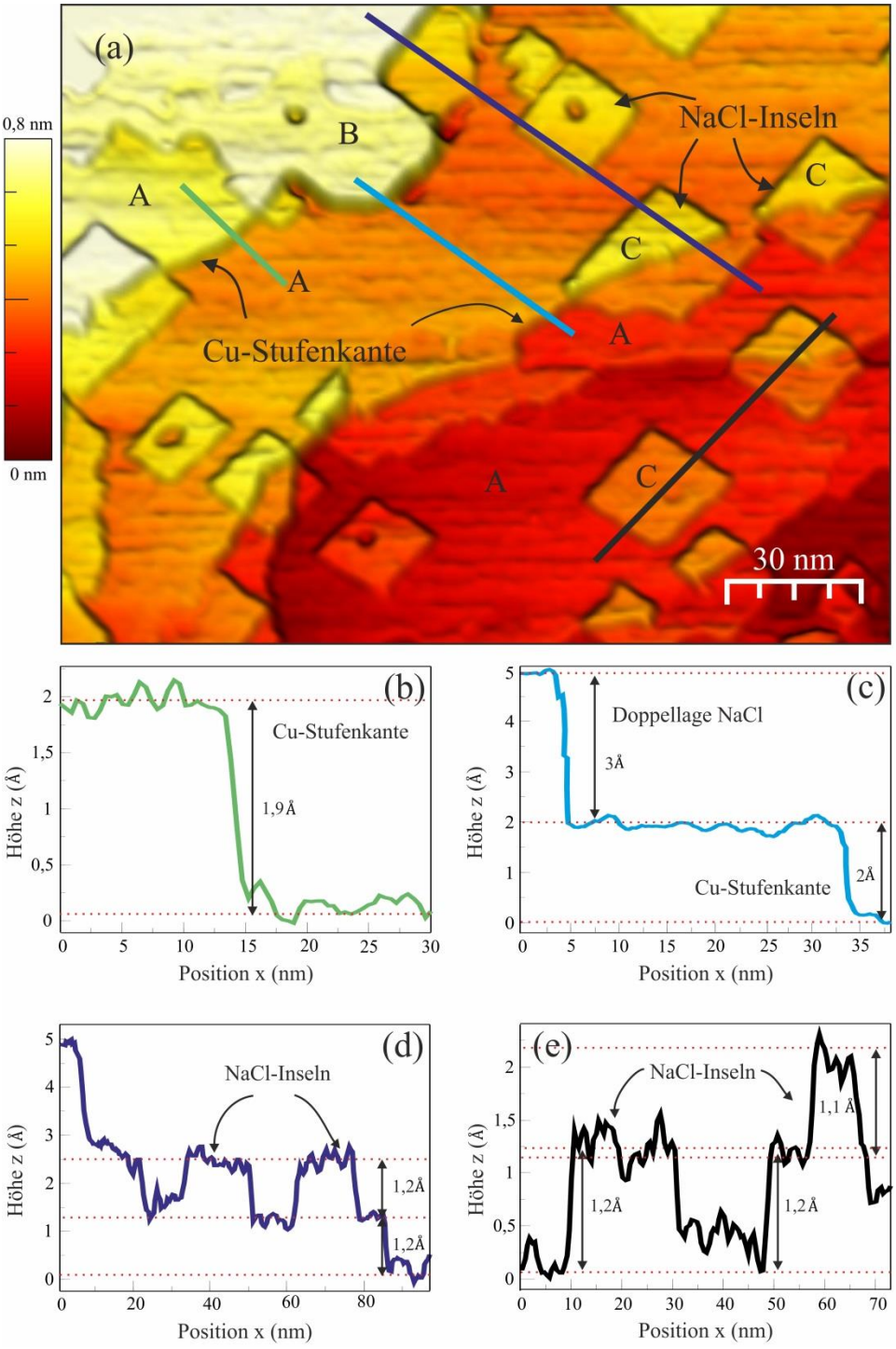


Abbildung 6.1: Schattierte 3D-Darstellung der NaCl/Cu(111)-Oberfläche. (a) Übersichtsaufnahme (**120 nm x 175 nm**). Es lassen sich drei Bereiche unterscheiden: Mit A gekennzeichnet sind Cu(111)-Terrassen, die vollständig mit einer doppelten NaCl-Schicht bedeckt sind. B hingegen weist auf die mögliche **4**. NaCl-Lage hin und C markiert die 3. NaCl-Schicht, also die rechteckigen NaCl-Inseln. (b) Höhenprofil einer Stufenkante. Die Höhe der Stufe beträgt **2** Å. (c) Höhenprofil über zwei Stufenkanten. (d) Höhenprofil über NaCl-Inseln. Die Höhen ergeben sich zu $\mathbf{1,2}$ Å. (e) Hier variieren die NaCl-Inselhöhen zwischen $\mathbf{1,1}$ Å und $\mathbf{1,2}$ Å. $\boldsymbol{U_T = -1\,V}$, $\boldsymbol{I_T = 160\,pA}$, $\boldsymbol{T = 80\,K}$.

Abbildung 6.1b zeigt ein Linienprofil über einer Stufenkante. Die Höhe der Stufe beträgt $(1{,}9 \pm 0{,}3)$ Å. Diese Höhe passt gut zum Literaturwert der Stufenhöhe von Kupfer (2,08 Å) [99].
Zwei weitere Stufenkanten werden in Abbildung 6.1c vermessen. Diese haben eine Höhe von $(3 \pm 0{,}4)$ Å und $(2 \pm 0{,}4)$ Å. Hierbei handelt es sich bei der kleineren Stufe wieder um eine Kupfer-Stufenkante. Die größere Stufe in Abbildung 6.1c ist wahrscheinlich eine NaCl-Doppellage, die laut Kakudate et al. [13] und Repp et al. [17] eine Höhe zwischen 3 Å und 3,2 Å auf Cu(111) hat.
Die Linienprofile in Abbildung 6.1d und Abbildung 6.1e verlaufen über NaCl-Inseln, die eine Höhe von $(1{,}2 \pm 0{,}2)$ Å besitzen. Diese Werte sind mit der von Karacuban et al. [14] ermittelten Höhe für eine NaCl-Insel in 3. Lage (1,2 Å) in guter Übereinstimmung.

Lumineszenz-Messung

Eine gute laterale Auflösung mit der hohen Lichtausbeute zu vereinen, erwies sich als sehr schwierig, da eine simultane STM-LE Messung mit hohen Tunnelspannungen auf NaCl/Cu(111) verbunden ist (ab etwa 1,2 V; da die APD eine Photonensensitivität zwischen 3,1 eV und 1,17 eV hat). Jedoch verschlechterten sich die Tunnelbedingungen bei den benötigten Tunnelspannungen.
Die Auswirkung der Spitzenänderung auf die laterale Auflösung und auf die Photonenzählrate ist in Abbildung 6.2 zu sehen.

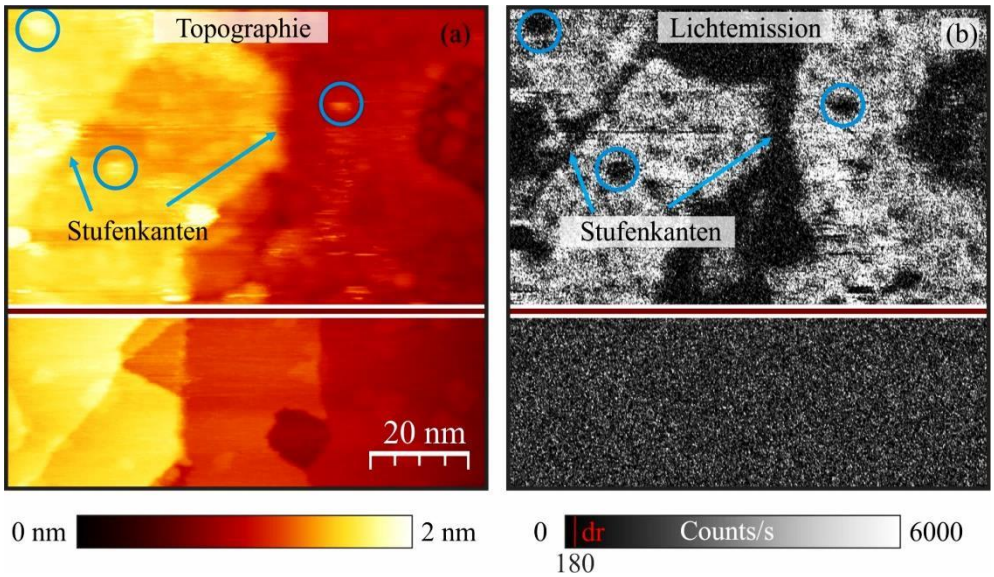


Abbildung 6.2: Auswirkung der Tunnelspitze auf die Photonenausbeute und laterale Auflösung. (a) Topographieaufnahme. (b) Simultan aufgezeichnete STM-LE Messung. Während die laterale Auflösung im oberen Bereich der Aufnahme schlecht ist, ist die Photonenausbeute und der Kontrast im Lichtbild gut. In der unteren Hälfte des Bildes wird die Auflösung in der Topographieaufnahme nach einer Spitzenänderung besser. Im Lichtbild ist jedoch kein Kontrast mehr zu erkennen. Die blauen Kreise markieren die schlecht aufgelösten NaCl-Inseln. $\boldsymbol{U_T = 2{,}2\ \mathrm{V}}$, $\boldsymbol{I_T = 100\ \mathrm{pA}}$, $\boldsymbol{T = 80\ \mathrm{K}}$.

In der hier vorgestellten Abbildung konnte im oberen Bereich der Aufnahme zwar keine gute topographische Auflösung erzielt werden, dafür war die Lichtausbeute sowie der Kontrast im Lichtbild zufriedenstellend. Es ist zu beobachten, dass die Stufenkanten (markiert mit blauen Pfeilen) und die Adsorbate (blau eingekreist) eine geringere Photonenzählrate als die Terrassen haben. Bei den Adsorbaten handelt es sich sicherlich um schlecht aufgelöste rechteckige NaCl-Inseln. Nach einer nanoskopischen Änderung der Spitze gab es eine Wendung. Diesmal konnte die Topographie gut aufgelöst werden. Jedoch war die Abbildung der Photonenausbeute nicht mehr möglich. Die Inseln sind im unteren Teil der Topographieaufnahme auf der ganzen Oberfläche verteilt weiterhin zu beobachten.

6.1.2 Diskussion

In Kapitel 4.4 wurden zwei unterschiedliche Präparationsmethoden vorgestellt, bei denen unterschiedlich viel NaCl auf die Cu(111)-Oberfläche aufgedampft wurde. Bei einer Aufdampfzeit von $t = 150\,\mathrm{s}$ konnten zunächst rechteckige NaCl-Inseln beobachtet werden.

Höhenbestimmung

Es stellte sich zunächst die Frage, ob der gesamte abgebildete Bereich in Abbildung 6.1 mit NaCl bedeckt ist. Daher wurde eine Höhenbestimmung der einzelnen Objekte durchgeführt. Dabei konnte die Kupferstufenhöhe zu $(1{,}9 \pm 0{,}3)$ Å, die Doppellage NaCl zu $(3 \pm 0{,}4)$ Å und eine NaCl-Insel zu $(1{,}2 \pm 0{,}3)$ Å bestimmt werden. Diese Werte sind mit den Literaturwerten in guter Übereinstimmung. Nach Repp et al. [17] bildet NaCl auf Cu(111) bei Raumtemperatur zunächst geschlossene Filme als Doppellagen. Ab der 3. Lage beginnt NaCl als rechteckige Inseln zu wachsen. In Abbildung 6.1 sind auf allen Terrassen NaCl-Inseln in der 3. Lage zu sehen. D. h., dass in dem Ausschnitt alle Terrassen mir NaCl bedeckt sind. Die rechteckigen Inseln bestehen scheinbar aus einer monoatomaren NaCl-Lage, da sie eine Höhe von $(1{,}2 \pm 0{,}3)$ Å aufweisen.

Modellvorschlag für die Wachstumsstruktur

Für das kristallographische Wachstum von NaCl-Filmen auf der Cu(111)-Oberfläche schlagen Bennewitz et al. mit Hilfe von Rasterkraftmikroskop-(AFM[47]) und LEED-Messungen ein Modell vor [134]. Dabei zeigen sie, dass die Kristallgitter beim übereinander legen keine hundertprozentige Übereinstimmung haben. Jedoch können sie in ihrem Modell durch die laterale Anpassung um 2,1% in [001]-Richtung des NaCl-Kristallgitters gegenüber Cu(111) beide Kristallgitter entsprechend angleichen. Auf diese Weise liegt jede fünfte Reihe des Kupfers in [001]-Richtung mit jeder vierten NaCl-Reihe übereinander (siehe Abbildung 6.3).

[47] engl. Atomic/Scanning Force Microscopy

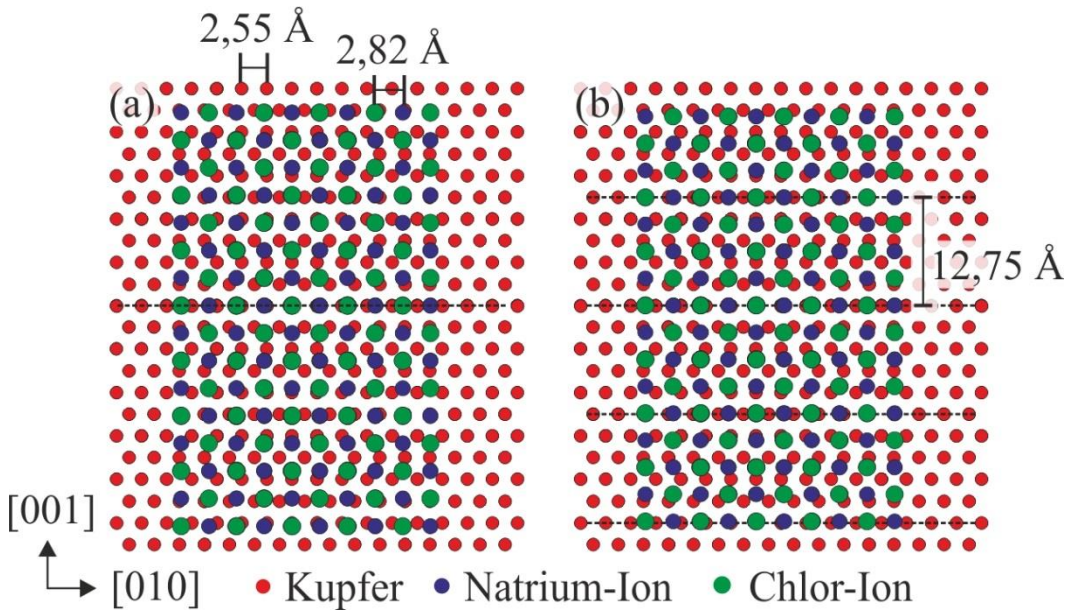


Abbildung 6.3: Anpassung der Kristallgitter von NaCl(100) und Cu(111) nach dem Modell von Bennewitz et al.. Die roten Punkte repräsentieren das Cu(111)-Substrat mit einem Abstand zum nächsten Nachbarn von $\mathbf{2,55}$ Å. Die grünen Punkte stellen die Chlor-Ionen und die blauen Punkte die Natrium-Ionen dar. (a) Übereinander gelegte Kristalle ohne jegliche Anpassung. Für NaCl wird die Volumengitterkonstante von $\mathbf{0,564\ nm}$ verwendet. (b) Laterale Anpassung von 2,1% des NaCl-Kristallgitters in [001]-Richtung. In dieser Richtung fällt jede fünfte Reihe von Kupfer mit jeder vierten Reihe von NaCl zusammen (nach **[134]**).

Lumineszenz-Messung

Aufgrund der Empfindlichkeit der Messung auf Spitzenänderungen, erwies sich die Aufnahme der NaCl-Inseln mit Hilfe der STM-induzierten Lichtemission als schwierig. Eine gute topographische Auflösung kombiniert mit hoher Lichtausbeute war in Abbildung 6.2 daher nicht möglich. Dennoch konnte in Abbildung 6.2 im oberen Abschnitt der Kontrast im Lichtbild aufgezeichnet werden. Vor allem die Stufenkanten sind als dunkler Kontrast deutlicher im Lichtbild zu erkennen als in der Topographie-Aufnahme. Zudem erscheinen auch Adsorbate, die mit großer Wahrscheinlichkeit schlecht aufgelöste NaCl-Inseln in 3. Lage sind, dunkler als die Terrassen. Dies würde bedeuten, dass die ersten zwei NaCl-Lagen die Photonenausbeute des Kupfer-Substrats nicht so stark unterdrücken wie die 3. NaCl-Lage.
Die Auswirkung der mikroskopischen Spitzenänderung auf die Lichtausbeute sowie auf die laterale Auflösung der Topographie wird auch anhand dieser Abbildung deutlich. Denn im unteren Teil der Abbildung verbessert sich die Auflösung der Topographie, dafür ist kein Kontrast mehr im Lichtbild.

6.1.3 NaCl-Streifen

In diesem Abschnitt wird auf das zweite Präparationsverfahren eingegangen, bei der etwa 1,1 ML (Aufdampfzeit $t = 70 - 80$ s) NaCl auf die Cu(111)-Probe aufgedampft wurde. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.4 als topographisches Übersichtsbild dargestellt. Zu sehen sind mehrere Terrassen, die mit Streifen dekoriert sind. Die Streifen verlaufen zum Teil parallel zueinander und zum Teil durchkreuzen sie sich in drei Orientierungsrichtungen und schließen einen Winkel von 60° ein. Die einzelnen Orientierungen sind jeweils mit einer grünen, roten und gelben Linie oben links in der Abbildung markiert. Es fällt auf, dass die Streifen mit der gelben und roten Markierung auch in der Orientierung mancher Stufenkanten wiederzufinden sind. Manche Streifen liegen in einem 60°-Winkel zu den Stufenkanten. Zudem kann beobachtet werden, dass die Streifen willkürlich beginnen und enden.

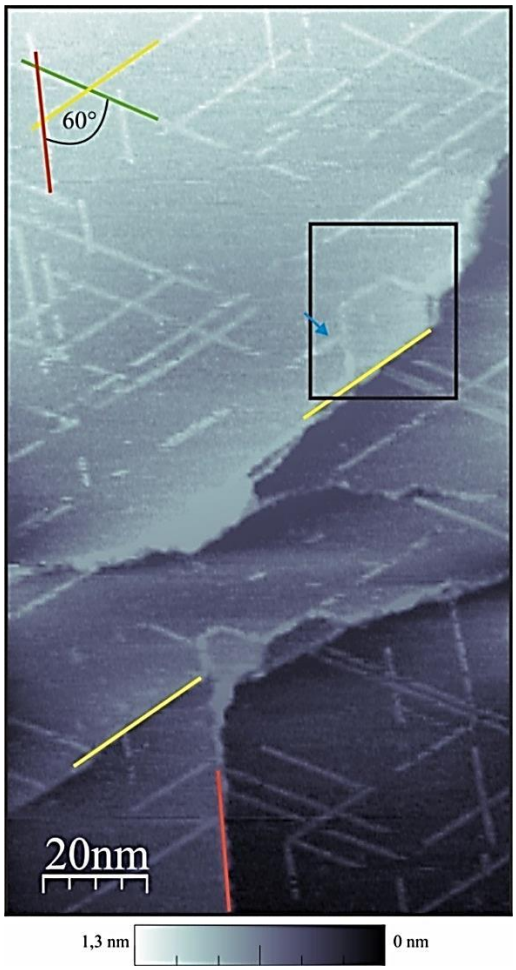


Abbildung 6.4: Übersichtsbild der mit NaCl bedeckten Cu(111)-Oberfläche. Die Oberfläche besteht aus einzelnen Stufenkanten und Terrassen, die mit Streifen bedeckt sind. Die Orientierungen der Streifen sind durch Linien in verschiedenen Farben gekennzeichnet. Die Streifen verlaufen in drei Richtungen und durchkreuzen sich in einem Winkel von $\mathbf{60°}$. $\boldsymbol{U_T = 2,5\ V}$, $\boldsymbol{I_T = 100\ pA}$, $\boldsymbol{T = 80\ K}$.

Strukturanalyse

Um Höheninformationen über die Oberflächenstruktur zu gewinnen ist in Abbildung 6.5 ein weiteres topographisches Übersichtsbild dargestellt.

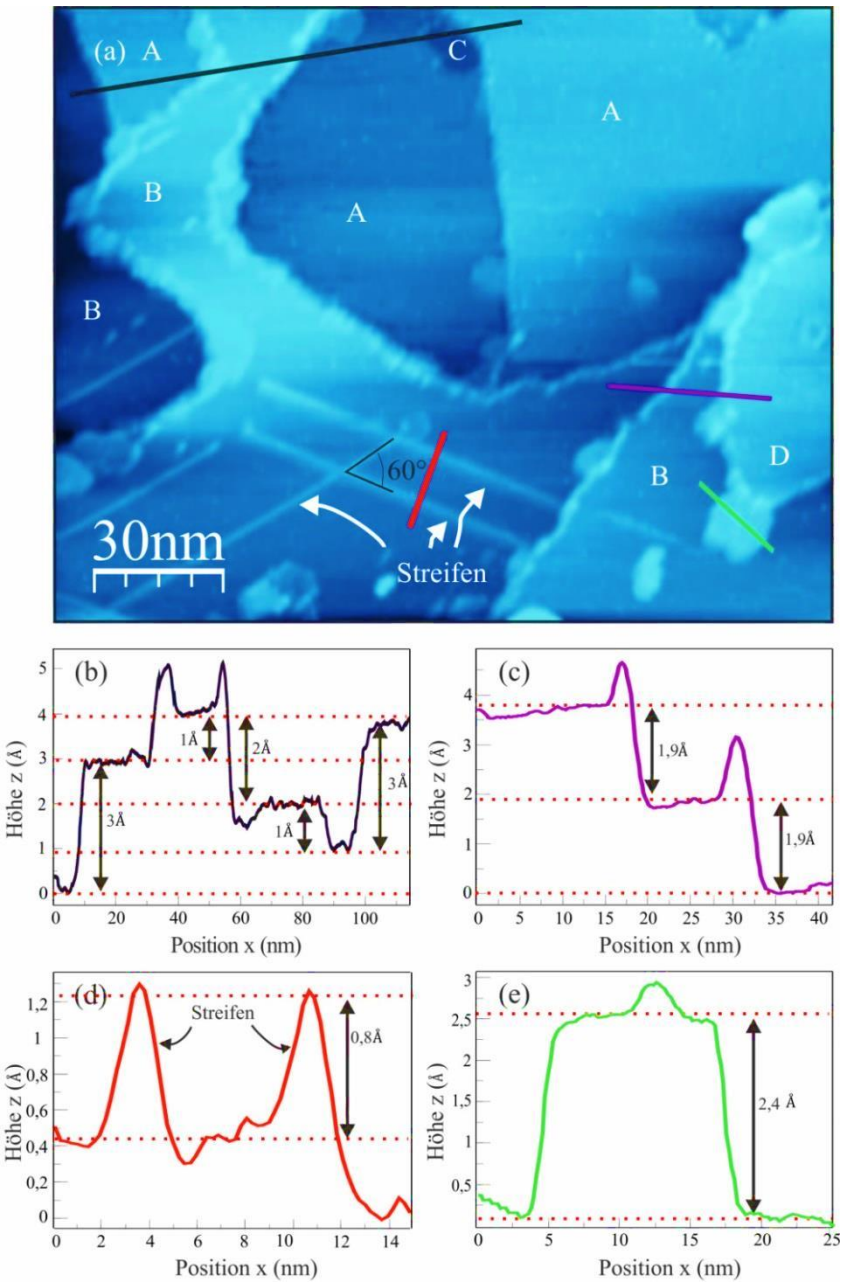


Abbildung 6.5: (a) Topographieaufnahme von NaCl/Cu(111). Die Bereiche ohne Streifen sind mit dem Buchstaben A markiert. B bezeichnet die Terrassen mit Streifen und C besteht vermutlich aus reinem Kupfer. D konnte nicht genau zugeordnet werden. (b) und (c) Höhenprofil über mehrere Stufenkanten[48]. (d) Bestimmung der Streifenhöhe. (e) Höhenprofil über ein Adsorbat. $U_T = 2\,\mathrm{V}$, $I_T = 100\,\mathrm{pA}$, $T = 80\,\mathrm{K}$.

[48] Die Bestimmung der Stufenhöhe geschah über die glatten Terrassen. Die Erhöhung der Stufenkanten durch die Dekoration von Adsorbaten wurde beim Ausmessen ignoriert.

Zu identifizieren sind glatte Terrassen mit und ohne Streifen. In dieser Abbildung sind nur zwei Orientierungsrichtungen der Streifen zu sehen. Doch auch hier schließen die Streifen einen Winkel von etwa 60° ein. Die Höheninformationen der Terrassen und Streifen sind in den Linienprofilen in Abbildung 6.5b bis Abbildung 6.5e wiederzufinden. In der Topographieaufnahme wird deutlich, dass manche Stufenkanten mit Adsorbaten dekoriert sind. Die Ablagerung von Material lässt sich auch in den Höhenprofilen ablesen. Aus der Literatur ist bekannt, dass eine NaCl-Doppellage eine Höhe zwischen 3 Å [13] und 3,2 Å [17] auf Cu(111) hat. Diese Werte sind mit dem ermittelten Wert von $(3 \pm 0{,}1)$ Å in Abbildung 6.5b in guter Übereinstimmung. In Abbildung 6.5b und Abbildung 6.5c lassen sich viele Stufenkanten zu $(2 \pm 0{,}25)$ Å bzw. $(1{,}9 \pm 0{,}25)$ Å bestimmen. Diese Stufenhöhe passt gut zum Literaturwert der Stufenhöhe von Kupfer (2,08 Å) [99]. Das grüne Linienprofil in Abbildung 6.5e verläuft über eine kleine inselartige Struktur, die eine Höhe von $(2{,}4 \pm 0{,}5)$ Å aufweist. Es ist bekannt, dass NaCl auf den meisten Substraten wie Cu(111) [17] und Ge(100) [132] keine Einfachlagen, sondern geschlossene Filme als Doppellage bildet. Auf diesen Doppellagen können weitere rechteckige Inseln als 3. bzw. 4. Lage entstehen [110, 17].
Es sind zwar kleine Adsorbate auf der Oberfläche wiederzuerkennen, jedoch ist es aufgrund der schlechten Auflösung nicht zu sagen, ob es sich dabei um die inselartige 3. Lage handelt. Die ermittelten Höhen der anderen Adsorbate liegen dabei zwischen 2,5 Å und 3 Å (hier nicht aufgeführt). Diese Größenordnung ist mit dem ermittelten Wert von 1,2 Å für eine NaCl-Insel in 3. Lage von Karacuban et al. [14] nicht vereinbar. Die Streifenhöhe wurde in Abbildung 6.5d auf $(0{,}8 \pm 0{,}1)$ Å ermittelt.
Zur Bestimmung der Streifenbreite ist in Abbildung 6.6a ein Ausschnitt aus Abbildung 6.8c zu sehen. Das zugehörige Linienprofil in Abbildung 6.6b verläuft über drei Streifen. Alle drei Streifen haben eine Breite von 2,5 nm.
Abbildung 6.6c zeigt eine FFT-Analyse der Oberfläche aus Abbildung 6.6a. Es fällt auf, dass sowohl der Winkel von 30° als auch von 60° vorliegt.

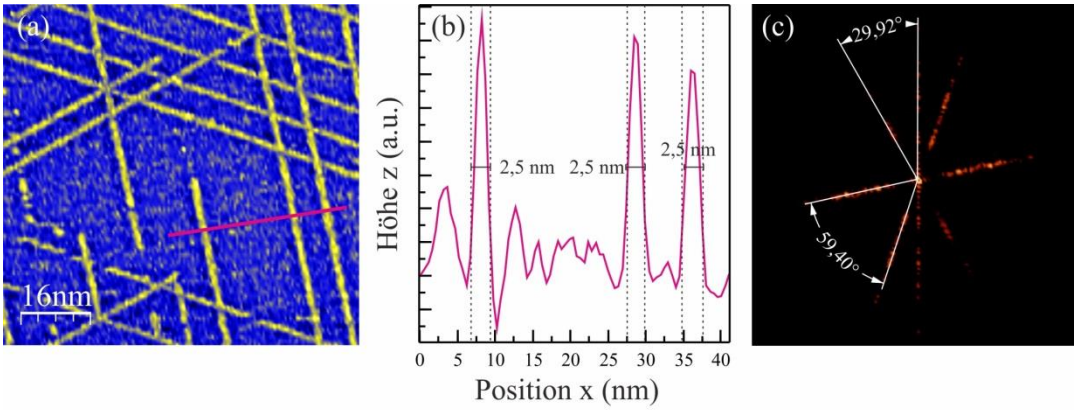


Abbildung 6.6: Streifenbreite und Winkel zwischen den Streifen. (a) Ausschnitt der Topographie aus Abbildung 6.11c. (b) Linienprofil über drei Streifen. (c) Zugehöriges FFT-Bild zur Bestimmung der Winkel.

Multivolt-Messungen

Zur Untersuchung der Streifen wurde dieselbe Stelle auf der Oberfläche mehrfach bei unterschiedlichen Tunnelspannungen aufgezeichnet. Abbildung 6.7 zeigt eine Messreihe (Multivolt-Aufnahme) bei neun verschiedenen Spannungen zwischen 0,5 V und 3,02 V.

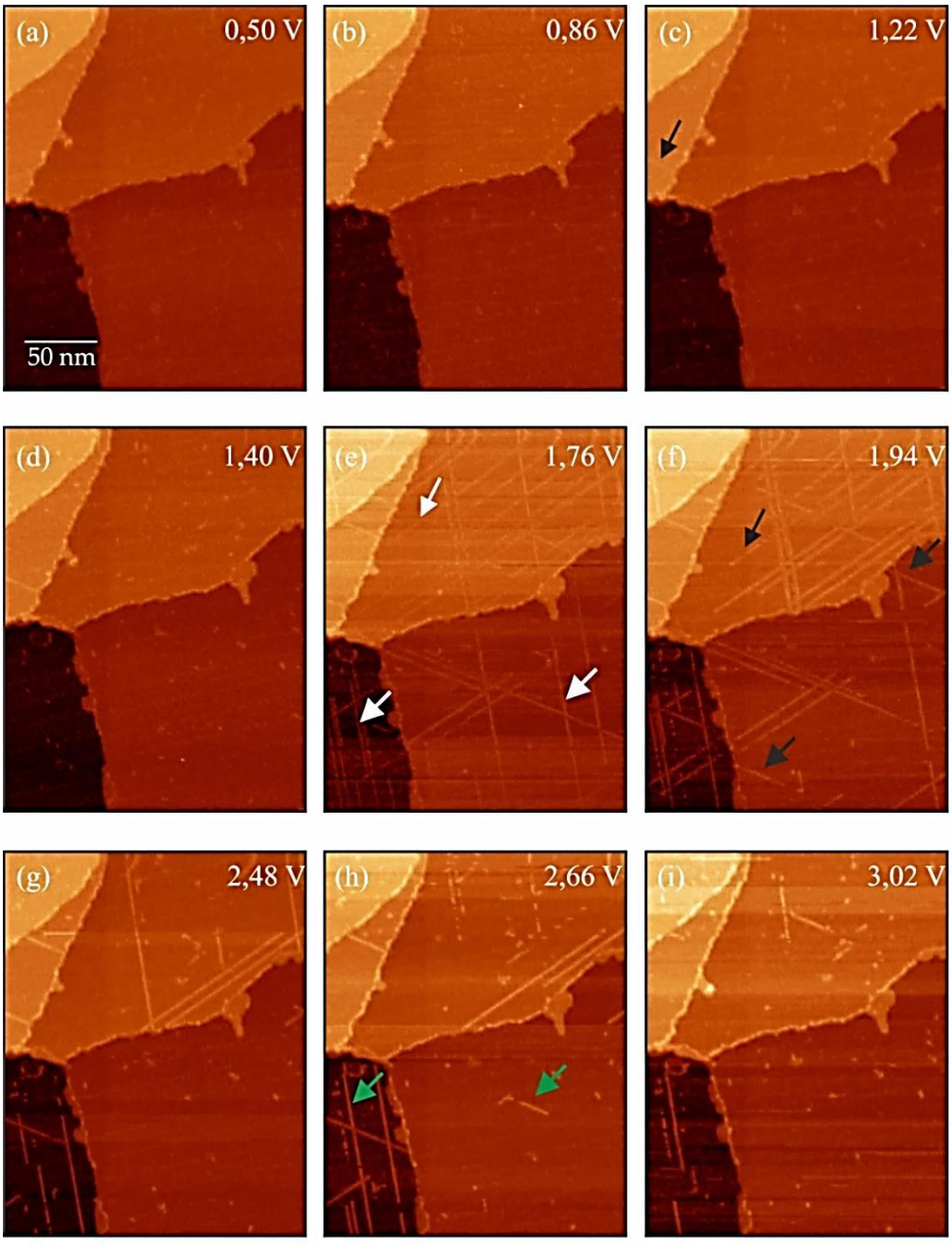


Abbildung 6.7: Multivolt-Aufnahme zur Untersuchung der Streifen. Aufgeführt sind neun Bilder, die bei verschiedenen Spannungen gemessen wurden. Weiße Pfeile markieren Streifen, die im nächsten Bild nicht mehr zu sehen sind. Streifen, die neu hinzukommen sind, sind durch schwarze Pfeile gekennzeichnet. Die grünen Pfeile zeigen auf Streifen, die nicht immer sichtbar sind. $\boldsymbol{I_T = 100\ \mathrm{pA},\ T = 80\ \mathrm{K}}$.

Es fällt auf, dass bei 0,5 V zunächst keine Streifen sichtbar sind. Erst ab 1,22 V kommt der erste Streifen zum Vorschein (siehe schwarzen Pfeil). Die Streifenanzahl nimmt mit größer werdender Spannung zu und erreicht bei 1,94 V einen Höhepunkt. Bei dieser Spannung haben die vorher sichtbaren Streifen auch einen höheren Kontrast. Dabei sind verschwindende Streifen durch weiße Pfeile in Abbildung 6.7e und neu hinzugekommene Streifen durch schwarze Pfeile in Abbildung 6.7f markiert. Anschließend nimmt die Anzahl der Streifen wieder ab. Bei 2,66 V in Abbildung 6.7h sind manche Streifen wieder sichtbar (siehe grüne Pfeile), verschwinden jedoch bei 3,02 V. An den Stellen, wo zuvor Streifen erkennbar waren befindet sich nun Material auf der Oberfläche.

Im Rahmen dieser Messreihe wurde an derselben Stelle eine Wiederholung durchgeführt. Der Vergleich zu der vorherigen Messreihe ist in Abbildung 6.8 zu sehen. Dabei sind nur die ersten Bilder bei den drei Tunnelspannungen 0,5 V, 0,86 V und 1,22 V dargestellt. Zu erkennen ist, dass die Streifen bei der ersten Messreihe schon bei 0,5 V sichtbar werden (schwarze Pfeile). Bei einer Tunnelspannung von 1,22 V ist die Oberfläche komplett mit Streifen bedeckt, während in der zweiten Messreihe nur der erste Streifen zu beobachten ist.

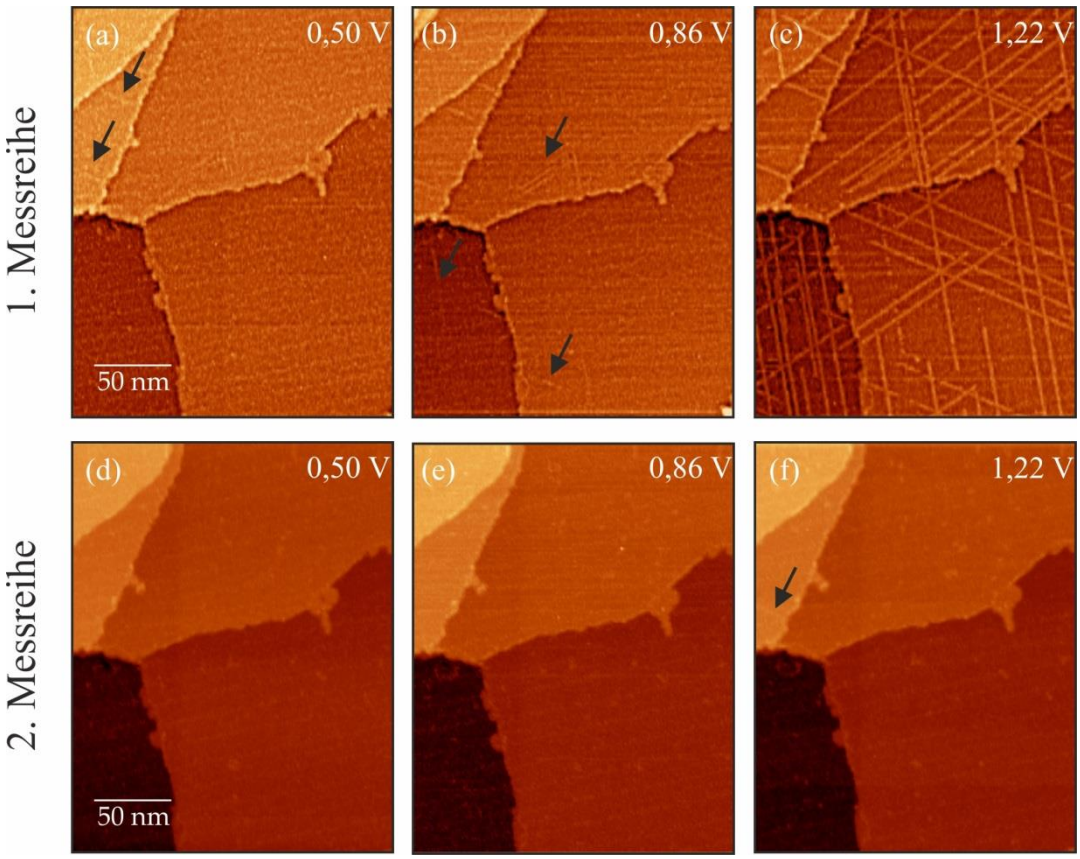


Abbildung 6.8: Vergleich von zwei Multivolt-Aufnahmen auf derselben Stelle bei den gleichen Tunnelspannungen. Zu sehen sind jeweils die Spannungen $\mathbf{0,5\ V}$, $\mathbf{0,86\ V}$ und $\mathbf{1,12\ V}$. Die Streifen entstehen bei der ersten Messreihe bereits bei $\mathbf{0,5\ V}$, während der erste Streifen in der zweiten Messreihe erst bei $\mathbf{1,22\ V}$ zu sehen ist (schwarzer Pfeil). $\boldsymbol{I_T = 100\ pA}$, $\boldsymbol{T = 80\ K}$.

Lumineszenz-Messungen

In Abbildung 6.9b ist das simultan aufgezeichnete Lichtbild zur Topographieaufnahme aus Abbildung 6.5a zu sehen. In dem Lichtbild sind die Terrassen ohne Streifen durch schwarze gestichelte Linien markiert. Diese Terrassen sind dunkler als Bereiche mit Streifen. D. h. die abgebildeten Terrassen haben unterschiedliche Photonenzählraten. In der schattierten 3D-Darstellung der Topographieaufnahme fällt zudem auf, dass die Terrasse mit der weiß-gestrichelten Markierung gerade Kanten mit einer rechtwinkligen Ecke hat. Außerdem sind die Stufenkanten hier nicht mit Adsorbaten dekoriert.

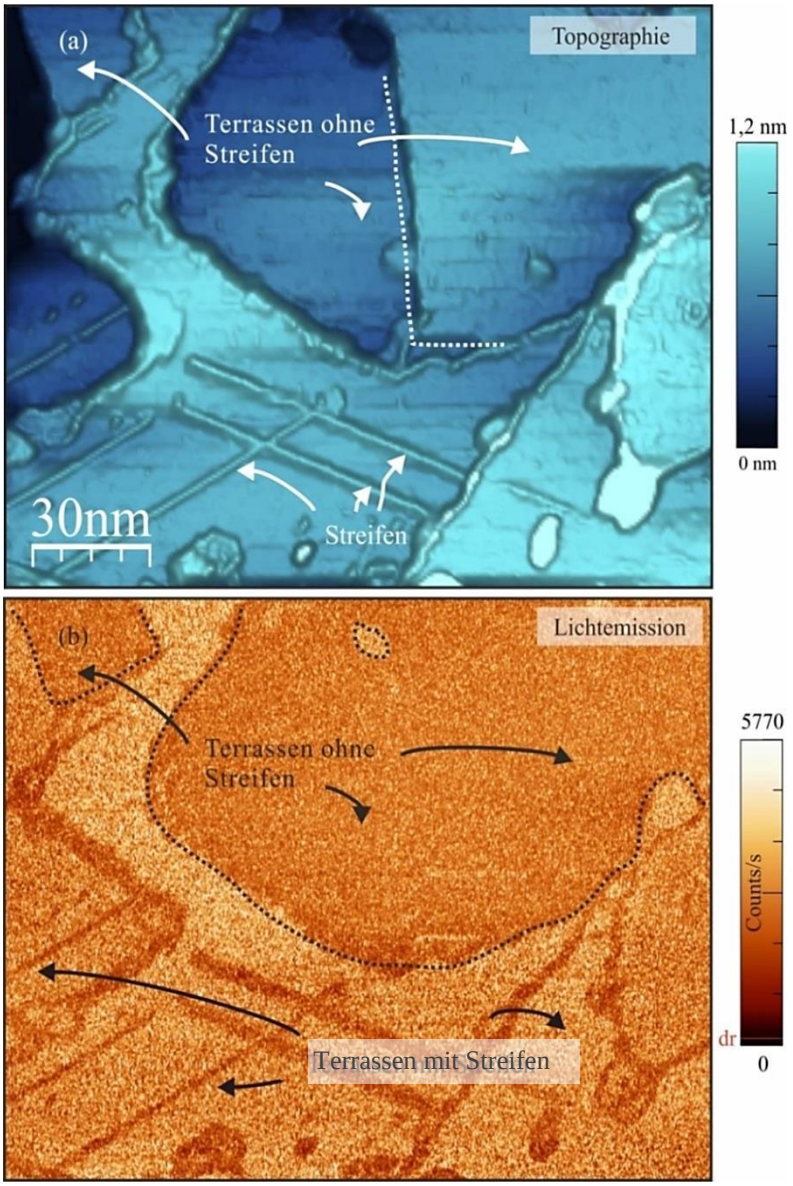


Abbildung 6.9: (a) Schattierte 3D-Darstellung der Topographieaufnahme von NaCl/Cu(111). Die Terrasse mit den glatten Stufenkanten und der rechtwinkligen Ecke ist durch die weißen, gestrichelten Linien markiert. (b) Zugehöriges Lichtbild. Die Stufenkanten, Streifen sowie die eingekreisten Adsorbate zeigen eine geringe Zählrate im Lichtbild. Die Bereiche ohne Streifen, sind durch schwarze gestrichelte Linien markiert. $\boldsymbol{U_T = 2\ \mathrm{V},\ I_T = 100\ \mathrm{pA},\ T = 80\ \mathrm{K}}$.

Den Helligkeitsunterschied auf den Terrassen im Lichtbild beobachtet man auch in der folgenden Abbildung, in Abbildung 6.10b. In der zugehörigen schattierten Topographieaufnahme (3D) in Abbildung 6.10a ist zu erkennen, dass nicht nur Streifen auf der Oberfläche vorliegen, sondern auch kleine rechtwinklige Inseln. Diese liegen „teppichartig“ an den Stufenkanten bzw. auf den Stufenkanten. Im Lichtbild wird deutlich, dass die Inseln heller als die Stufenkanten sind, aber dunkler als manche andere Terrassen. Um festzustellen ob dieser Unterschied mit der NaCl-Bedeckung korreliert ist, wurden die Terrassenhöhen ausgemessen.
Das zugehörige schwarze Linienprofil (Abbildung 6.10c) zeigt, dass die Höhe der Stufenkanten zwischen 2Å, 3,2 Å und 4 Å variiert.
Die inselförmigen Strukturen, die sich an die Stufenkanten gelagert haben, sind in Abbildung 6.10d (grün) und Abbildung 6.10e (pink) zu sehen. Sie haben eine Höhe zwischen 2,2 Å bis 2,4 Å. Diese Höhe ist auch in Abbildung 6.10f und war bereits in Abbildung 6.5e zu beobachten.
Die Höhe der NaCl-Inseln in 3. Lage in Abbildung 6.10g und Abbildung 6.10h wurde auf 1,2 Å bestimmt. Dieser Wert lässt sich gut mit dem Literaturwert für eine NaCl-Insel in 3. Lage (1,2 Å) gut vereinbaren [14].

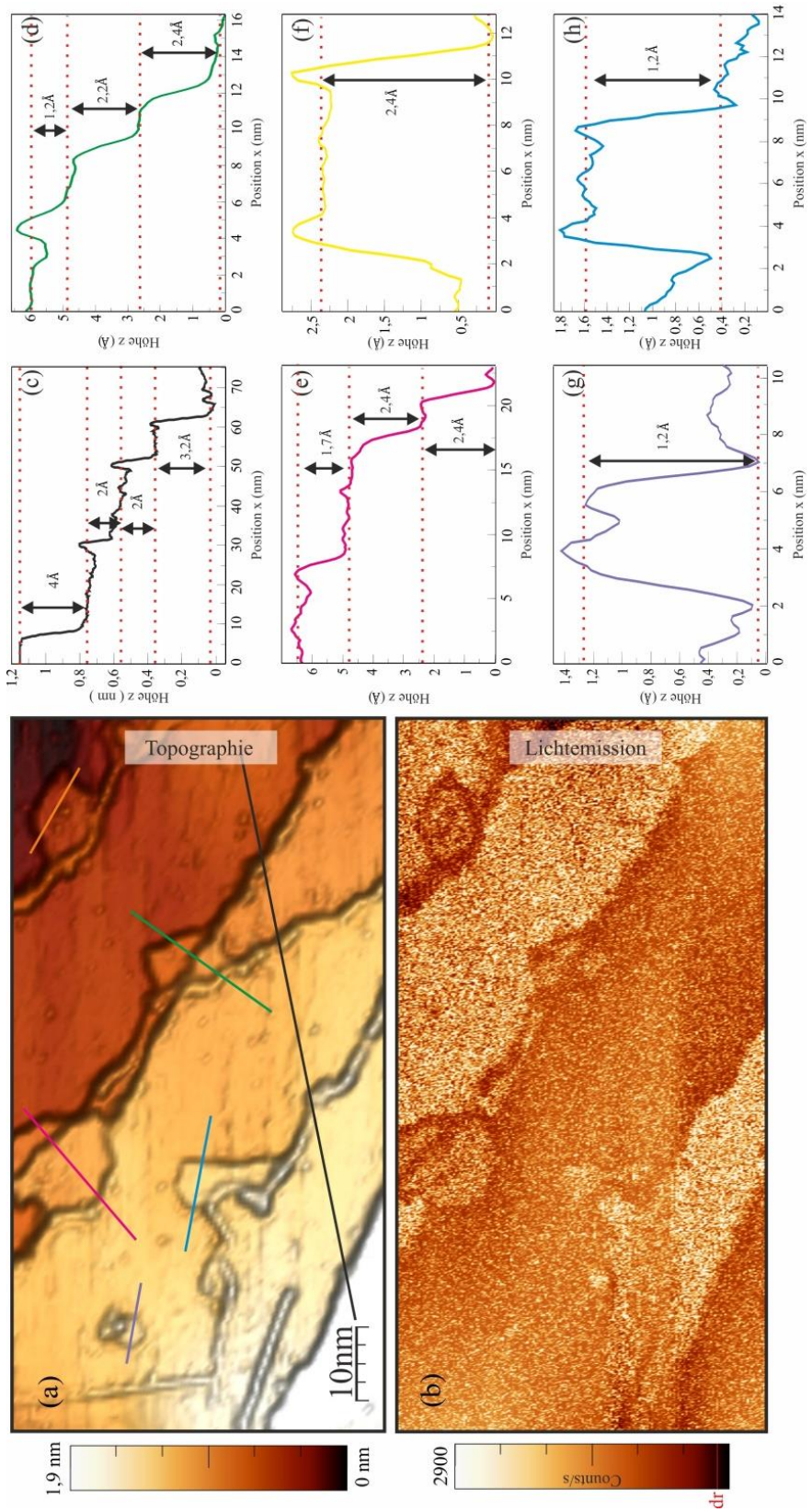


Abbildung 6.10: (a) Schattierte 3D-Darstellung der Topographieaufnahme von NaCl/Cu(111). Die Terrassen zeigen teilweise eine glatte Beschaffenheit und teilweise sind wieder Streifen zu beobachten. Zudem sind auch rechtwinklige Inseln auf der Oberfläche zu finden. (b) Zugehöriges Lichtbild. Die Stufenkanten und Streifen zeigen eine geringe Zählrate im Lichtbild. Die Terrassen sind unterschiedlich hell. (c) - (h) Linienprofile. $\boldsymbol{U_T = 2\ \mathrm{V}}$, $\boldsymbol{I_T = 100\ \mathrm{pA}}$, $\boldsymbol{T = 80\ \mathrm{K}}$.

Abbildung 6.11 dient dem direkten Vergleich der Streifenbreite im Topographie- und Lichtbild. Dazu wurden die Streifen in beiden Bildern mit Hilfe von Halbwertsbreiten der Peaks ausgemessen. Die gestrichelten Linien stellen dabei die Markierung der Halbwertsbreiten der Peaks in der Topographieaufnahme dar. Die Linienprofile zeigen, dass die Breite der Streifen in der topographischen Aufnahme zwischen $5 - 7{,}5$ nm liegt. Diese Werte sind ein Vielfaches der Streifenbreite von 2,5 nm aus Abbildung 6.6. In der Lichtemissionsmessung befinden sich die Dips an derselben Stelle, jedoch erscheinen sie breiter.

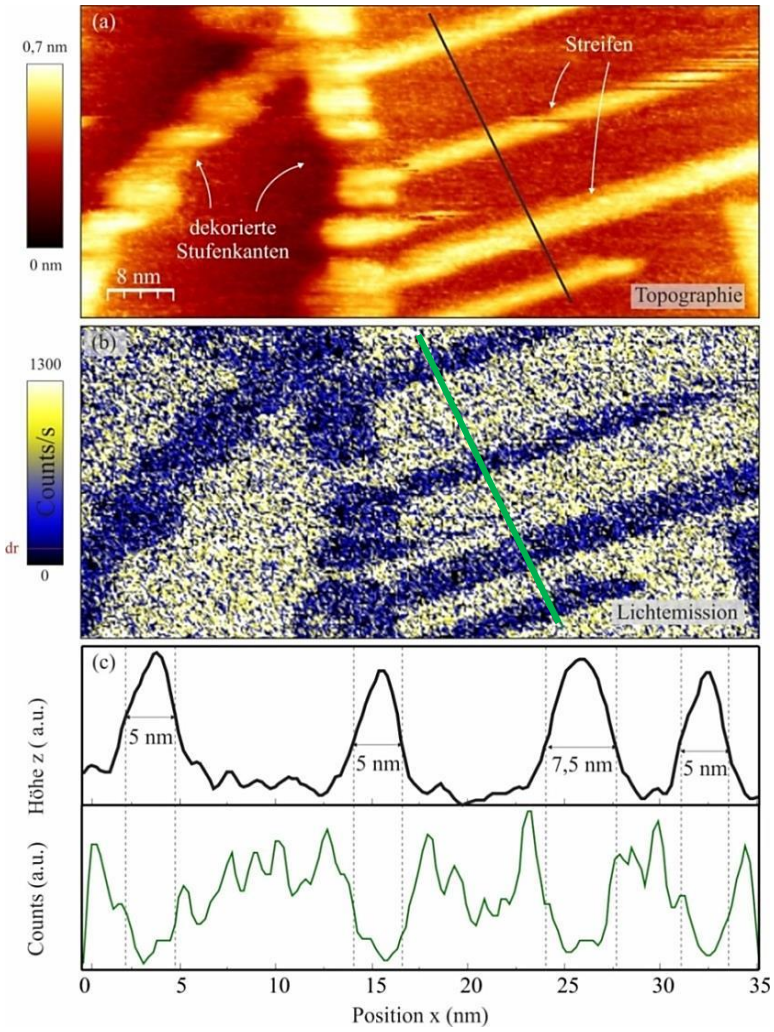


Abbildung 6.11: Vergleich und Korrelation der Streifen im Topographie- und Lichtbild. (a) Topographiebild. Zu sehen sind dekorierte Stufenkanten und mehrere parallel verlaufende Streifen. (b) Im Lichtbild ist die Photonenzählrate auf den Stufenkanten und Streifen geringer als auf den Terrassen. (c) Linienprofile über mehrere Streifen. Die Breite der Streifen wurde anhand Halbwertsbreiten, die durch gestrichelte Linien markiert sind, bestimmt. Die Streifen weisen eine Breite von $\mathbf{5 - 7{,}5\ nm}$ in der Topographie auf. Im Lichtbild sind sie etwas breiter. $\boldsymbol{U_T = 2{,}5\ V}$, $\boldsymbol{I_T = 100\ pA}$, $\boldsymbol{T = 80\ K}$.

Elektronische Eigenschaften

Zur Untersuchung der elektronischen Eigenschaften wurde in einem Ausschnitt (schwarzes Rechteck) aus Abbildung 6.4 Rastertunnelspektroskopie und STM-LE durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.12 dargestellt.

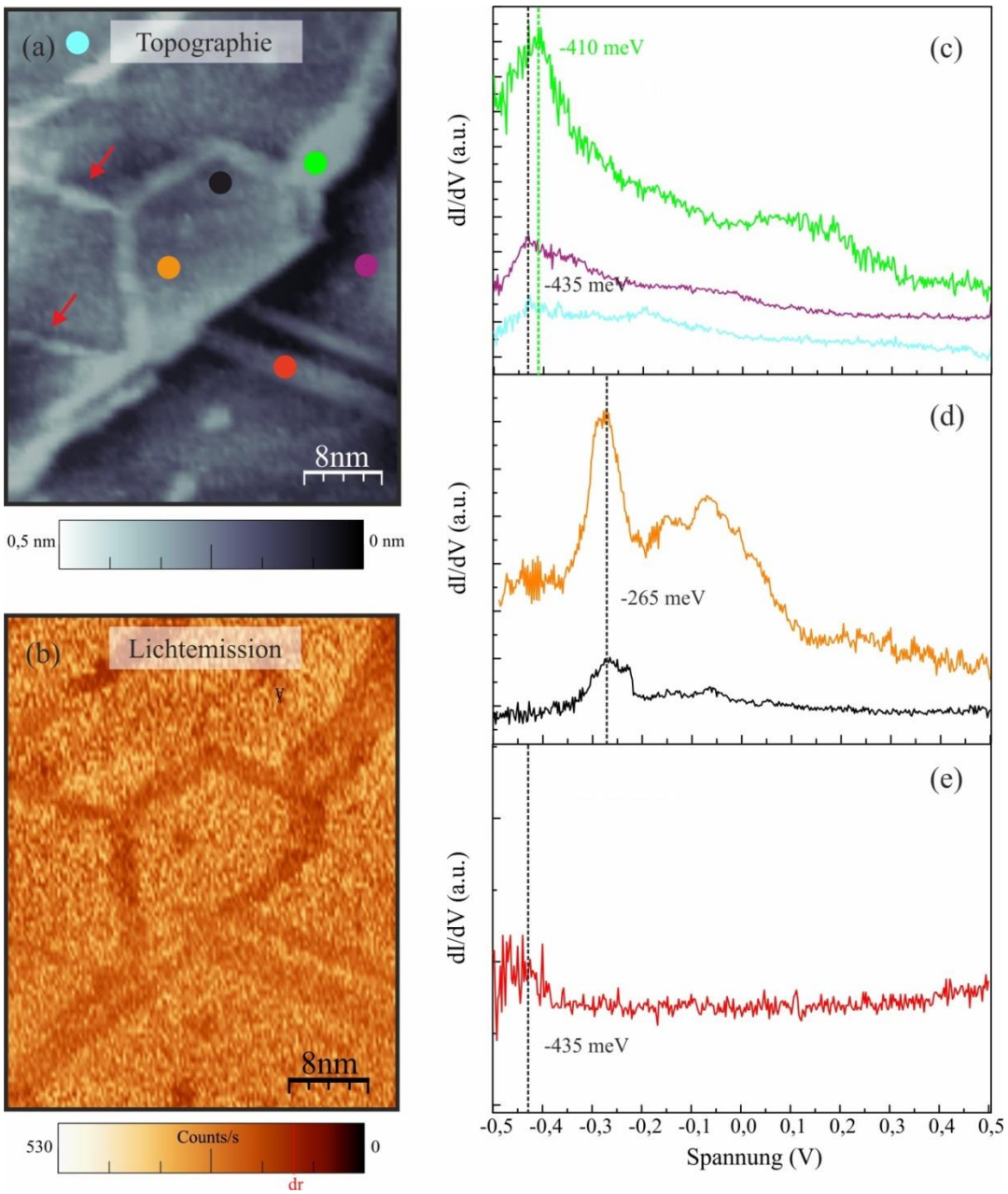


Abbildung 6.12: (a) Topographieaufnahme. Zoom in den Ausschnitt aus Abbildung 6.1. (b) Simultan aufgezeichnetes Lichtbild. (c) - (e) dI/dV-Spektren, die auf den Punkten in (a) aufgenommen wurden. $\boldsymbol{U_T = 2,2\ V}$, $\boldsymbol{I_T = 100\ pA}$, $\boldsymbol{T = 80\ K}$.

Zunächst verdeutlicht der Vergleich der Topographieaufnahme in Abbildung 6.12a mit dem schwarz markierten Ausschnitt in Abbildung 6.4, dass zwei neue Streifen hinzugekommen sind (rote Pfeile in Abbildung 6.12a) und ein Streifen verschwunden ist (blauer Pfeil in Abbildung 6.4). Das Lichtbild in Abbildung 6.12b zeigt,

dass die Streifen und Stufenkanten dunkel sind. Sie weisen also eine geringe Photonenzählrate auf. In Abbildung 6.12c bis Abbildung 6.12e sind mehrere dI/dV-Spektren aufgeführt, die an verschiedenen Punkten auf der Oberfläche aufgenommen wurden. Dabei sind die Spektren mit ähnlichen Spektraleigenschaften jeweils in einem Fenster zu finden.
Es ist bekannt, dass die Kupferoberfläche einen Shockley-Oberflächenzustand bei etwa $-435\,\mathrm{meV}$ besitzt. Dieser Zustand konnte auf den flachen Bereichen (hellblauer und lila Punkt) gemessen werden. Die zugehörigen Spektren sind in Abbildung 6.12c abgebildet. Das grüne Spektrum, das in der Nähe der Stufenkante gemessen wurde, zeigt einen ähnlichen Verlauf. Jedoch hat sich der Oberflächenzustand hier auf etwa $-410\,\mathrm{meV}$ verschoben.
Die Spektren in orange und schwarz (Abbildung 6.12d) wurden in dem eingeschlossenen Bereich aufgenommen und weisen einen auffälligen Zustand um $-265\,\mathrm{meV}$.
Das dI/dV-Spektrum in Abbildung 6.12e wurde auf einem Streifen gemessen. Hierbei ist eine sehr geringe Intensität um die Energie $-435\,\mathrm{meV}$ zu beobachten.

6.1.4 Diskussion

Streifenbildung

In Kapitel 6.1.3 war bei einer Aufdampfmenge von etwa 1,1 ML (Aufdampfzeit zwischen 70 s und 80 s) sowohl Streifen, als auch vereinzelt rechteckige NaCl-Inseln zu identifizieren.
Auf der Cu(111)-Oberfläche konnte bislang nur das NaCl-Inselwachstum, wie in Kapitel 6.1.1 beschrieben, beobachtet werden. Daher stellt sich nun die Frage, weshalb es zu einer Streifenbildung kommt. Eine ähnliche Beobachtung machten Mauch et al. auf Cu(100). Sie untersuchten Streifen entlang der [011]- und [01$\bar{1}$]-Richtung von Cu(110) [135]. Bei einer Aufdampfmenge von 0,2 ML NaCl bei Raumtemperatur haben sie zunächst nur dekorierte Stufenkanten gesehen. Anschließend haben sie die Bedeckung auf 0,7 ML erhöht und festgestellt, dass das NaCl parallel oder senkrecht verlaufende Streifen auf der Oberfläche bildet. Die Orientierung der Streifen richtet sich nach der Richtung der Stufenkanten. Die Breite der Streifen ist gleich, jedoch kann die Höhe bei verschiedenen Spannungen variieren. In ihrem Modell gehen sie davon aus, dass sich die Streifen aus zwei oder drei Reihen von NaCl-Molekülketten bilden (siehe Abbildung 6.13). Wobei der Abstand zum nächsten Streifen dem Fünffachen Nachbarabstand zwischen Kupferatomen entspricht. Sie beschreiben diese NaCl-Ketten als verspannte kleine NaCl-Inseln.

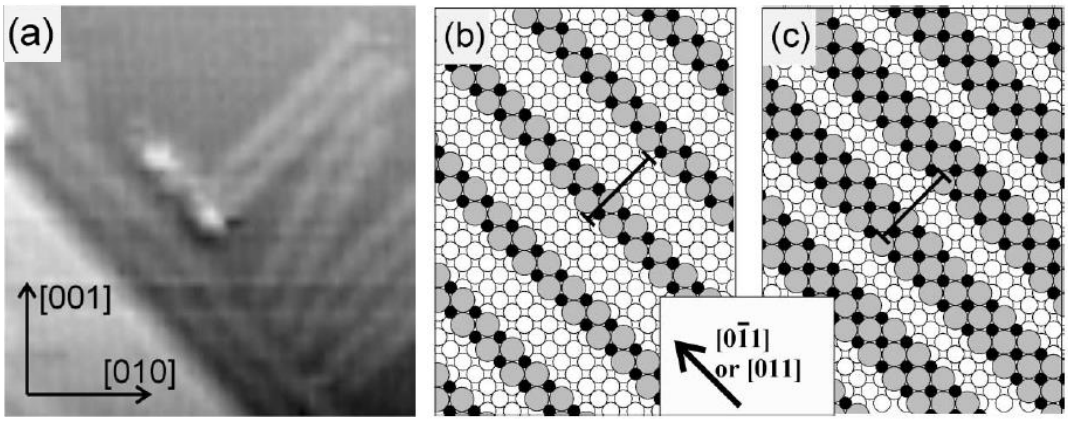


Abbildung 6.13: (a) STM-Aufnahme von **0,7 ML** NaCl auf Cu(100). (a) Zu erkennen sind periodisch orientierte Streifenmuster auf der Oberfläche. (b, c) Zwei mögliche Atomstrukturmodelle für die beobachteten Streifen auf Cu(100). (weiße Kreise: Kupfer, graue Kreise: Chlor; schwarze Kreise: Natrium). Die Länge der schwarzen geraden Linien senkrecht zu den Streifen entspricht dem Fünffachen Nachbarabstand zwischen Kupferatomen. (Entnommen aus **[135]**)

In dieser Arbeit zeigen die Streifen ein ähnliches Verhalten. Sie haben teilweise dieselbe Orientierung wie die Stufenkanten und verlaufen parallel zueinander oder durchkreuzen sich in einem Winkel von 60°. Dieser Winkel spricht dafür, dass sich der NaCl-Film an die Cu(111)-Oberfläche in fcc-Struktur anpasst. Als Streifenbreite wurden die Werte 2,5 nm, 5 nm und 7,5 nm bestimmt. Das sind Vielfache der

Breite von 2,5 nm. Der Abstand zwischen einem Natrium-Ion und einem Chlor-Ion liegt in dem Modell von Mauch et al. etwa bei 2,55 Å [135]. Dieser Abstand geteilt durch eine Streifenbreite von 2,5 nm würde etwa 10 Molekülketten entsprechen. Natürlich hat die Form der Tunnelspitze auch einen Einfluss auf die Auflösung der Streifen, sodass die Streifen in Wirklichkeit schmaler sein könnten.
Eine andere Erklärung der Streifenentstehung wäre, dass die Streifen geometrisch gebildet und „radiert“ werden. Dabei können Defektstellen, die als Nukleationszentren dienen, dafür sorgen, dass die Streifen immer an derselben Stelle entstehen (siehe Abbildung 6.7). In diesem Zusammenhang fiel auf, dass an den Stellen wo vorher Streifen zu sehen waren, Material abgelagert wurde und die Streifen verschwunden sind. Dies könnte ein Indiz dafür sein, dass die NaCl-Molekülketten mit der Spitze aufgepickt werden und Rückstände hinterlassen. Eine ähnliche Beobachtung machten Kakudate et al. [13]. Sie haben eine lokale Modifikation des NaCl-Films auf Cu(111) durch die Änderung der Tunnelspannung gezielt durchgeführt. Ihnen gelang die Destabilisierung und das Entfernen von NaCl-Filmen, sodass sogar eine reine Kupferoberfläche zurückblieb. In zwei möglichen Modellen (Abbildung 6.14) zeigen sie wie NaCl-Moleküle (oder Cluster), die den kristallinen NaCl-Film bilden, entfernt und wieder auf die Probe zurückgeführt werden.

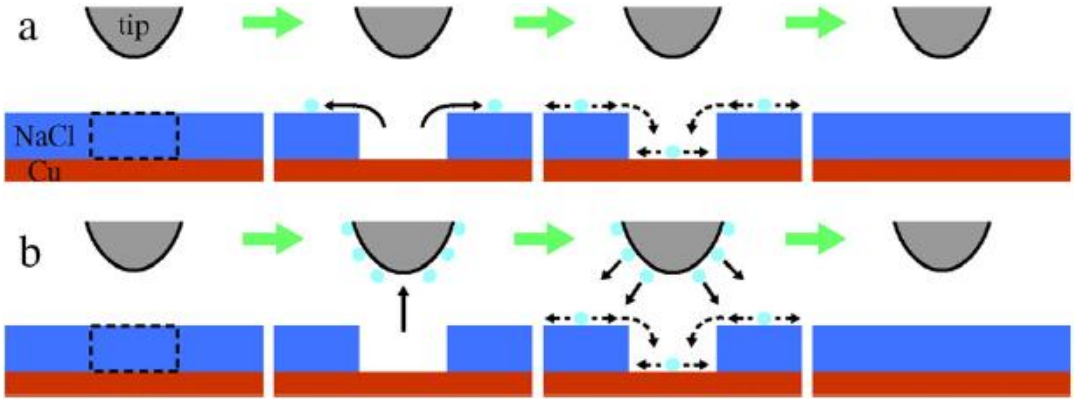


Abbildung 6.14: Zwei mögliche Erklärungsansätze von Kakudate et al.. (a) NaCl-Moleküle (oder Cluster) wandern in der Gasphase auf der Oberfläche und finden sich wieder zusammen. (b) NaCl-Moleküle (oder Cluster) befestigen sich an der Spitze und wandern zurück und bilden anschließend auf der Oberfläche wieder einen NaCl-Film. (Entnommen aus **[13]**)

Im ersten Modell (Abbildung 6.14a) werden zunächst NaCl-Moleküle dem NaCl-Film entzogen. Diese wandern dann im gasförmigen Zustand auf der Oberfläche, sammeln sich wieder und bilden den NaCl-Film.
In dem zweiten Modell (Abbildung 6.14b) verlassen NaCl-Moleküle (oder Cluster) den NaCl-Film und befestigen sich an die Spitze. Anschließend werden sie wieder auf die Oberfläche transferiert und bilden auch hier einen NaCl-Film.
Kakudate et al. halten das zweite Modell für wahrscheinlicher. Um dies zu bestätigen, entfernen sie an einer Stelle der Oberfläche ein Stück vom NaCl-Film und fahren die Tunnelspitze etwa 200 nm von dieser Stelle weg. Danach nehmen sie mehrere STM-Bilder nacheinander bei denselben Tunnelbedingungen auf und stel-

len fest, dass ein zusätzlicher NaCl-Film entsteht. Da der zusätzlich entstandene NaCl-Film weit weg von der Stelle entsteht, wo der Film entfernt wurde, schließen sie die erste These aus.

Multivolt-Messungen

Bei den Multivolt-Aufnahmen wurde festgestellt, dass die Streifen zunächst bei Erhöhung der Tunnelspannung sichtbar werden, jedoch bei weiterer Erhöhung verschwinden. Die Spannungsvariation bedeutet in diesem Fall, dass sich auch die Energie des Endzustands ändert, sodass in den Multivolt-Aufnahmen (z. B. in Abbildung 6.7) je nach Zustandsdichte bei verschiedenen Energien die Streifen zu sehen sind oder nicht. Es ist gut möglich, dass auch die lokale Umgebung eine Rolle spielt und die Zustände beeinflusst.
Aber auch die in Abbildung 6.14b beschriebene Methode könnte unsere Beobachtungen in den Multivolt-Aufnahmen erklären. Es ist möglich, dass beim Tunneln die Elektroneninjektion in NaCl-Filme den NaCl-Film elektronisch destabilisieren und schließlich zur Entfernung führen. Dies würde erklären, weshalb die Streifen nicht bei jeder Spannung zu sehen sind. Es findet also ein physikalischer Eingriff durch die Spitze statt, wobei sich die entstandenen Streifen an die Oberflächenstruktur von Cu(111) anpassen.

Lumineszenz-Messungen

Die simultan aufgezeichneten Lichtbilder muss man mit Vorsicht genießen, da der Kontrast durch viele Faktoren beeinflusst werden kann. Das Lichtbild gibt quasi eine lateral aufgelöste Wahrscheinlichkeit für inelastische Kanäle wieder.
R. Berndt und J. Gimzewski untersuchten viele Systeme, vor allem metallische Oberflächen, und begründen die geringe Photonenzählrate an den Stufenkanten und Adsorbaten zum einem mit dem Einfluss der lokalen Variation des Feldes der spitzeninduzierten Plasmonen. Und zum anderen durch die Änderung des Verhältnisses zwischen inelastischen und elastischen Tunnelprozessen an diesen Defekten aufgrund des Symmetriebruchs und der Änderung des Matrixelements [5]. In den Lichtbildern in Kapitel 6.1.3 konnte beobachtet werden, dass die Streifen und Stufenkanten dunkel erscheinen. Die Annahme, dass die Streifen ähnlich wie Stufenkanten zweidimensionale Defekte sind, könnte somit die geringe Photonenzählrate an den Streifen erklären. Denn während der STM-Messung ist der Hauptbestandteil des Tunnelstroms der elastische Teil, sodass die Regelung des STMs auch auf diesen reagiert. Doch die Energie der Endzustände (inelastischer Kanal) ergibt sich aus der Differenz zwischen der angelegten Tunnelspannung, also dem Anfangszustand, und der Photonenenergie. Liegt nun an den Streifen eine erhöhte Zustandsdichte vor, so reagiert die Regelung auf die plötzliche Erhöhung des Stroms durch das Hochziehen der Tunnelspitze, um den Tunnelstrom konstant zu halten.
Durch das Hochziehen wird die Wahrscheinlichkeit der Tunnelprozesse reduziert. Dabei nimmt der Anteil der inelastischen Tunnelprozesse ebenfalls ab, sodass die

Streifen dunkel erscheinen. Auch die Linienprofile in Abbildung 6.11 bestätigen, dass der Kontrast durch einen Regelungsartefakt erklärt werden kann. Hier wird deutlich, dass beim Zurückziehen der Spitze die Photonenzählrate auf den minimalen Wert abfällt, sodass die Breite der Peaks im Lichtbild breiter erscheinen als in dem Topographiebild.
Eine weitere auffällige Beobachtung wurde in Abbildung 6.9 und Abbildung 6.10 gemacht. Hier konnte eine Variation der Photonenzählrate auf den Terrassen beobachtet werden. Es konnte bestimmt werden, dass die Terrassen, auf denen keine Streifen zu beobachten sind und gerade Kanten bzw. rechtwinklige Ecken (weiß gestrichelte Linien in Abbildung 6.9a) haben, dunkler im Lichtbild sind. Diese Terrassen besitzen eine Stufenkantenhöhe in der Größenordnung von etwa $(3 \pm 0{,}2)$ Å. Wie bereits erwähnt wurde, wächst NaCl auf Cu(111) als (100)-orientierte Inseln [134] und hat dabei gerade Kanten und rechtwinklige Ecken [133]. Aufgrund der geringen Zählrate und der vorliegenden charakteristischen Struktureigenschaften ist es somit möglich, dass diese Bereiche mit geschlossenen NaCl-Filmen bedeckt sind. Die NaCl Bedeckung kann in diesem Fall für eine Unterdrückung der Lichtemission von Kupfer sorgen.
Bei den Terrassen mit Streifen und höherer Photonenzählrate, könnte sich der NaCl-Film noch in der Aufbauphase befinden, sodass hauptsächlich auf Kupfer gemessen wird. Zusätzlich zu den Streifen konnten in Abbildung 6.10 auch erste NaCl-Inseln in 3. Lage identifiziert werden. Demzufolge handelt es sich bei den Terrassen auf denen NaCl-Inseln liegen um eine Doppellage NaCl, die die Photonenemission unterdrückt und für eine geringe Photonenausbeute auf diesen Terrassen aufweist.
Eine wahrscheinlichere Ursache der unterschiedlichen Photonenausbeute auf den Terrassen wäre, dass sich, wie in dem Modell von Kakudate et al.; NaCl an die Spitze befestigt hat und die Lichtemission beeinflusst. D. h. es könnte eine Doppelspitze vorliegen, die beim Messen zwischen zwei Spitzen variiert und nicht auf allen Terrassen dieselben elastischen und inelastischen Kanäle misst.

Elektronische Eigenschaften

In den dI/dV-Spektren in Abbildung 6.12c konnte bei -435 meV (Spektrum in lila und türkis) und -410 meV (grünes Spektrum) der Shockley-Oberflächenzustand von Kupfer beobachtet werden. Die Abweichung im grünen Spektrum könnte durch den Confinement-Effekt erklärt werden. Dieser beschreibt die örtliche Einschränkung der Elektronen in der Größenordnung der de-Broglie-Wellenlänge. Die örtliche Einschränkung der Elektronen steht in Abhängigkeit mit der Lebensdauer der Elektronen, wobei die Lebensdauer umgekehrt proportional zu der Breite des Peak-Anstiegs in den dI/dV-Spektren ist [136]. Übertragen auf diesen Fall bedeutet es also, dass die Elektronen durch Streuzentren, wie Stufenkanten oder NaCl-Inseln bzw. Streifen, einen Confinement-Effekt erfahren können. Es ist also gut möglich, dass der Grenzflächenzustand in Abbildung 6.12d an den Streifen streut,

da die Spektren in dem fünfeckigen Gebilde in der Nähe der Streifen aufgenommen wurden.
In früheren STM-Untersuchungen wurde gezeigt, dass eine Cu(111)-Oberfläche, die mit NaCl bedeckt ist, einen lokalisierten Grenzflächenzustand mit einer Bandunterkante von (-225 ± 10) meV hat [17]. In Abbildung 6.12d weicht der beobachtete Zustand bei -265 meV um etwa 40 meV von diesem Literaturwert ab.
Der Grund für die Verschiebung des Grenzflächenzustandes könnte darin liegen, dass die Defektdichte aufgrund der Streifen höher ist als in der Veröffentlichung von Repp et al. [17]. Dies würde bedeuten, dass die Wahrscheinlichkeit der Streuung an den Defekten im Rahmen dieser Arbeit höher ist. Die energetische Verschiebung des Grenzflächenzustandes durch die NaCl-Bedeckung erklären Repp et al. mit der Verringerung der Austrittsarbeit und der Potentialänderung [17].
In dem dI/dV-Spektrum in Abbildung 6.12e konnte ein schwacher Peak bei -435 meV gemessen werden. Hier könnte ein stark unterdrückter Shockley-Oberflächenzustand von Kupfer vorliegen.

6.2 NaCl/Au(110)

In diesem Kapitel wird analog zum zuvor ausgewerteten System NaCl/Cu(111) das Kristallwachstum von NaCl auf Au(110) untersucht.
Dieses System wurde bereits von T. L. Cocker et al. [19] für Ultrakurzzeitmessungen mittels THz-STM an einzelnen Molekülen verwendet. Sie untersuchten die Ladungsprozesse von Pentacen-Molekülen, die unter anderem unter dem Einfluss des Substrats standen.
Das vorangestellte Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der elektronischen Struktur und der optischen Eigenschaften von mikroskopischen Objekten. Daher wurde bei dieser Messung auf die NaCl/Au(110)-Oberfläche Eisen- Phthalocyanin (FePc) Moleküle aufgedampft. Zudem wurde eine Pt-Ir-Spitze benutzt, die durch kontrolliertes Eintauchen in eine Kupfer-Probe an ihrem Ende mit Kupfer überzogen wurde. Die Messungen fanden bei 4 K und 80 K statt.

6.2.1 Geometrische Eigenschaften

Zunächst wird anhand Abbildung 6.15, die eine Topographieaufnahme von NaCl/Au(110) in schattierter 3D-Darstellung zeigt, eine Strukturanalyse der Oberfläche durchgeführt. In dieser Aufnahme sind zwei verschiedene Strukturen erkennbar. Diese sind mit den Buchstaben A und B gekennzeichnet.

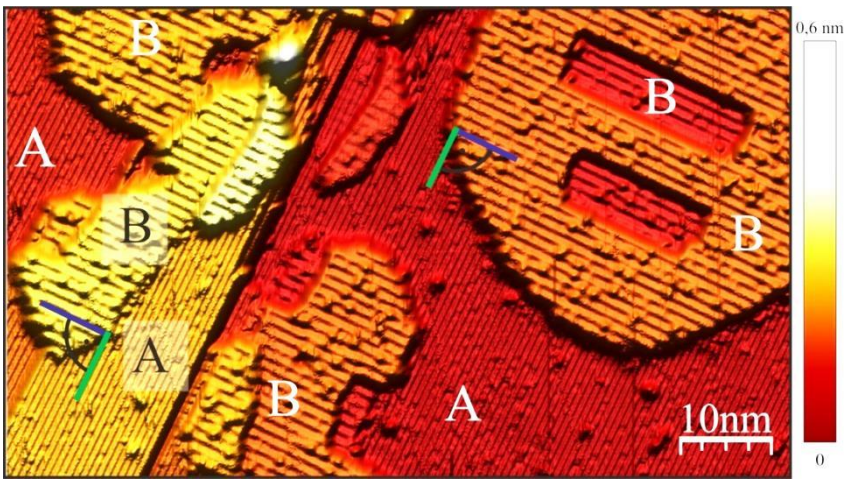


Abbildung 6.15: Übersichtsaufnahme der NaCl/Au(110)-Oberfläche in schattierter 3D-Darstellung. Die Buchstaben A und B markieren die Bereiche mit unterschiedlichen Strukturen. Es fällt auf, dass die Streifen der Bereiche A und B einen Winkel von 90° aufweisen. $\boldsymbol{U_T = 1\,V}$, $\boldsymbol{I_T = 20\,pA}$, $\boldsymbol{T = 4\,K}$.

A markiert die flachen Bereiche mit einer streifenförmigen Rekonstruktion der Oberfläche. Und B weist auf die inselförmigen Bereiche hin, die auch aus Einer Rekonstruktion/Überstruktur bestehen. Die laterale Ausdehnung der Inseln liegt zwischen $20 - 50$ nm. Das 3D-Übersichtsbild verdeutlicht, dass die Schichtdicken dieser Bereiche variieren. Es fällt auf, dass die Orientierungen beider Bereiche einen Winkel von 90° aufweisen.

Bestimmung der Schichthöhen

Um Informationen über die einzelnen Schichthöhen zu gewinnen, sind in Abbildung 6.16 und Abbildung 6.17 Linienprofile zu sehen, die über verschiedene Bereiche auf der Oberfläche verlaufen.

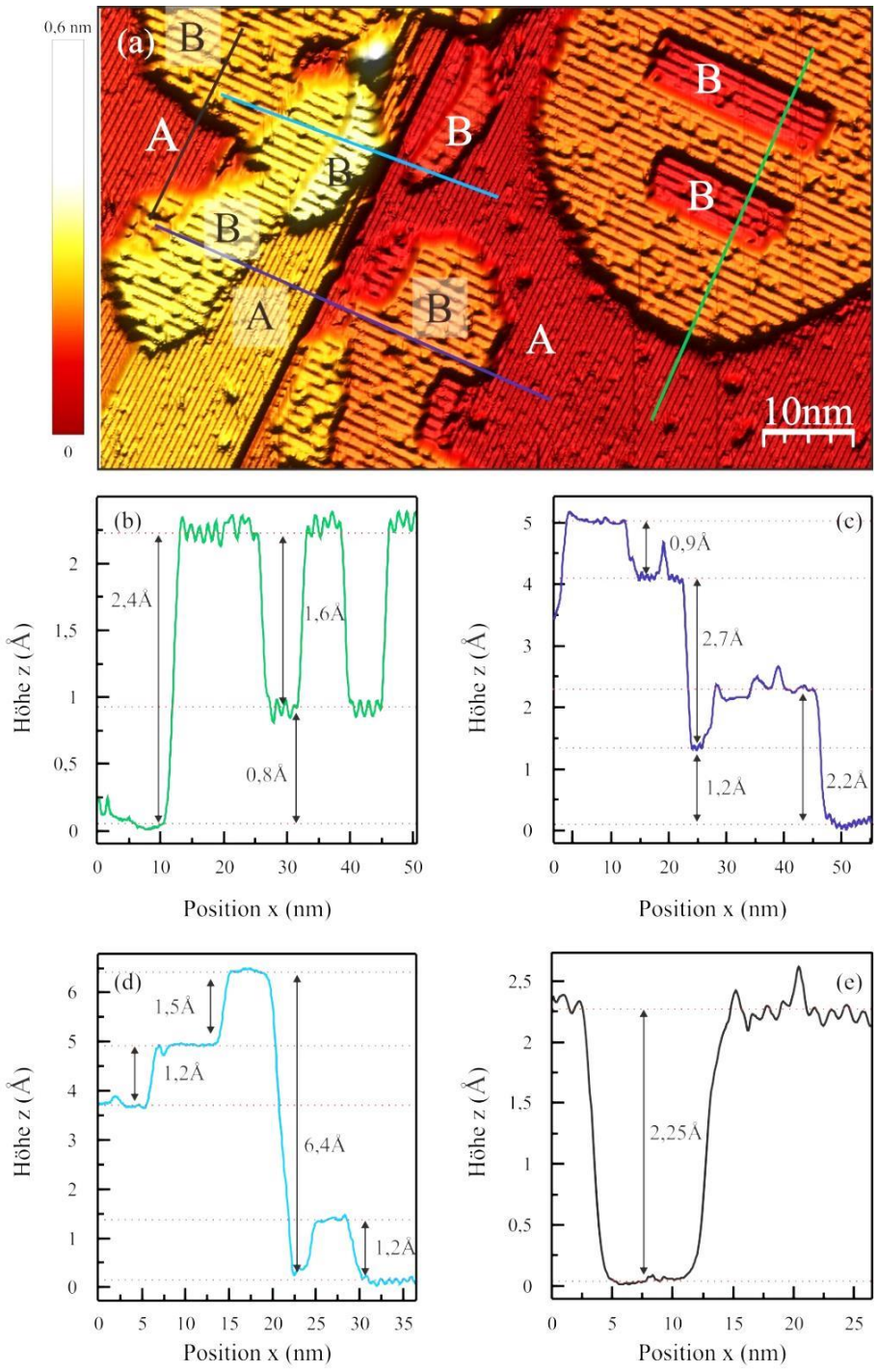


Abbildung 6.16: Bestimmung der Schichthöhen. (a) 3D-Darstellung der NaCl/Au(110)-Oberfläche. Die flachen Bereiche sind mit dem Buchstaben A und die inselförmigen Bereiche mit B gekennzeichnet. (b) – (e) Höhenprofile. $\boldsymbol{U_T = 1\ V,\ I_T = 20\ pA,\ T = 4\ K}$.

Zunächst betrachten wird das grüne Linienprofil in Abbildung 6.16b, das über den inselartigen Bereich B mit Einkerbungen verläuft. Die oberste Lage dieser Insel hat eine Höhe von 2,4 Å. Die Einkerbungen, die gegenüber der obersten Lage um 1,6 Å tiefer liegen, sind somit 0,8 Å hoch.
Das Linienprofil in lila (Abbildung 6.16c) verläuft über beide Strukturen. Hier kann der Abstand zwischen Bereich B und Bereich A zu 0,9 Å (eine Lage) und zu 2,2 Å (zwei Lagen) bestimmt werden. Außerdem lässt sich hier der Übergang von Bereich A zu Bereich A ablesen. Dieser ist etwa $(2{,}7 \pm 0{,}2)$ Å hoch. Hierbei handelt es sich jedoch um eine Doppellage des Bereiches A. So hätte eine Lage des Bereiches A eine Höhe von etwa 1,35 Å. Dieser Wert ist gut mit dem Literaturwert einer Stufenhöhe von Gold (1,44 Å) vereinbar.
In Abbildung 6.16d verläuft das Linienprofil über mehrere Schichten des Bereichs B. Dabei beträgt die Höhe zwischen diesen Schichten 1,2 Å und 1,5 Å. Der Abstand zwischen der höchsten Lage des Bereiches B und der tiefsten Lage des Bereiches A beträgt etwa 6,4 Å.
Die Höhe des inselartigen Bereichs B in erster Lage kann in Abbildung 6.16d zu $(1{,}2 \pm 0{,}1)$ Å bestimmt werden. Dieser Wert liegt in der Größenordnung einer NaCl-Insel in 3. Lage auf einem Cu(111)-Substrat.

In der folgenden Abbildung wird ein weiterer inselförmiger Bereich B mit Einkerbungen ausgemessen.

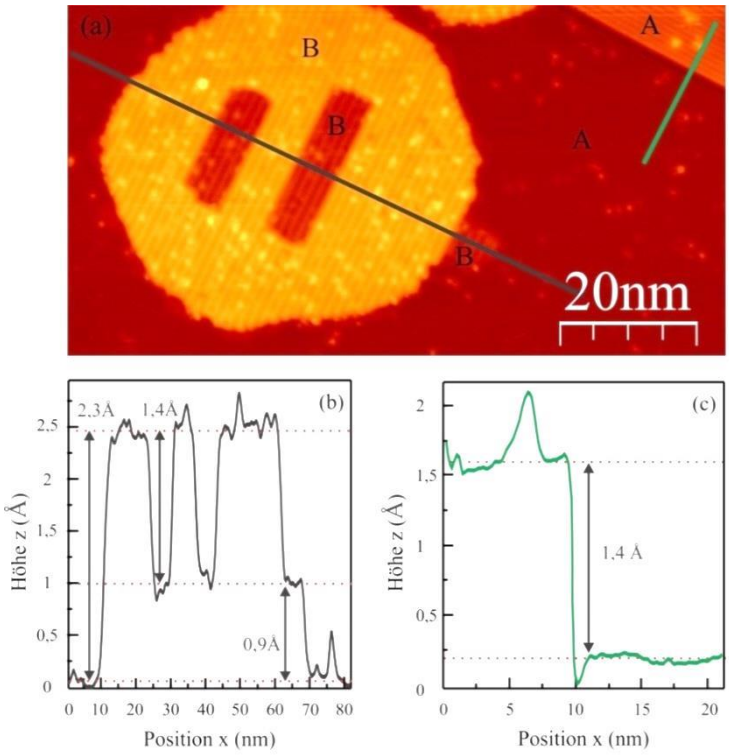


Abbildung 6.17: Bestimmung der Schichthöhen. (a) NaCl/Au(110)-Oberfläche. Die flachen Bereiche sind mit periodischen Reihen (A) und die inselförmigen Bereiche mit (B) gekennzeichnet. (b) und (c) Höhenprofile. $\boldsymbol{U_T = 1\ \mathrm{V}}$, $\boldsymbol{I_T = 20\ \mathrm{pA}}$, $\boldsymbol{T = 4\ \mathrm{K}}$.

Hier zeigt das Linienprofil in Abbildung 6.17b, das über eine Doppellage des inselförmigen Bereiches B verläuft, dass die oberste Lage eine Höhe von $(2{,}3 \pm 0{,}1)$ Å und die Einkerbungen etwa $(0{,}9 \pm 0{,}1)$ Å hoch sind. Diese Werte sind mit den in Abbildung 6.16c zuvor bestimmten Werten gut vereinbar.
Abbildung 6.17c zeigt ein Linienprofil zur Bestimmung der Stufenhöhe des Bereichs A. Diese hat eine Höhe von $(1{,}4 \pm 0{,}1)$ Å. Auch dieser Wert stimmt gut mit dem Literaturwert einer Stufenhöhe von Gold (1,44 Å) überein.

Stufenkanten

Abbildung 6.18 zeigt ein weiteres Topographiebild in der 3D-Darstellung für eine Klassifizierung der einzelnen Bereiche, die im Folgenden genauer untersucht werden. Dabei ist wieder mit dem Buchstaben A der flache Bereich mit den periodisch angeordneten Reihen markiert und mit dem Buchstaben B der inselartige Bereich, der ebenfalls aus einer periodischen Überstruktur besteht. Auf der Probenoberfläche kann man zwei Arten von Stufenkanten beobachten. Diese werden mit den Buchstaben C und D gekennzeichnet.

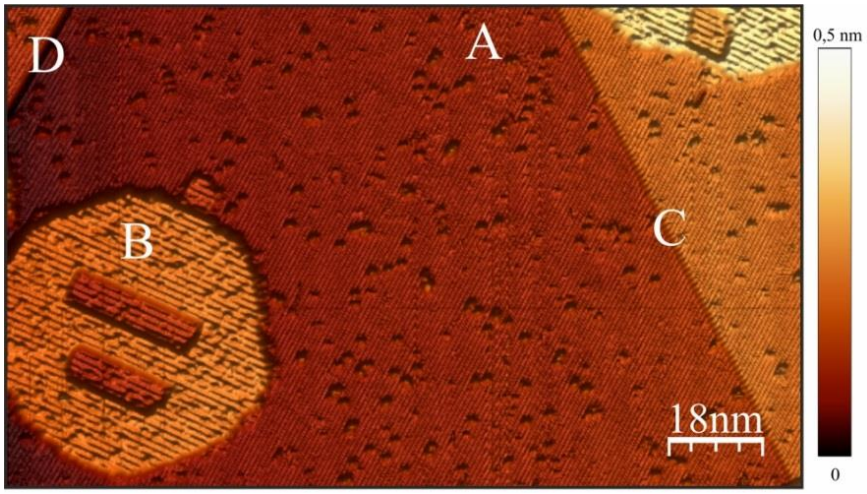


Abbildung 6.18: Topographische Aufnahme der NaCl/Au(110)-Oberfläche in 3D-Darstellung. Die flachen Bereiche mit periodischen Reihen sind mit (A), die inselförmigen Bereiche mit (B) und die Stufenkanten mit (C) sowie (D) gekennzeichnet. $\boldsymbol{U_T = 0{,}6\ \mathrm{V}}$, $\boldsymbol{I_T = 20\ \mathrm{pA}}$, $\boldsymbol{T = 4\ \mathrm{K}}$.

Zur Untersuchung der Stufenkanten zeigt Abbildung 6.19 jeweils einen Ausschnitt beider Stufenkanten. In Abbildung 6.18a ist die Stufenkante mit dem Buchstaben C zu sehen. Zu erkennen ist, dass die Reihen und die Stufenkante einen Winkel von ungefähr 45° zueinander haben. Dieser Winkel ist unüblich für das Wachstum von Au(110). In Abbildung 6.19b wird die Stufenkante mit dem Buchstaben D aus Abbildung 6.18 gezeigt. Hier verlaufen die Reihen parallel zueinander, obwohl sie sich auf unterschiedlichen Stufen befinden. Diese Beobachtung ist aus weiteren Arbeiten, wie von Gaisch et al. [137], bekannt.

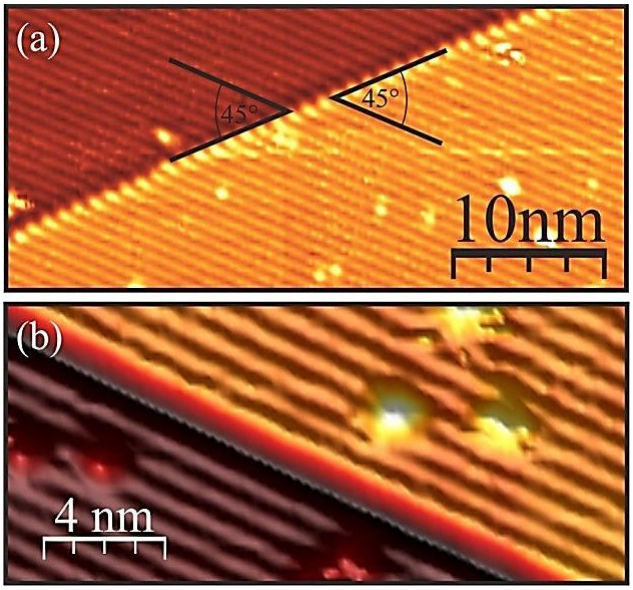


Abbildung 6.19: Vergleich der Stufenkanten. (a) Ausschnitt aus Abbildung 6.16 (Bereich C). Hier verlaufen die Reihen im 45°-Winkel zu den Stufenkanten. (b) 3D-Darstellung des Ausschnitts aus Abbildung 6.16 (Bereich D). Die Reihen verlaufen parallel zu der Stufenkante. $\boldsymbol{U_T = 0,6\ V}$, $\boldsymbol{I_T = 20\ pA}$, $\boldsymbol{T = 4\ K}$.

Bestimmung der Periodizität

Für die Untersuchung der Periodizität werden zunächst LEED-Aufnahmen herangezogen, die den Vergleich einer reinen Au(110)-Oberfläche (aus Abbildung 4.6) sowie einer mit NaCl bedeckten Au(110)-Oberfläche zeigen. Dabei wird in Abbildung 6.20b anhand der Reflexe deutlich, dass die (2x1)-Rekonstruktion der reinen Au(110)-Oberfläche weiterhin zu erkennen ist.

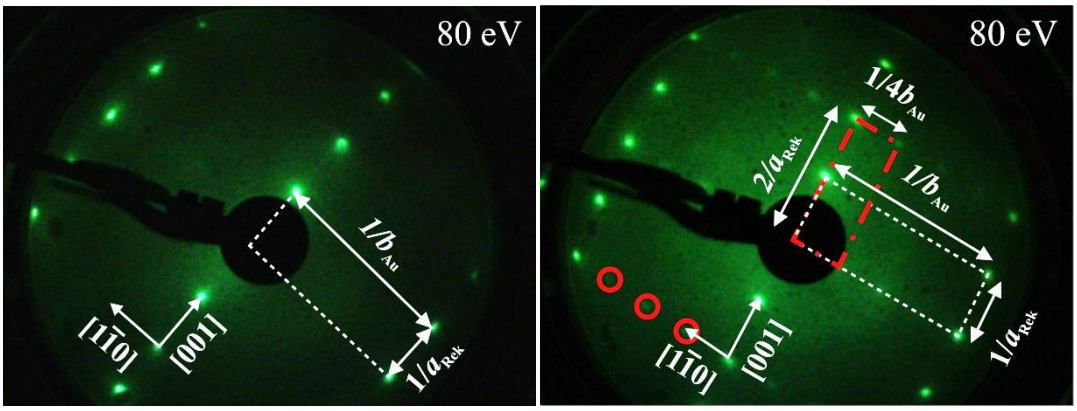


Abbildung 6.20: Vergleich der LEED-Aufnahmen. Links: Reine Au(110)-Oberfläche. Rechts: Nach dem Aufdampfen von NaCl. Beide Bilder wurden bei einer Elektronenenergie von **80 eV** aufgenommen.

Zudem fällt auf, dass drei weitere Reflexe, die rot eingekreist sind, in $[1\bar{1}0]$-Richtung hinzugekommen sind. Dabei ist in $[001]$-Richtung der Abstand dieser Reflexe doppelt so groß wie der Abstand der (2x1)-Rekonstruktion. Das rote

Rechteck in Abbildung 6.20b markiert die Einheitszelle der neu entstandenen Überstruktur. Die Einheitszelle der Überstruktur ist also im Realraum in $[1\bar{1}0]$-Richtung vier Mal so groß und in $[001]$-Richtung halb so groß wie die Einheitszelle der Au(110)-Rekonstruktion. Die kurzen und langen Seiten der Einheitszellen stehen im rechten Winkel zueinander. Wie in der topographischen Übersicht in Abbildung 6.15 fällt auch hier die rechtwinklige Struktur auf.

In Abbildung 6.21 sind Ausschnitte der Topographieaufnahmen aus Abbildung 6.18 mit zugehöriger FFT-Analyse zu sehen. Abbildung 6.21a wurde im Bereich A bei $U_\mathrm{T} = 0{,}2\ \mathrm{V}$ aufgezeichnet. Hier sind periodisch angeordnete Reihen zu erkennen, die zwischendurch Fehlstellen aufweisen. Senkrecht zu diesen molekular aufgelösten Reihen ist ebenfalls eine Periodizität zu beobachten, die im rechten Winkel zu den Reihen steht. Das weiße Rechteck stellt die Einheitszelle dar. Die eingezeichneten Kristallrichtungen wurden von der (2x1)-Rekonstruktion der Au(110)-Oberfläche übernommen.

Das zugehörige FFT-Bild in Abbildung 6.21b hat große Ähnlichkeiten mit dem LEED-Bild der reinen Au(110)-(2x1)-Rekonstruktion aus Abbildung 6.20a.

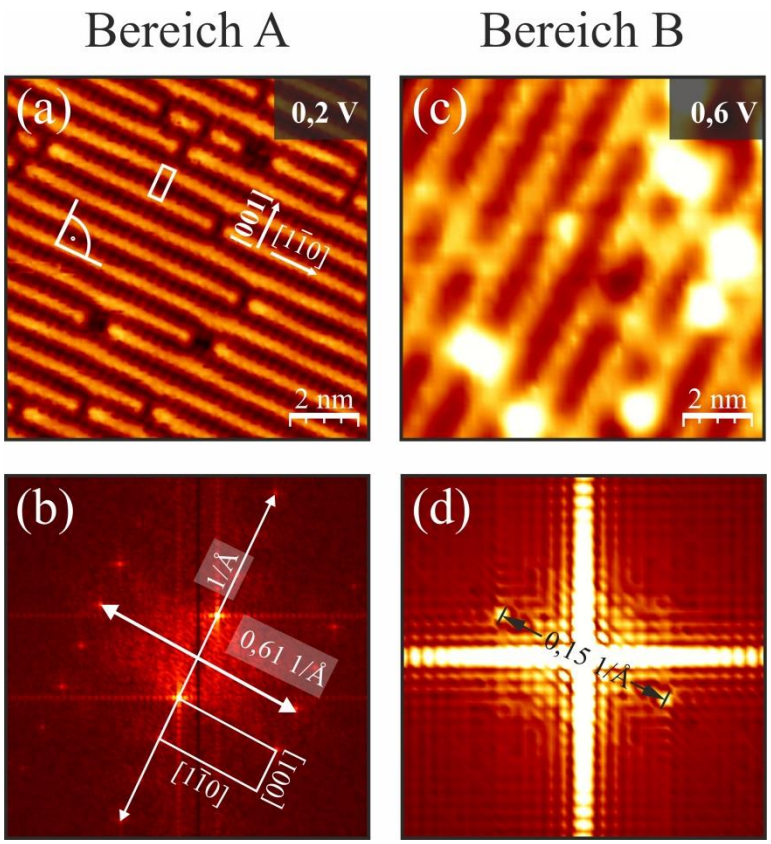


Abbildung 6.21: Molekular aufgelöste NaCl/Au(110)-Oberfläche mit der dazugehörigen FFT-Analyse. (a) und (c) STM-Aufnahmen der Bereiche A (flacher Bereich) und B (inselartiger Bereich). In (a) sind die kristallographischen Richtungen entsprechend der Au(110)-Rekonstruktion und die Einheitszelle eingezeichnet. (b) und (d) Zugehörige FFT-Bilder. Eingezeichnet sind die Abstände der Reflexe. In (b) ist zudem die Einheitszelle markiert. $\boldsymbol{I_\mathrm{T} = 20\ \mathrm{pA},\ T = 4\ \mathrm{K}}$.

Hier ist ebenfalls die Einheitszelle der (2x1)-Rekonstruktion eingezeichnet. Zudem lässt sich hier der Abstand der Reflexe ausmessen. Dabei entspricht der Abstand der Reihen in [001]-Richtung, also die lange Seite der Einheitszelle im Realraum, der kurzen Seite der Einheitszelle in dem FFT-Bild (reziproker Raum). Ausgemessen wurde der Abstand zwischen dem ersten und dem neunten Reflex. Somit folgt für den Reihenabstand im Realraum (kurze Seite im reziproken Raum) $\left(\frac{1/\text{Å}}{8}\right)^{-1} = 8\ \text{Å}$.
Für die kurze Seite der Einheitszelle im Realraum (lange Seite im reziproken Raum) gilt $\left(\frac{0{,}61 \cdot 1/\text{Å}}{2}\right)^{-1} = 3{,}2\ \text{Å}$.
Die Überstruktur im Bereich B ist in Abbildung 6.21c vergrößert dargestellt. Mit Hilfe der zugehörigen FFT-Analyse konnte die Periodizität der Überstruktur auf den Inseln zu $\left(\frac{0{,}15\ 1/\text{Å}}{2}\right)^{-1} = 13{,}3\ \text{Å}$ bestimmt werden.

Zur Überprüfung Reihenabstände, die mit der FFT-Analyse bestimmt wurden, werden die Reihen in der folgenden Abbildung diesmal im Realraum vermessen. Dabei werden die Reihenabstände der Bereiche A und B anhand der topographischen Aufnahmen und den dazugehörigen Linienprofilen bestimmt.

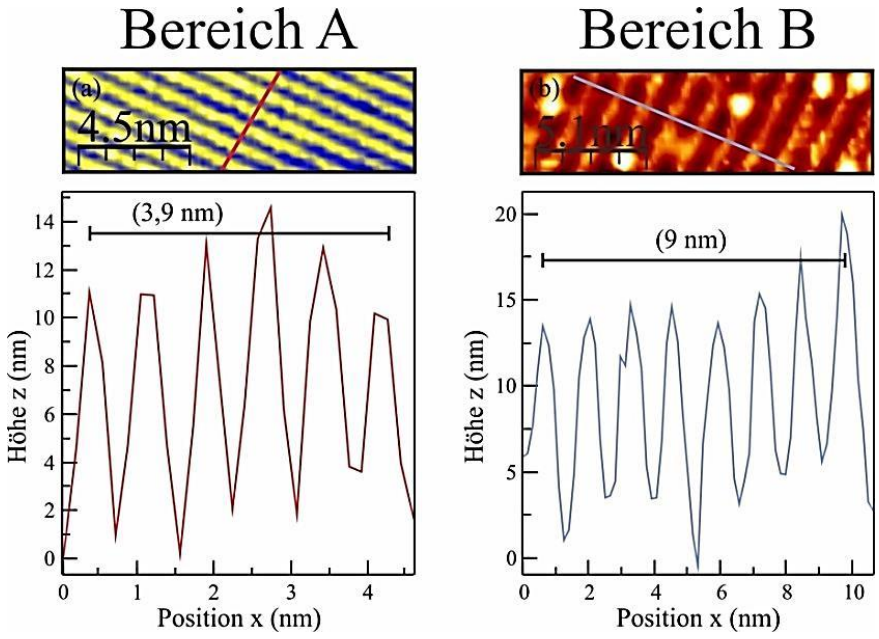


Abbildung 6.22: Vermessung der Bereiche A und B im Realraum zur Überprüfung der FFT-Analyse. (a) Ausschnitt aus Bereich A und zugehöriges Linienprofil. (b) Ausschnitt aus Bereich B und zugehöriges Linienprofil.

Hier konnten in Abbildung 6.22a 5 Reihen zu $(3{,}9 \pm 0{,}1)$ nm vermessen werden, sodass 7,8 Å als Abstand zwischen zwei Reihen folgt. Für den Bereich B wurden in Abbildung 6.22b 7 Reihen zu $(9 \pm 0{,}1)$ nm vermessen. Das ergibt 12,8 Å für den Abstand zwischen zwei Reihen.

Weitere Eigenschaften der inselartigen Überstruktur

Zur weiteren Analyse der inselartigen Überstruktur ist eine vergrößerte Darstellung von Bereich B in Abbildung 6.23 zu sehen. Es fällt auf, dass die Einkerbungen im Inneren fast rechteckig sind und daher perfekt zur Geometrie der (100)-Ebene von NaCl passen. An manchen Ecken, die mit den roten Pfeilen markiert sind, befindet zusätzliches Material der obersten Lage. Die Reihen in den Einkerbungen verlaufen parallel zu den Reihen auf der obersten Lage der Insel. Sie haben somit auch einen Winkel von 90° zu den Reihen auf den Terrassen. Der Abstand zwischen den Reihen in den Einkerbungen beträgt etwa 13 Å. Auffällig ist, dass die Oberfläche überall mit kleinen runden Adsorbat ähnlichen Wölbungen bedeckt ist. Diese zeigen jedoch keine systematische Anordnung.

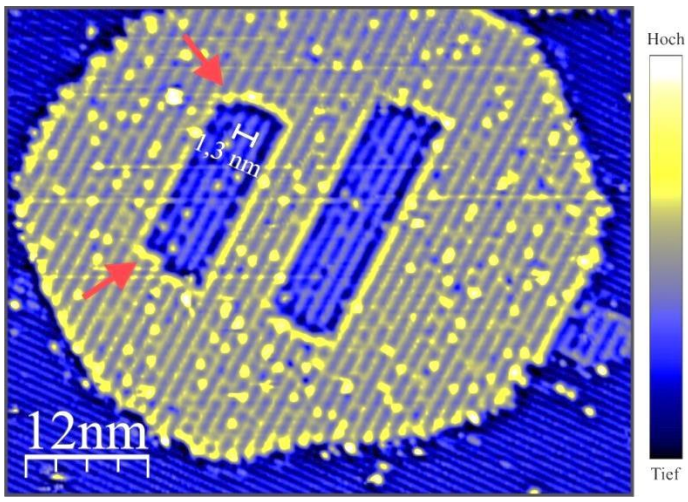


Abbildung 6.23: Vergrößerte Darstellung des inselförmigen Bereichs. Die roten Pfeile zeigen auf die stufenartigen Ecken. Der Abstand der Reihen in den Einkerbungen beträgt **13** Å. $\boldsymbol{U_T = 0,6\ V}$, $\boldsymbol{I_T = 20\ pA}$, $\boldsymbol{T = 4\ K}$.

6.2.2 Lumineszenz-Messung

Die folgende Abbildung zeigt zum einen den topographischen Vergleich bei verschiedenen Tunnelspannungen und zum anderen den Vergleich der dazugehörigen Lichtbilder. Dabei zeigen Abbildung 6.24a und Abbildung 6.24b Topographieaufnahmen, die bei $U_T = 3\,V$ und $U_T = -3\,V$ auf derselben Stelle im Rahmen einer Multivolt-Messung aufgenommen wurden.

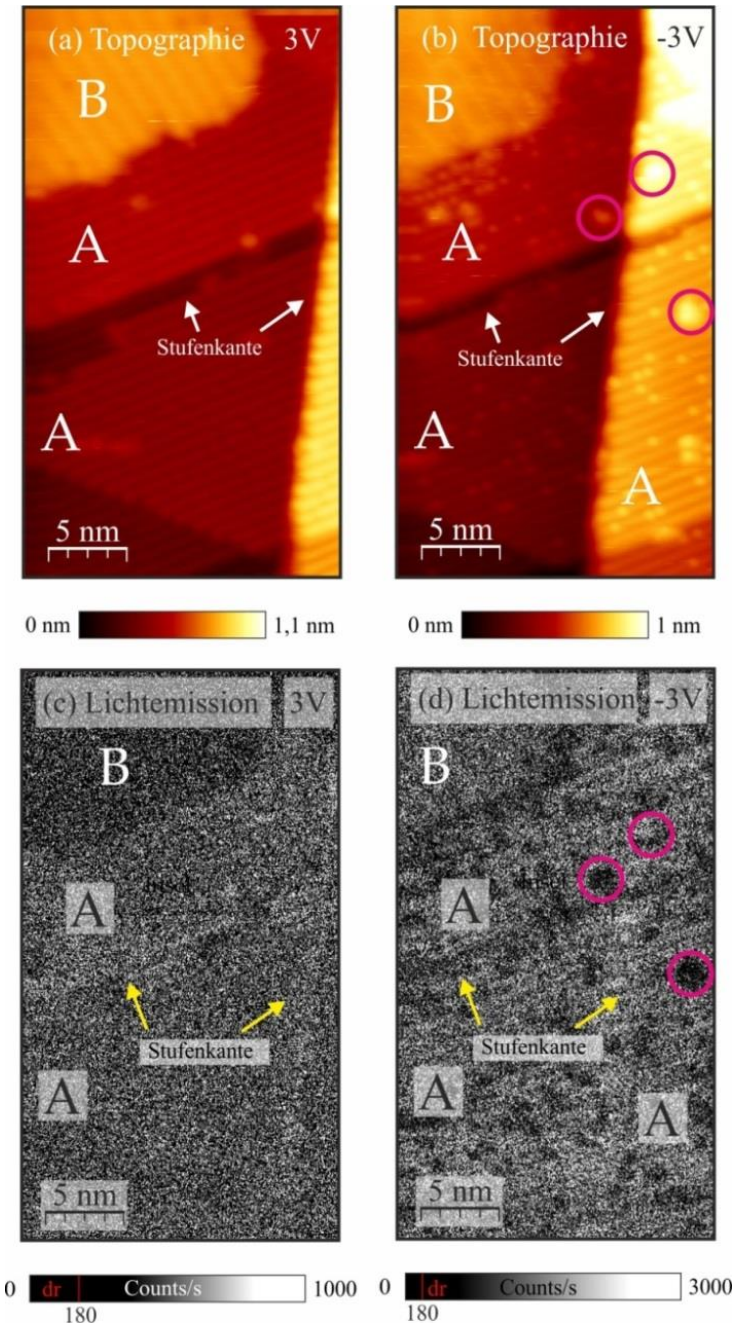


Abbildung 6.24: Vergleich der Topographie- und Lichtbilder bei zwei verschiedenen Tunnelspannungen. (a) Topographische Abbildung bei $\boldsymbol{U_T = 3\,V}$ und (b) bei $\boldsymbol{U_T = -3\,V}$. Die flachen Bereiche sind mit periodischen Reihen (A) und der inselförmige Bereich mit (B) gekennzeichnet. (c) Zugehöriges Lichtbild von (a). (d) Zugehöriges Lichtbild von (b). Die pinken Kreise markieren Adsorbate auf der Oberfläche die im Lichtbild dunkel erscheinen. $\boldsymbol{I_T = 200\,pA,\ T = 80\,K}$.

Zu sehen sind wieder die flachen Bereiche A, der inselartige Bereich B und Stufenkanten. Der Vergleich beider Bilder zeigt, dass sich die Strukturen im Bild verschoben haben. Das ist ein Indiz dafür, dass es während der Messung zu einer thermischen Drift kam. Außerdem werden bei $U_\mathrm{T} = -3\,\mathrm{V}$ mehr Adsorbat ähnliche Strukturen abgebildet.
Das Lichtemissionsbild in Abbildung 6.24c zeigt, dass der inselartige Bereich B bei $U_\mathrm{T} = 3\,\mathrm{V}$ eine geringere Zählrate aufweist, als die flachen Bereiche, die mit dem Buchstaben A markiert sind. In Abbildung 6.24d ($U_\mathrm{T} = -3\,\mathrm{V}$) hingegen erscheinen nur die Kanten des inselartigen Bereichs B dunkler als die restlichen Bereiche. Der Bereich B zeigt eine hohe Photonenzählrate. Zudem ist auf den flachen Bereichen Kontrast und Reihen der Überstruktur zu erkennen. Die pink eingekreisten Adsorbate sind als dunkle Kontraste zu identifizieren. Die Stufenkante, die das Bild quer durchquert ist als dunkler Kontrast in beiden Aufnahmen des emittierten Lichts erkennbar. Wobei die Stufenkante, die längs durch das Bild verläuft im Lichtbild nicht zu sehen ist.

6.2.3 Objekte auf NaCl/Au(110)

Auf die vorgestellte NaCl/Au(110)-Oberfläche wurde im Rahmen dieser Messreihe das Molekül Eisen-Phthalocyanin (FePc) aufgedampft. Die Temperatur der Probe betrug etwa 4 K. Wie bereits auf den bisherigen Bildern des Kapitels 6.2 zu sehen war, ist die NaCl/Au(110)-Oberfläche mit Objekten modifiziert. Um festzustellen, ob es sich hierbei um das FePc-Molekül handelt, sind in der folgenden Abbildung drei Ausschnitte aus topographischen Aufnahmen zu sehen, die nacheinander bei verschiedenen Tunnelspannungen aufgezeichnet wurden.

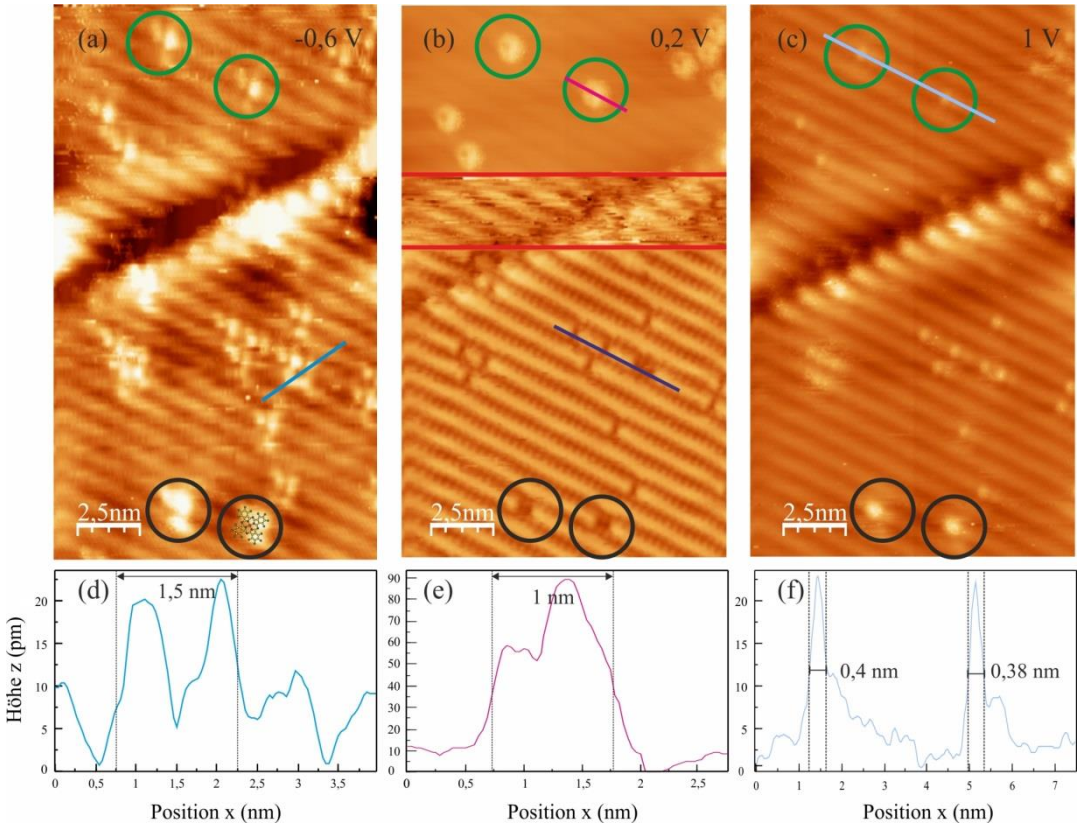


Abbildung 6.25: Vergleich der Objekte bei verschiedenen Tunnelspannungen auf den flachen Bereichen A. (a) Zu sehen ist der flache Bereich A bei $-\mathbf{0,6\ V}$. Durch die Mitte des Bildes verläuft eine Stufe. Es sind Objekte auf der Oberfläche zu beobachten (eingekreist), die einzelnen Molekülen ähneln. (b) Gemessen bei $\mathbf{0,2\ V}$. Aufgrund einer Spitzenänderung in der Mitte kommt es zu einer Änderung der Auflösung. (c) Die Objekte erscheinen bei einer Tunnelspannung von $\mathbf{1\ V}$ als runde Erhöhungen. (d) bis (f) zugehörige Linienprofile. $\boldsymbol{I_T = 20\ pA}$, $\boldsymbol{T = 4\ K}$.

In Abbildung 6.25a ist der flache Bereich A bei einer Tunnelspannung von $-0{,}6$ V abgebildet. Dabei werden zwei Terrassen durch eine Stufenkante geteilt, die quer durch das Bild verläuft. Auf beiden Terrassen sind Objekte mit einer vierzähligen Symmetrie zu beobachten, die eine Molekül-ähnliche Struktur haben. Die Objekte orientieren sich an den Reihen der Terrassen und liegen zwischen zwei Reihen. Sie sind jeweils im unteren Teil des Bildes durch schwarze Kreise und im oberen Teil des Bildes durch grüne Kreise markiert. Wobei die grün eingekreisten Objekte

schwacher abgebildet werden als die schwarz eingekreisten. Die Ausmessung der Objekte ergibt eine Breite von 1,5 nm.
Anschließend wurde die Tunnelspannung auf 0,2 V erhöht. Hier erscheinen die Objekte im oberen Teil der Aufnahme als runde Objekte mit einem Loch. Diese Objekte habe eine Breite 1,5 nm. Im Bereich der Stufenkante ändert sich die Auflösung aufgrund einer Spitzenänderung, sodass die Struktur der Terrassen besser aufgelöst werden kann. Hier werden die zuvor beobachteten Objekte zu Fehlstellen in den einzelnen Reihen. Diese Mulde haben verschiedene Breiten, wie auch im Linienprofil in Abbildung 6.26 zu sehen ist. Es gibt kleinere Mulden, die etwa 0,3 nm breit sind, aber auch größere Mulden die dreifach so breit sind.

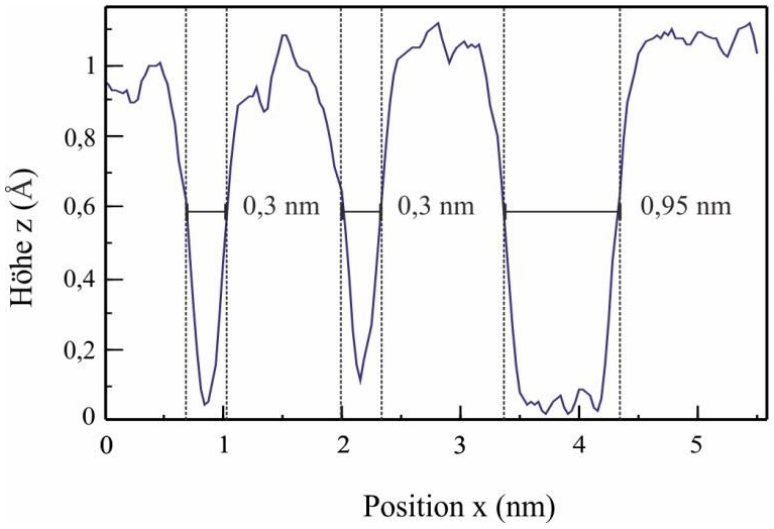


Abbildung 6.26: Linienprofil über drei Mulden in Abbildung 6.25b. Die Breite der Mulden variiert zwischen $\mathbf{0,3\ nm}$ und $\mathbf{0,95\ nm}$.

In Abbildung 6.25 liegt eine Tunnelspannung von 1 V an. Die Objekte sind hier als runde Erhöhungen zu identifizieren, die jedoch mit etwa 0,4 nm kleiner als die grün eingekreisten Objekte in Abbildung 6.25b sind.
Auch auf den inselförmigen Bereichen B sind Objekte zu beobachten, die eine kugelförmige Form haben. Dazu sind in Abbildung 6.27 zwei Topographieaufnahmen zu sehen die bei einer Spannung von 0,6 V und 1 V auf dem inselförmigen Bereich B aufgezeichnet wurden. Auf der rechten Seite sind jeweils die Linienprofile, die zum Ausmessen der Objekte dienen.
Es fällt auf, dass auf dem inselförmigen Bereich die Größe der Objekte nicht variiert. Die durchschnittliche Größe der Objekte liegt etwa bei 1 nm. Im Gegensatz zu den kugelförmigen Objekten auf den flachen Bereichen B, die bei 1 V gemessen wurden, ist dieser Wert fast dreimal so groß.
Des Weiteren ist zu beobachten, dass die meisten Objekte hautsächlich auf den Reihen liegen und nicht dazwischen.

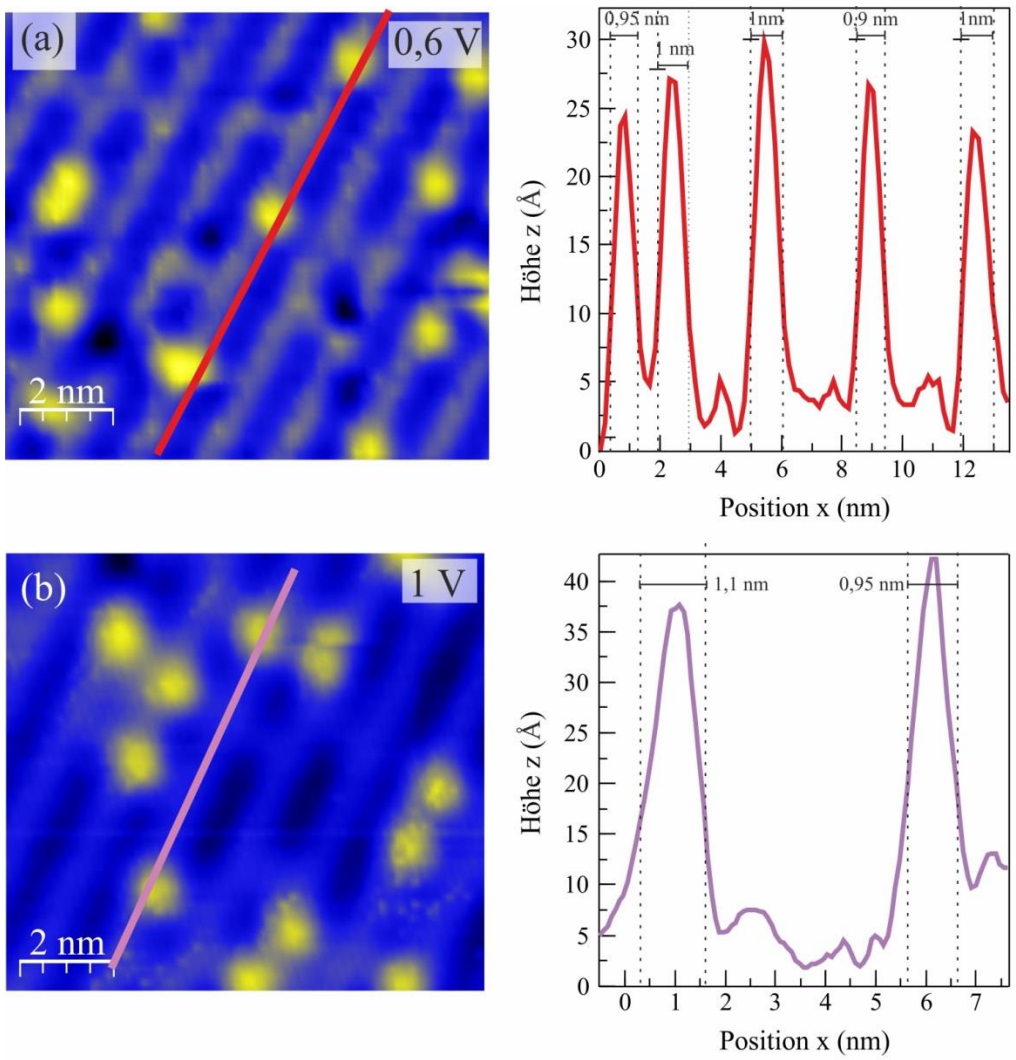


Abbildung 6.27: Vergleich der Objekte bei verschiedenen Tunnelspannungen auf den inselförmigen Bereichen B. (a) Topographiebild des inselförmigen Bereichs B bei $\mathbf{0,6\ V}$. Die Objekte zeigen in dem zugehörigen Linienprofil (rechts) eine Breite von etwa $\mathbf{1\ nm}$. (b) Inselförmiger Bereich B gemessen bei $\mathbf{1\ V}$. Aus dem zugehörigen Linienprofil ist auch hier eine Breite von etwa $\mathbf{1\ nm}$ abzulesen. $\boldsymbol{I_T = 20\ pA}$, $\boldsymbol{T = 4\ K}$.

6.2.4 Diskussion

Im Rahmen der Auswertung des NaCl-Au(110)-Systems fiel auf, dass zwei verschiedene Überstrukturen/Rekonstruktionen auf der Oberfläche vorliegen, die im rechten Winkel zueinander stehen.

Höhenbestimmung

Die Untersuchung der Schichthöhen anhand der Höhenprofile in Abbildung 6.16 und Abbildung 6.17 ergab, dass die Doppellage des Bereiches B etwa $(2{,}4 \pm 0{,}1)$ Å (Abbildung 6.16b) bzw. $(2{,}3 \pm 0{,}1)$ Å (Abbildung 6.17b) hoch ist. Dabei liegt die Höhe der ersten Lage zwischen 0,8 Å und 0,9 Å und die Höhe der zweiten Lage zwischen 1,4 Å und 1,6 Å. Der Höhenunterschied zwischen den einzelnen Lagen in der Doppellage und der Einzellage könnte ein Resultat der verschiedenen Wachstumsformen sein. Das Höhenprofil über einer einzelnen Insel ergab für eine Lage des Bereiches B $(1{,}2 \pm 0{,}2)$ Å (Abbildung 6.16d). Dieser Wert liegt in der Größenordnung einer NaCl-Inselhöhe in 3. Lage, die zuvor in Kapitel 6.1 auf der Cu(111)-Oberfläche untersucht wurde. Eine NaCl-Doppellage auf Cu(111) hingegen hat eine Höhe zwischen 3 Å und 3,2 Å [13, 17]. Dies würde dafür sprechen, dass die (2x1)-Rekonstruktion auf der Au(110)-Oberfläche aufgehoben wird und dass die erste NaCl-Lage tiefer in die Probe eindringt, sodass die Höhe auf etwa 2,4 Å reduziert wird.
Die Stufenhöhe des Bereichs A beträgt $(1{,}4 \pm 0{,}1)$ Å (Abbildung 6.17c) und liegt in der Größenordnung einer Gold-Stufenkante von 1,44 Å (siehe Kapitel 4.3) [137].

Stufenkanten

An den Stufenkanten wurde eine für die reine Au(110)-Oberfläche untypische Struktur beobachtet. Die Stufenkante in Abbildung 6.19b weist eine aus der Literatur bekannte Form auf. Diese Stufenkante folgt der Anordnung der Reihen. In Abbildung 6.19a hingegen ist eine Stufenkante zu sehen, bei der die Reihen und die Stufe einen Winkel von ungefähr 45° zueinander haben. Dies ist keine übliche Art und Weise, wie Au(110) wächst.

Flacher Bereich A

Die Methode des LEEDs wurde zur Kontrolle der Präparationsqualität und zur weiteren Untersuchung der Anordnung der Atome an der Oberfläche benutzt. Dabei entspricht einem Reflex im LEED-Bild (reziproker 2D-Raum) eine Gitterlinie im Realraum. In Abbildung 6.20 zeigen die LEED-Bilder der NaCl/Au(110)-Oberfläche, dass die (2x1)-„missing-row“ Rekonstruktion der reinen Au(110)-Oberfläche weiterhin zu erkennen ist.

Aus den Reflexabständen im reziproken Raum ist im realen Raum eine Periodizität mit einem Reihenabstand von $a_{\mathrm{Rek}} = 2 \cdot a_{\mathrm{Au}} = 8{,}16\,\text{Å}$ zu erwarten. Anhand des STM-Bildes in Abbildung 6.22a und der FFT-Analyse in Abbildung 6.21b konnte bei einer Spannung von $0{,}2\,\mathrm{V}$ auf den flachen Bereichen ein Reihenabstand von $7{,}8\,\text{Å}$ bzw. $8\,\text{Å}$ bestimmt werden. Zudem konnte die rechtwinklige Einheitszelle Abbildung 6.22a (STM-Bild) auch im FFT-Bild wiedergefunden werden. Hierbei kann es sich um die Einheitszelle der rekonstruierten Au(110)-Oberfläche handeln.

Inselförmiger Bereich B

Ein genauerer Blick auf die Inseln zeigt, dass die Einkerbungen fast rechteckig sind, was perfekt zur Geometrie der (100)-Ebene von NaCl passt. Das unvollständige Wachstum führt scheinbar dazu, dass es an den Ecken zur Materialablagerung kommt. Es ist also gut möglich, dass sich diese Einkerbungen bei einer höheren Aufdampfmenge zu einem geschlossenen Film ausbilden würden. Die Reihen auf den Inseln haben einen Winkel von 90° zu den Reihen auf den Terrassen. Das LEED-Bild in Abbildung 6.20b zeigt, das senkrecht zu den Reihen in den flachen Bereichen Gitterlinien mit einer Periodizität von $\mathrm{a}_{\mathrm{Insel}} = 4 \cdot \frac{a_{\mathrm{Au}}}{\sqrt{2}} = 11{,}54\,\text{Å}$ zu beobachten sein müssen. Die ausgewertete STM-Aufnahme in Abbildung 6.22b sowie die FFT-Analyse in Abbildung 6.21f zeigen tatsächlich, dass die inselförmigen Bereiche einen Abstand zwischen 12,8 Å und 13,3 Å haben. Diese Werte sind leicht über dem Wert, der durch die LEED-Aufnahme ermittelt wurde. Doch unter Berücksichtigung der Mess- und Kalibrierungsfehler stimmen sie mit der LEED-Aufnahme gut überein. Die inselförmige Struktur war erst nach dem Aufbringen von NaCl zu beobachten. Doch der Reihenabstand entspricht nicht der Periodizität des NaCl-Kristallgitters, sodass diese Struktur aufgrund einer Anpassung des NaCl-Kristalls an die Au(110)-Oberfläche zustande gekommen ist.

Modell für die inselförmige Wachstumsstruktur

Wie bereits in Kapitel 6.1.2 für das Kupfer-Substrat diskutiert wurde, besteht auch im Fall der unrekonstruierten Au(110)-Oberfläche, keine exakte Übereinstimmung der Kristallgitter beim Übereinanderlegen der Gitter. Um die komplexere Wachstumsstruktur auf den inselförmigen Bereichen zu untersuchen wurde ein Modell entwickelt, das in Abbildung 6.28 zu sehen ist.
Dabei wird davon ausgegangen, dass die (2x1)-Rekonstruktion der Au(110)-Oberfläche durch die Bindung mit den Natrium- und Chlor-Ionen aufgelöst wird. Es wird also vermutet, dass die Bindung mit NaCl energetisch günstiger ist, als die (2x1)-Rekonstruktion.
Um das Streifenmuster auf den inselförmigen Bereichen zu erklären wird auf die unrekonstruierte Au(110)-Oberfläche das unveränderte NaCl-Kristallgitter gelegt (Abbildung 6.28a). In dem Modell ist das unrekonstruierte Au(110)-Kristallgitter durch die gelben Punkte, die Natrium-Ionen durch blaue Punkte und die Chlor-

Ionen durch grüne Punkte dargestellt. In Abbildung 6.28b wird die primitive Elementarzelle wird in [001]-Richtung um 2,3% gestreckt und in [1$\bar{1}$0]-Richtung um 3,5% gestaucht. Der Innenwinkel von 90° bleibt erhalten. Als Ergebnis folgt für die primitive Einheitszelle eine gleichseitige Raute.

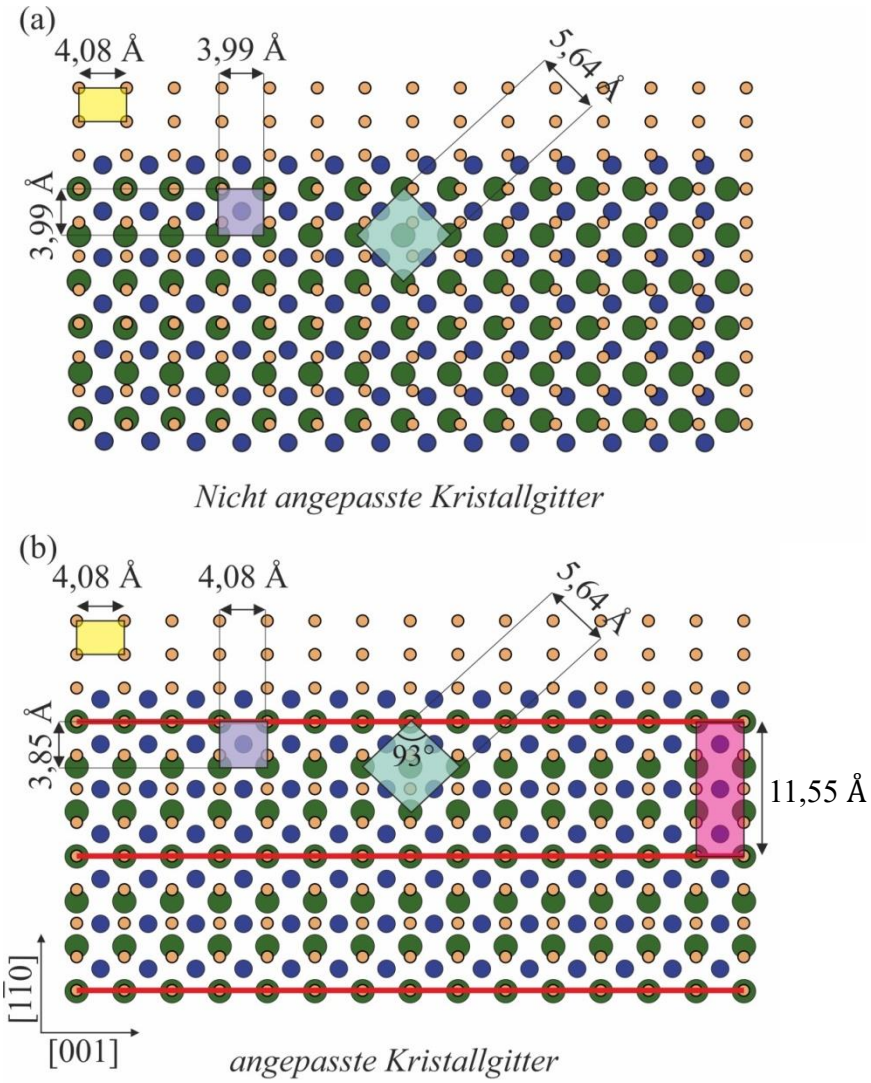


Abbildung 6.28: Modell für die inselförmige Wachstumsstruktur. Die Au-Atome sind in Gelb, die Chlor-Ionen in grün und die Natrium-Ionen in blau dargestellt. (a) Nicht angepasste Kristallgitter. Die Einheitszelle der unrekonstruierten Au(110)-Oberfläche ist in Gelb eingezeichnet. (b) Angepasste Kristallgitter. Das pinke Rechteck stellt die Supereinheitszelle der Überstruktur dar. (Überarbeitete Version aus **[103]**).

Auf diese Weise fällt in [1$\bar{1}$0]-Richtung jedes dritte Chlor-Ion (oder Natrium-Ion) mit jedem vierten Au-Atom zusammen, sodass Reihen entstehen, die einen Abstand von viermal der Goldgitterkonstante (11,55 Å) haben. Dies steht in guter Übereinstimmung mit der Periodizität im LEED-Bild. Die zugehörige kommensurable Supereinheitszelle der Überstruktur ist pink markiert.

Lumineszenz-Messung

Im Rahmen der STM-induzierten Lichtemissionsmessung konnte gezeigt werden, dass eine Modulation des Kontrasts auf den flachen Bereichen A bei $U_T = -3\,V$ vorliegt. Die Variation des Kontrasts haben auch Berndt et al. auf der (2x1)-rekonstruierten Au(110)-Oberfläche beobachtet [138]. Die Änderung des Kontrasts erklärten Hoffmann et al., wie bereits in Kapitel 6.1.4 diskutiert wurde, mit der sich örtlich ändernden Gewichtung der elastischen und inelastischen Kanäle [5]. Liegt eine positive Tunnelspannung an, so tunneln die Elektronen von der Spitze in die Probe, sodass die Endzustände sich in der Probe befinden. Bei einer negativen Tunnelspannung dagegen werden die Endzustände durch die Zustandsdichte der Spitze festgelegt. Bezüglich Abbildung 6.24 würde dies somit bedeuten, dass bei $U_T = -3\,V$ die Zustandsdichte der Spitze die Variation der Endzustände zwischen dem inelastischen und elastischen Kanal beeinflusst und nicht die Zustandsdichte der Probe. Der inselförmige Bereich B zeigte keinen Kontrast. Es war jedoch eine Änderung des Kontrasts bei den verschiedenen Tunnelspannungen zu beobachten. Dabei unterdrückte die Insel die Lichtausbeute bei einer positiven Tunnelspannung. Im Falle einer negativen Polarität lag eine hohe Photonenausbeute vor. Der Rand der Insel erschien dennoch dunkel. Auch diese Beobachtung kann mit der elektronischen Zustandsdichte begründet werden, denn die Zustandsdichte der Probe wird im Gegensatz zu der Spitze von der Probenbedeckung, in dem Fall von der NaCl-Bedeckung, beeinflusst. Dies führt dazu, dass bei positiver Polarität die Variation der NaCl-Schichtdicke einen größeren Einfluss auf die Photonenausbeute hat als bei negativer Polarität.

Objekte auf der Oberfläche

Bei der Untersuchung der Objekte auf der Oberfläche fiel auf, dass sie bei verschiedenen Spannungen ein anderes Erscheinungsbild haben. In Abbildung 6.25a war die vierzählige Symmetrie der Objekte sehr auffällig. Die Objekte waren einzeln auf der Oberfläche verteilt und hatten eine Breite von etwa 1,5 nm. Diese Punkte würden gut mit den charakteristischen Eigenschaften von FePc übereinstimmen. Doch es ist bemerkenswert, dass alle Objekte dieselbe Orientierung haben.
Das Molekül-ähnliche Erscheinungsbild änderte sich bei einer Tunnelspannung von 0,2 V zu runden Objekten mit einem Loch im Innern. Die Breite änderte sich zu 1 nm. Nach einer Spitzenänderung erschienen diese Objekte als Fehlstellen in den Reihen mit einer Breite zwischen 3 nm und 9,5 nm. Dabei kann es sich bei dem letztgenannten um das Dreifache der kleinen Mulde von 3 nm handeln.
Die Änderung des Erscheinungsbildes kann durch eine Spitzenänderung sowie durch die Variation der Tunnelspannung verursacht sein.
Die Erhöhung der Tunnelspannung auf 1 V führte dazu, dass die Objekte als kugelförmige Erhöhungen mit einem Durchmesser von etwa 4 nm zu identifizieren waren.
Auch auf den inselförmigen Bereichen B sind Objekte zu beobachten, die eine kugelförmige Form haben. In Abbildung 6.27 sind zwei Topographieaufnahmen zu

sehen die bei einer Spannung von 0,6 V und 1 V auf dem inselförmigen Bereich B aufgezeichnet wurden. Auf der rechten Seite sind jeweils die Linienprofile, die zum Ausmessen der Objekte dienen. Es fällt auf, dass auf dem inselförmigen Bereich die Größe der Objekte nicht variiert. Die durchschnittliche Größe der Objekte liegt etwa bei 1 nm. Im Gegensatz zu den kugelförmigen Objekten auf den flachen Bereichen B, die bei 1 V gemessen wurden ist dieser Wert fast dreimal so groß.
Des Weiteren ist zu beobachten, dass die meisten Objekte hautsächlich auf den Reihen liegen und nicht dazwischen.
Die Objekte waren auch auf den inselförmigen Bereichen B als kugelförmige Strukturen zu beobachten. Abbildung 6.27 zeigte, dass trotz einer Spannungsänderung von 0,6 V auf 1 V keine Änderung der Struktur der Objekte zu identifizieren war. Auch die Größe der Objekte auf dem inselförmigen Bereich B änderte sich nicht. Sie war jedoch mit etwa 1 nm fast dreimal so groß wie die Objekte auf den flachen Bereichen A, die bei 1 V gemessen wurden (etwa 0,3 nm).
Aus [139] ist bekannt, dass die Deposition von Sauerstoff auf Au(110) zu dunklen Merkmalen auf der Oberfläche führen. DFT-basierte Bildsimulationen bestätigen die Chemisorbtion des Sauerstoffs durch die elektronische Strukturmodifikation von Gold. Dazugehörige STM-Bilder zeigen, dass die Adsorption, ohne die allgemeine Struktur der Rekonstruktion der fehlenden Au(110)-Reihen zu beeinflussen, erfolgt. Die Mulden erscheinen in diesem Beispiel durch eine Spitzenänderung und durch die Variation des Tunnelstroms als helle Erhöhungen in Zig-Zag-Struktur, die aus 3 Sauerstoffatomen bestehen (siehe Abbildung 6.29).

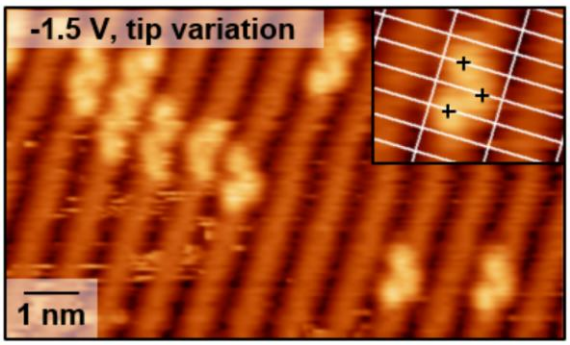


Abbildung 6.29: Erscheinungsbild der Sauerstoffatome auf Au(110) nach einer Spitzenänderung bei negativer Tunnelspannung. (Entnommen aus **[139]**)

Diese Struktur ähnelt dem Erscheinungsbild der Objekte, die bei $-0{,}6$ V gemessen wurden. Jedoch wurde in Rahmen dieser Veröffentlichung bewusst Sauerstoff in die Kammer eingelassen. Obwohl es für diese Arbeit während der Präparation der Probe zu keinem bewussten Sauerstoffeinlass in die Kammer kam, kann es sein, dass sich der Sauerstoff aus dem Restgas mit der Au(110)-Oberfläche eine Bindung eingegangen ist. Dies würde die dunklen Mulden auf der Oberfläche bei 0,2 V erklären.

Die Beobachtung der FePc ähnlichen Struktur in Abbildung 6.25a könnte damit begründet werden, dass sich ein FePc-Molekül an die Spitze befestigt hat und wie ein Stempel an den Defektstellen das FePc-Molekül als Artefakt abbildet. Denn in den darauffolgenden Abbildungen existiert das FePc-Molekül durch die Spannungs- oder Spitzenänderung anscheinend nicht mehr an der Spitze. Scheinbar war die Aufdampfmenge von FePc zu gering, sodass keine Moleküle auf der Oberfläche zu beobachten waren.

7 Zusammenfassung

7.1 STM-induzierte Lichtemission auf reinen Metalloberflächen

Die vorliegende Arbeit besteht aus zwei Teilen. Der erste Teil beschäftigt sich mit der Lichtemission auf der Ag(111)-Oberfläche, die durch Elektronen aus der Tunnelbarriere induziert wird. An diesem System wurde zunächst die Lichtemission an der Energieschwelle (Cutoff-Energie) $h\nu_{\max} = eU_{\mathrm{T}}$ untersucht. Dazu dienten Messreihen aus mehreren Emissionsspektren, die bei verschiedenen Tunnelspannungen (1,3 V – 2,2 V) aufgezeichnet und auf ein Referenzspektrum nach der Methode von Stróżecka et al. normiert wurden [8]. Das Referenzspektrum, das bei $eU_{\mathrm{T}} > 2$ V aufgenommen wurde, enthält alle charakteristischen Moden des aufgenommenem Spektrums. Die Normierung filtert spektrale Merkmale heraus, die aufgrund der Spitze und Probe existieren. Auf diese Weise können die Abweichungen zwischen den Emissionsspektren und dem Referenzspektrum hervorgehoben werden. Die normierten Emissionsspektren zeigen Ausläufer der Photonenintensität über der Energieschwelle $h\nu_{\max} > eU_{\mathrm{T}}$, mit einer Breite von maximal 0,05 eV. Diese Ausläufer werden mit der natürlichen Linienverbreiterung aufgrund der Energie-Zeit-Unschärfe begründet. Numerische Simulationsrechnungen der Übergangswahrscheinlichkeiten von inelastischen Tunnelprozessen weisen auf eine Lebensdauer zwischen 30 fs und 80 fs der Tunnelelektronen in den angeregten Zuständen hin.

Bei der Untersuchung der Ein- und Mehr-Elektronen Photonen-Emissionsprozesse konnte mit Hilfe einer Avalanche Photodiode (APD) die Photonenausbeute in Abhängigkeit des Tunnelstroms und der Tunnelspannung gemessen werden. Emissionsspektren die mit einem Spektrometer aufgenommen wurden, gaben Informationen über die Energieverteilung der gemessenen Photonen. Im Rahmen der Untersuchung der Ein-Elektron Photonen-Emission (1epe) konnte der lineare Zusammenhang zwischen Photonenausbeute und Tunnelstrom bestätigt werden. Die spektralen Merkmale in den Emissionsspektren zeigten bei unterschiedlichen Tunnelströmen keine Änderungen.
Bei Tunnelströmen ab etwa 5 nA wurde auch Zwei-Elektronen Photonen-Emission (2epe) mit $eU_{\mathrm{T}} < h\nu_{\max} < 2eU_{\mathrm{T}}$ beobachtet. Emissionsspektren zeigten, dass sich der Onset der Photonenintensität in Abhängigkeit der Tunnelspannung verschiebt. Beim Vergleich der 1epe- und 2epe-Spektren wurde gezeigt, dass unterschiedliche Photonenintensitäten mit denselben Anregungsmoden vorliegen. Die charakteristischen Merkmale der 2epe-Emissionsspektren ändern sich jedoch, wie beim 1epe-Prozess, nicht. Im Falle der 2epe-Prozesse wurde eine quadratische Tunnelstromabhängigkeit der Photonenausbeute ermittelt. Anschließend wurde der Tunnelstrom noch weiter erhöht, um Drei-Elektronen Photonen-Emissionsprozesse $2eU_{\mathrm{T}} < h\nu_{\max} < 3eU_{\mathrm{T}}$ zu messen. Doch die Messung der Stromabhängigkeit der Drei-Elektronen Photonen-Emission war aufgrund der hohen Tunnelströme im µA-

Bereich eine große Herausforderung. Dennoch konnte durch eine Potenzanpassung vom Grad $2{,}7 \pm 0{,}08$ eine nahezu kubische Tunnelstromabhängigkeit der Photonenausbeute ermittelt werden.

Die Messung der 1epe- und Mehr-epe-Prozesse erfolgte auch mit gepulster Tunnelspannung. Dies hat den Vorteil, dass kurze Spannungspulse in der Tunnelbarriere den Tunnelstrom kurzzeitig erhöhen, ohne dass die Regelung darauf reagiert. Die Spitze ändert somit seinen Abstand zur Probe nicht, sodass Spitze-Probe-Kollisionen vermieden werden. Natürlich erfordert dies zunächst die Kenntnis des Einflusses der STM-Verdrahtung und des STM-Aufbaus auf die Form der Spannungspulse in der Tunnelbarriere.
Für die Analyse der Tunnelspannungspulse in der Tunnelbarriere wurde durch einen Pulsgenerator die Form der gepulsten Tunnelspannung festgelegt und anschließend mit einer APD und einem Digitizer zeitlich korreliert detektiert. So konnte die Form des Spannungsverlaufs des eingestellten Tunnelspannungspulses mit dem zeitlich korreliertem Lichtpuls verglichen und angepasst werden. Als Spannungspuls wurde ein Rechteckspannungspuls benutzt. Es konnte eine zeitliche Verzögerung von etwa $110\,\mathrm{ns}$ zwischen dem angelegten Tunnelspannungspuls und dem Lichtpuls gemessen werden. Die Verzögerung kann aufgrund Reflexionen und Absorptionen des Signals in der Verkabelung entstehen [9]. Die Hauptursache ist aber mit großer Wahrscheinlichkeit die Verzögerung durch die APD, also die Dauer zwischen der Detektion eines Photons und der Ausgabe des entsprechenden Signals. Zudem konnte eine Anstiegszeit der Pulse von etwa $1{,}7\,\mathrm{ns}$ und eine Abstiegszeit von ca. $3{,}7\,\mathrm{ns}$ ermittelt werden.
Der Einfluss des Aufbaus, der Verkabelung und der elektrischen Anschlüsse auf die Pulsform konnte im Rahmen der Analyse der Ein- und Mehr-epe-Prozesse erfasst werden. Hier war zu beobachten, dass ein eingestellter Rechteckpuls durch diese Einflüsse Schwingungen enthalten kann, bei denen die Maximalwerte das eingestellte High Level (HL) überschreiten und kurzzeitig eine größere Energie für die Photonenemission zur Verfügung stellen. Demnach wird auch die Energie der Energieschwelle beeinflusst, sodass die Ausläufer breiter ausfallen.
Dies hatte in den Emissionsspektren, in denen das HL für den 1epe-Fall variiert wurde, Ausläufer über der Energieschwelle zur Folge. Diese Ausläufer hatten eine Breite zwischen $0{,}28\,\mathrm{eV}$ und $0{,}44\,\mathrm{eV}$. Diese Größenordnung ist deutlich größer als die ermittelte Größenordnung für die Ausläufer der Emission über der Energieschwelle bei konstanter Tunnelspannung.

7.2 Geometrische Eigenschaften und STM-induzierte Lichtemission von modifizierten Metalloberflächen

Im zweiten Teil der Arbeit wurde das Wachstum des Natrium-Chlorids (NaCl) auf den Substraten Cu(111) und Au(110) analysiert. Zunächst konnten anhand unterschiedlicher Aufdampfmengen von NaCl auf Cu(111) zwei verschiedene geometrische Strukturen von NaCl beobachtet werden. Bei einer Aufdampfzeit von $t = 150\,\mathrm{s}$ (etwa 2,2 ML) waren rechteckige NaCl-Inseln sichtbar, die teppichartig auf der Oberfläche liegen und eine Höhe von $(1{,}2 \pm 0{,}3)$ Å haben. Das inselartige Wachstum beginnt erst ab der 3. Lage NaCl. Die ersten zwei Lagen bilden eine Doppellage [17].
Bei einer Aufdampfzeit zwischen $70\,\mathrm{s}$ und $80\,\mathrm{s}$ (etwa 1,1 ML) waren auf der Oberfläche Streifen und vereinzelt rechteckige NaCl-Inseln zu sehen. Die Streifen haben einen Winkel von 60° zueinander und orientieren sich teilweise an den Stufenkanten. Die Streifenbildung wurde durch eine Kombination der Theorie von Mauch et al. [135] und Kakudate et al. [13] begründet. Nach der Theorie von Mauch et al. existieren im Fall der Cu(100)-Oberfläche Streifen entlang der [011] und $[01\bar{1}]$-Richtung, die parallel oder senkrecht zueinander auf der Oberfläche liegen. Diese Streifen bilden zwei oder drei Reihen von NaCl-Molekülketten mit einem Abstand zum nächsten Streifen, der dem Fünffachen Nachbarabstand zwischen Kupferatomen entspricht. Im Rahmen dieser Arbeit zeigen die Streifen auf der Cu(111)-Oberfläche ein ähnliches Verhalten. Der Winkel von 60° spricht dafür, dass sich der NaCl-Film an die Cu(111)-Oberfläche in fcc-Struktur anpasst. Es fiel auf, dass die Streifen bei den Multivolt-Aufnahmen nicht bei jeder Tunnelspannung und auch nicht reproduzierbar bei derselben Spannung zu sehen sind. Daher würde die Theorie von Kakudate et al. ins Spiel kommen. Nach dieser Theorie werden NaCl-Moleküle dem NaCl-Film entzogen, die dann entweder im gasförmigen Zustand auf der Oberfläche verweilen und wieder einen NaCl-Film bilden. Oder die entzogenen NaCl-Moleküle befestigen sich an die Spitze. Anschließend werden sie beiden Fällen wieder auf die Oberfläche transferiert und bilden einen NaCl-Film. Für Kakudate et al. ist das zweite Modell aufgrund experimenteller Beobachtungen wahrscheinlicher.
Die simultan aufgezeichneten Lichtbilder zeigen einen Kontrast zwischen den Terrassen, Stufenkanten und Streifen. Dabei sind die Terrassen hell und die Streifen und Stufenkanten dunkel. Dies hat den Hintergrund, dass die Streifen, ähnlich wie Stufenkanten, als zweidimensionale Defekte angenommen werden können. Doch es konnte auch eine Variation der Photonenzählrate auf den Terrassen beobachtet werden. Terrassen auf denen keine Streifen liegen und gerade Kanten bzw. rechtwinklige Ecken haben erscheinen dunkler im Lichtbild als die Terrassen mit Steifen. Hierzu wurden zwei Erklärungsansätze vorgestellt. Es ist möglich, dass die Bereiche ohne Streifen vollständig mit NaCl-Filmen bedeckt sind und die Lichtemission von Kupfer unterdrücken. Während die Terrassen mit Streifen Kupfer-Terrassen mit NaCl-Streifen sind, die direkt auf dem Kupfer liegen. Hier wird

vermutet, dass der NaCl-Film sich noch in der Aufbauphase befindet. Demzufolge bestehen die dunklen Terrassen aus einer Doppellage NaCl, die die Photonenemission des Substrats durch die starke Kopplung unterdrücken.
Eine andere Erklärung ist, dass sich, nach dem Modell von Kakudate et al., an die Tunnelspitze ein NaCl-Molekül befestigt hat, sodass eine Doppelspitze vorliegt. Diese Doppelspitze kann zwischen zwei Spitzen variieren, d. h., dass die Spitze manchmal mit der Spitze misst, an der das NaCl-Molekül befestigt ist und manchmal mit der Spitze ohne NaCl-Molekül misst. Auf diese Weise können Artefakte des Kontrastes in der Lichtemission auftreten.

In Bezug auf die NaCl/Au(110)-Messung kann zusammengefasst werden, dass zwei Strukturen auf der Oberfläche sichtbar waren: Die flachen Bereiche A und die inselförmigen Bereiche B. Diese verlaufen in einem 90°-Winkel zueinander. Zunächst wurden die Schichthöhen untersucht. Es stellte sich heraus, dass die inselförmigen Bereiche B aus NaCl bestehen und die flachen Bereiche A aus Gold-Terrassen. Für die Höhe der ersten Lage des inselförmigen Bereichs B konnte ein Wert von $(1{,}2 \pm 0{,}2)$ Å ermittelt werden. Dieser Wert ist in derselben Größenordnung wie die Höhe einer NaCl-Insel in 3. Lage auf Cu(111).
Messungen der STM-induzierten Lichtemission zeigten, dass eine Modulation des Kontrasts auf den flachen Bereichen bei $U_\mathrm{T} = -3\,\mathrm{V}$ vorliegt. Eine ähnliche Beobachtung machen auch Berndt et al. auf der (2x1)-rekonstruierten Au(110)-Oberfläche [138]. Bei einer positiven Polarität der Tunnelspannung erscheint der flache Bereich zwar heller als der inselförmige Bereich, es konnte aber keine Struktur des Kontrastes auf den Terrassen erkannt werden. Zudem ist der inselförmige Bereich bei negativer Polarität heller als bei positiver. Anscheinend begünstigt die negative Polarität, die Lichtemission auf beiden Bereichen mehr als die positive Polarität.
In dem LEED-Bild war nach dem Aufdampfen von NaCl auf Au(110) die (2x1)-„missing-row“ Rekonstruktion der reinen Au(110)-Oberfläche weiterhin zu erkennen. Es konnten Reflexabstände im reziproken Raum von $a_\mathrm{Rek} = 2 \cdot a_\mathrm{Au} = 8{,}16$ Å ermittelt werden, die in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Werten aus den STM-Aufnahmen (7,8 Å) und der FFT-Analyse (8 Å) stehen.
Des Weiteren wurde an einer Stufenkante eine für die reine Au(110)-Oberfläche untypische Struktur beobachtet. Bei dieser Stufenkante haben die Reihen und die Stufe einen Winkel von ungefähr 45° zueinander.
Zudem wurde in den LEED-Aufnahmen der inselförmige Bereich mit einer Periodizität von $\mathrm{a_{Insel}} = 4 \cdot \frac{a_\mathrm{Au}}{\sqrt{2}} = 11{,}54$ Å, senkrecht zu den flachen Bereichen identifiziert. Dieser Wert ist etwas kleiner als die ermittelten Werte von 12,8 Å (STM) und 13,3 Å (FFT). Der Reihenabstand entspricht jedoch nicht der Periodizität des NaCl-Kristallgitters. Diese Struktur muss aufgrund einer Anpassung des NaCl-Kristalls an die Au(110)-Oberfläche zustande gekommen sein.
Daher wurde für den inselförmigen Bereich ein Model für die Wachstumsstruktur entwickelt, bei dem das NaCl-Kristallgitter auf die unrekonstruierte Au(110)-

Oberfläche angepasst wurde. Dazu wurde das NaCl-Gitter um 2,3% in [100]-Richtung gestreckt und in $[1\bar{1}0]$-Richtung um 3,5% gestaucht, sodass der Innenwinkel von 90° erhalten blieb. Für die primitive Einheitszelle ergab sich somit eine gleichseitige Raute mit den Innenwinkeln von 93° und 87°. In diesem Modell fällt in $[1\bar{1}0]$-Richtung jedes dritte Chlor-Ion (oder Natrium-Ion) mit jedem vierten Au-Atom zusammen. Als Ergebnis folgen Reihen, die einen Abstand von viermal der Goldgitterkonstante besitzen. Dieses Modell passt somit auch gut mit den Reflexen im LEED-Bild von NaCl/Au(110) überein.
Die Beobachtung von Objekte auf den flachen sowie inselförmigen Bereichen, die je nach Tunnelspannung muldenartig oder kugelförmig aussehen, lässt sich auf eine Reaktion der Probenoberfläche mit Sauerstoff aus dem Restgas der Kammer zurückführen.

8 Ausblick

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit öffnen neue Türen für folgende interessante Forschungsgebiete:

1. Die Lichtemission mit einer Energie $2eU_T < h\nu_{max} < 3eU_T$ könnte bei stabileren Tunnelbedingungen untersucht werden. Hier würde der Einsatz von gepulster Tunnelspannung sinnvoll sein, um Spitze-Probe-Kollisionen zu vermeiden. Doch dazu müsste zunächst eine nähere Untersuchung der Tunnelspannungspulse erfolgen. Wichtig zu klären wäre hier die Auswirkung des Aufbaus auf die Spannungspulse. Zur Untersuchung der Ladungsträgerdynamik mittels Pump-Probe-Experimenten mit dem STM ist ein zeitlich und energetisch definierter Spannungspuls sehr wichtig. Hier würde sich anbieten, die Pulse, so umzuformen, dass am Ende die gewünschte Pulsform in der Tunnelbarriere vorliegt.

2. Im Rahmen der NaCl/Cu(111)-Messungen würde sich eine weitere Untersuchung der Streifen anbieten. Dazu könnten weitere Präparationsmethoden ausprobiert werden, um die im Rahmen der vorliegenden Arbeit vorgestellten Ergebnisse und Theorien zu stützen. Dabei wären zusätzliche LEED-Messungen vom Vorteil.
Des Weiteren würde eine atomare Auflösung Auskunft über das Material der Streifen geben. Lichtmessungen bei stabileren Tunnelbedingungen könnten bei einer detaillierten Charakterisierung der Terrassen vom Vorteil sein. Zudem kann im Rahmen der Pump-Probe-Experimente die Bedeckung der NaCl-Schicht durch gezielte Manipulation komplette NaCl-Inseln nach der Methode von Bombis et al. [140] mit Hilfe der Tunnelspitze geschnitten, aufgepickt und verschoben werden. Auf diese Weise kann die NaCl-Schichthöhe sowie die Umgebung der zu untersuchenden nanoskopischen Objekte im Rahmen der Pump-Probe STM-Experimente variiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden erste Versuche durchgeführt, z. B. das Molekül Eisen-Phthalocyanin (FePc) auf NaCl/Au(110) aufzubringen. Aufgrund schlechter Tunnelbedingungen konnten diese nicht genau untersucht werden. Diese Messungen können unter stabileren Bedingungen wiederholt werden um auch die Dynamik der Ladungsträger mit einem Pump-Probe-STM zu untersuchen.

3. Auf der Au(110)-Oberfläche würden weitere spektroskopische Messungen, wie dI/dV sowie STM-LE-Messungen bei stabileren Tunnelbedingungen (z. B. durch das Einkühlen des STM mit Helium) helfen eine Aussage über die elektronischen und optischen Eigenschaften zu treffen. Ergänzende theoretische Analysen der erzielten Messergebenisse sind bereits in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Pentcheva (Uni Duisburg-Essen) am Laufen. Dabei sollen DFT-Rechnungen zum besseren Verständnis der vorliegenden Wachstumsstruktur von NaCl/Au(110) helfen. Zudem wäre eine interessante Fragestellung ob die Chlor- und Natrium-Ionen auf Top-, Brücken- oder Mulden-Positionen des Gold-Substrats sitzen.

Abkürzungsverzeichnis

A

AFM	Atomic Force Tunneling Microscopy (Rasterkraftmikroskopie)
APD	Avalanche-Photodiode
ARPES	Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy (winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie)
a. u.	arbitrary unit (willkürliche Einheit)

B

BNC	Bayonet Neill-Concelman
bspw.	beispielsweise
bzw.	beziehungsweise

C

ca.	circa
CCD	Charge Coupled Device
CCM	Constant-Current-Mode (Modus des konstanten Stroms)
CHM	Constant-Height-Mode (Modus der konstanten Höhe)

D

DC	Direct Current (Direktstrom)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
d. h.	das heißt
DSP	Digital Signal Processing (digitale Signalverarbeitungseinheit)

E

engl.	englisch
epe	electron photon emission (Elektron Photonen-Emission)
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse)
et al.	et alii
etc.	et cetera

F

fcc	face centered cubic (kubisch flächenzentriert)
FePc	Eisen-Phthalocyanin

	FFT	Fast Fourier Transformation (schnelle Fourier-Transformation)
G		
	GxSM	Gnome x Scanning Microscopy
I		
	IETS	Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy (Inelastische Elektronentunnelspektroskopie)
	IVC	Current-to-Voltage Converter (Strom-Spannungs-Wandler)
L		
	LDA	Local Density Approximation (lokale Dichtenäherung)
	LDOS	Local Densitiy of States (lokale Zustandsdichte)
	LE	Light Emission (Licht Emission)
	LEED	Low-Energy Electron Diffraction (Beugung niederenergetischer Elektronen)
	LN	Liquid Nitrogen (flüssiger Stickstoff)
	LSP	Localized Surface Plasmon (lokalisiertes Oberflächenplasmon)
	LT	Low Temperature
M		
	MIS	Metal Insulator Semiconductor (Metall-Isolator-Halbleiter)
	ML	Monolage
N	NaCl	Natrium-Chlorid
P		
	PTCDA	3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic dianhydride
Q		
	QMS	Quadrupole Mass Spectrometer (Quadrupolmassenspektrometer)
R		
	RT	Raumtemperatur
S		
	SFB	Sonderforschungsbereich
	SMA	Sub-Miniature version A

	STM	Scanning Tunneling Microscopy (Rastertunnelmikroskopie)
	STM-LE	STM induced Light Emission (STM-induzierte Lichtemission)
	STS	Scanning Tunneling Spectroscopy (Rastertunnelspektroskopie)
T		
	TIP	Tip Induced Plasmon (Spitzen-induziertes Plasmon)
U		
	UHV	Ultrahochvakuum
	UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (Ultraviolett Photoelektronenspektroskopie)
W		
	WSxM	Windows Scanning x Microscopy
X		
	XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy (Röntgen Photoelektronenspektroskopie)
Z		
	z. B.	zum Beispiel
	2PPE	Two-Photon Photoelectron Spectroscopy (Zwei-Photonen-Photoelektronen Spektroskopie)

Literaturverzeichnis

[1] K. Nomura et al., „Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors," *Nature Vol. 432,* 488 – 492, 2004.

[2] J. S. Park et al., „Review of recent developments in amorphous oxide semiconductor thin-film transistor devices," *Thin Solid Films Vol. 520,* 1679 – 1693, 2012.

[3] C. Zhang et al., „Scanning Tunneling Microscope Based Nanoscale Optical Imaging of Molecules on Surfaces.," *Japanese Journal of Applied Physics Vol. 54, 08LA01,* 2015.

[4] R. Berndt und J. K. Gimzewski, „Photon emission in scanning tunneling microscopy: Interpretation of photon maps of metallic systems," *Physical Review B Vol. 48,* 4746 – 4754, 1993.

[5] G. Hoffmann, T. Maroutian und R. Berndt, „Color View of Atomic Highs and Lows in Tunneling Induced Light Emission," *Physical Review Letters Vol. 93, No. 7,* 2004.

[6] G. Hoffmann, R. Berndt und P. Johansson, „Two-Electron Photon Emission from Metallic Quantum Wells," *Physical Review Letters Vol. 90, No. 4,* 2003.

[7] P.-J. Peters et al., „Quantum Coherent Multi-Electron Processes in an Atomic Scale Contact," *Physical Review Letters Vol. 119, 066803,* 2017.

[8] A. Stróżecka et al., „Electroluminescence of copper-nitride nanocrystals," *Physical Review B Vol. 90,* 195420, 2014.

[9] C. Grosse et al., „Quantitative Mapping of fast Voltage Pulses in Tunnel Junctions by Plasmonic Luminescence," *Applied Physics Letters Vol. 103, 183108,* 2013.

[10] C. Chen et al., „Viewing the Interior of a Single Molecule: Vibronically Resolved Photon Imaging at Submolecular Resolution," *Physical Review Letters Vol. 105, 217402,* 2010.

[11] M. C. Cottin, E. Ekici und C. A. Bobisch, „STM-induced light emission enhanced by weakly coupled organic ad-layers," *Applied Physics Letters 112,* 101602, 2018.

[12] Z.-C. Dong et al., „Vibrationally Resolved Fluorescence from

Organic Molecules near Metal Surfaces in a Scanning Tunneling Microscope," *Physical Review Letters 92, 086801,* 2004.

[13] T. Kakudate, M. Nakaya und T. Nakayama, „Local modification of NaCl thin films on Cu(111) under different bias voltages," *Thin Solid Films 520,* 2004 – 2008, 2012.

[14] H. Karacuban, S. Koch, M. Fendrich, T. Wagner und R. Möller, „PTCDA on Cu(111) partially covered with NaCl," *Nanotechnology, Vol. 22, No. 29,* 2011.

[15] C. Schwennicke, J. Schimmelpfennig und H. Pfnür, „Morphology of thin NaCl films grown epitaxially on Ge(100)," *Surface Science 293,* 57 - 66, 1993.

[16] F. E. Olsson und M. Persson, „Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of NaCl overlayers on the stepped Cu(311) surface: Experimental and theoretical study," *Physical Review B Vol. 71, 075419,* 2005.

[17] J. Repp, *Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie an Adsorbaten auf Metall- und Isolatorflächen,* Freie Universität Berlin, Dissertation, 2002.

[18] M. Wagner et al., „Nanostripe Pattern of NaCl Layers on Cu(110)," *Physical Review Letters Vol. 110,* 216101, 2013.

[19] T. L. Cocker et al., „Tracking the ultrafast motion of a single molecule by femtosecond orbital imaging," *Nature Vol. 539,* 263 - 267, 2016.

[20] G. Binnig und H. Rohrer, „Scanning Tunneling Microscopy," *Surface Science 126,* 236 - 244, 1983.

[21] W. Nolting, Grundkurs Theoretische Physik 5/2, Springer-Verlag, 2004.

[22] F. Schwabl, Quantenmechanik (QM I) - Eine Einführung, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.

[23] J. Bardeen, „Tunnelling from a Many-Particle Point of View," *Physical Review Letters Vol. 6, No. 2,* 57 - 59, 1991.

[24] J. Tersoff und D. R. Hamann, „Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope," *Physcial Review Letters Vol. 50, No. 25,* 1998 - 2001, 1983.

[25] J. Tersoff und D. R. Hamann, „Theory of the scanning tunneling

microscope," *Physical Review B Vol. 31, No. 2,* 805 - 813, 1985.

[26] G. Binning et al., „Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy," *Physical Review Letters Vol. 49, No. 1,* 57 - 59, 1982.

[27] C. J. Chen, „Theorie of scanning tunneling spectroscopy," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces and Films, Vol. 6, No. 2,* 319 - 322, 1988.

[28] C. J. Chen, „Origin of Atomic Resolution on Metal Surfaces in Scanning Tunneling Microscopy," *Physical Review Letters Vol. 65, No. 4,* 448 - 451, 1990.

[29] ASTM E 2382-04, Guide to Scanner and Tip Related Artifacts in Scanning Tunneling Microscopy and Atomic Force Microscopy, ASTM International, 2004.

[30] R. M. Feenstra et al., „Tunneling Spectroscopy of the Si(111) 2×1 Surface," *Surface Science Vol. 181, Nr.1,* 295 - 306, 1987.

[31] R. M. Feenstra, „Scanning Tunneling Spectroscopy," *Surface Science 299/300,* 965 - 979, 1994.

[32] J. K. Gimzewski et al., „Photon Emission with the Scanning Tunneling Microscope," *Condensed Matter 72,* 497 - 501, 1988.

[33] F. Rossel, M. Pivetta und W.-D. Schneider, „Luminescence Experiments on Supported Molecules with the Scanning Tunneling Microscope," *Surface Science Reports Vol. 65,* 129 – 144, 2010.

[34] P. Mühlschlegel et al., „Resonant Optical Antennas," *Science Vol. 308,* 1607 - 1609, 2005.

[35] P. Bharadwaj, B. Deutsch und L. Novotny, „Optical Antennas," *Advanced Optical Photonics 1,* 438 - 483, 2009.

[36] X. H. Qiu, G. V. Nazin und W. Ho, „Vibrationally Resolved Fluorescence Excited with Submolecular Precision," *Science, Vol. 299 (5606),* 542 – 546, 2003.

[37] R. W. Rendell und D. J. Scalapino, „Surface Plasmons Confined by Microstructures on Tunnel Junctions," *Physical Review B Vol. 24, No. 6,* 3276 - 3294, 1981.

[38] R. W. Rendell und J. D. Scalapino, „Role of Local Plasmon Modes in Light Emission from Small-Particle Tunnel Junctions," *Physical Review Letters Vol. 41, No. 25,* 1746 - 1750, 1978.

[39] D. L. Mills, „Theory of STM-Induced Enhancement of Dynamic

Dipole Moments on Crystal Surfaces," *Physical Review B 65, 125419,* 2002.

[40] G. Hoffmann et al., „Influence of tip geometry in light emission from the scanning tunneling microscope," *Surface Science 482 - 485,* 1159 - 1162, 2001.

[41] J. Aizpurua, S. P. Apell und R. Berndt, „Role of Tip Shape in Light Emission from the Scanning Tunneling Mircroscope," *Physical Review B, Vol. 62, No. 3,* 2065 - 2073, 2000.

[42] M. C. Cottin, *Light Emission Induced by Tunneling Electrons,* Universität Duisburg-Essen, Fakultät Physik, Dissertation, 2015.

[43] R. Berndt und J. K. Gimzewski, „Injection Luminescence from CdS(1120) Studied with Scanning Tunneling Microscopy," *Physical Review B Vol. 45, Nr. 24,* 14095 - 14099, 1992.

[44] M. Reinhardt et al., „Atomic Resolution in Tunneling Induced Light Emission from GaAs(110)," *Applied Physics Letters Vol. 96, 152107,* 2010.

[45] M. Daffertshofer, H. Port und H. C. Wolf, „Fluorescence quenching of ultrathin anthracene films by dielectric and metallic substrates," *Chemical Physics 200, 225-233* , 1995.

[46] N. L. Schneider et al., „Light Emission from a Double-decker Molecule on a Metal Surface," *Physical Review B Vol. 84, 153403,* 2011.

[47] T. Lutz et al., „Molecular Orbital Gates for Plasmon Excitation," *Nano Letters 13 (6),* 2846 – 2850, 2013.

[48] E. Cavar et al., „Fluorescence and Phosphorescence from Individual C60 Molecules Excited by Local Electron Tunneling," *Physical Review Letters Vol. 95, 19610,* 2005.

[49] W. H. Weinberg, „Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy," *Annual Review of Physical Chemistry 29,* 115 - 139, 1978.

[50] B. C. Stipe, M. A. Rezaei und W. Ho, „Single-Molecule Vibrational Spectroscopy and Microscopy," *Science Vol. 280 (5370),* 1732 – 1735, 1998.

[51] E. Minamitani et al., „Inelastic electron tunneling spectroscopy by STM of phonons at solid surfaces and interfaces," *Progress in Surface Science, Vol. 93, Issue 4, 131 - 145,* 2018.

[52] K. Kuhnke et al., „Versatile optical access to the tunnel gap in a low-temperature scanning tunneling microscop," *Review of Scientific Instruments 81, 113102* , 2010.

[53] I. S. Instruments, „What is a CCD?," [Online]. Available: http://www.specinst.com/What_Is_A_CCD.html. [Zugriff am 03 09 2018].

[54] P. Johansson, „Light Emission from a Scanning Tunneling Microscope: Fully Retarded Calculation," *Physical Review B Vol. 58, 10823,* 1998.

[55] P. Dawson und M. G. Boyle, „Light Emission from Scanning Tunnelling Microscope on Polycrystalline Au Films - What is Happening at the Single-Grain Level?," *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics, 8 (4),* 219 - 226, 2006.

[56] R. Pechou et al., „Cutoff Anomalies in Light Emitted from the Tunneling Junction of a Scanning Tunneling Microscope in Air," *Applied Physics Letters Vol. 72, No. 6,* 671 - 673, 1998.

[57] G. Schull et al., „Electron-Plasmon and Electron-Electron Interactions at a Single Atom Contact," *Physical Review Letters Vol. 102, 057401,* 2009.

[58] G. Hoffmann, J. Kliewer und R. Berndt, „Luminescence from Metallic Quantum Wells in a Scanning Tunneling Microscope," *Physical Review Letters Vol. 87, No. 17,* 176803, 2001.

[59] J. W. Gadzuk und E. W. Plummer, „Hot-Hole – Electron Cascades in Field Emission from Metals," *Physical Review Letters Vol. 26, No. 2,* 92 - 95, 1971.

[60] T. Uemura et al., „Local plasmon-enhanced up-conversion fluorescence from copper phthalocyanine," *Chemical Physics Letters 448,* 232 – 236, 2007.

[61] Y. Uehara et al., „Light emission by tunneling Cooper pairs across a vacuum gap," *Solid State Communications 116,* 539 – 542, 2000.

[62] F. Xu, C. Holmqvist und W. Belzig, „Overbias Light Emission due to Higher-Order Quantum Noise in a Tunnel Junction," *Physical Review Letters Vol. 113, 066801,* 2014.

[63] F. Xu et al, „Dynamical Coulomb blockade theory of plasmon-mediated light emission from a tunnel junction," *Physical Review B*

94, 245111, 2016.

[64] D. M. Eigler und E. K. Schweizer, „Positioning Single Atoms with a Scanning Tunneling Microscope," *Letters to Nature, Vol. 344,* 524 - 526 1990.

[65] J. Repp et al., „Controlling the Charge State of individual Gold Adatoms," *Science Vol. 305,* 493 - 495, 2004.

[66] W. Steurer et al., „Manipulating of the Charge State of Single Au Atoms on Insulating Multilayer Films," *Physical Review Letters, Vol. 114, 036801,* 2015.

[67] A. M. Bradshaw und D. Menzel, „Photoelektronenspektroskopie von Oberflächen und Adsorptionsschichten," *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, Volume 78, Issue 11, 1140-1144,* 1974.

[68] L. Bartels et al., „Dynamics of Electron-Induced Manipulation of Individual CO Molecules on Cu(111)," *Physical Review Letters 80,* 2004 – 2007, 2004.

[69] G. Kichin et al., „Single Molecule and Single Atom Sensors for Atomic Resolution Imaging of Chemically Complex Surfaces," *Journal of the American Chemical Society, 133 (42),* 16847 – 16851, 2011.

[70] B. Wortmann et al., „Reversible 2D Phase Transition Driven by an Electric Field: Visualization and Control on the Atomic Scale," *Nano Letters 16,* 528 – 533, 2016.

[71] D. van Vörden, *Reaktionen und Oberflächenkinetik von Porphyrin-Molkeülen auf mikroskopischer Skala,* University of Duisburg-Essen, Fakultät Physik, Dissertation, 2016.

[72] E. Özen (Ekici), *Lichtemission von reinen und Adsorbat bedeckten Metalloberflächen,* Universität Duisburg-Essen, Fakultät Physik, Masterarbeit, 2013.

[73] M. Lange, *Elementare Dissipationsprozesse in der Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskopie,* University of Duisburg-Essen, Fakultät Physik, Dissertation, 2014.

[74] A. R. S. Inc., Models LT-3-110 and LT-3B Helitran open cycle cryogenic refrigeration system, 905 Harrison St., Allentown, Pennsylvania 18103.

[75] Perkin Elmer, Inc., „SPCM-AQR Single Photon Counting Module.,"

2005. [Online]. Available: http: //sites.fas.harvard.edu/~phys191r/Bench_Notes/D4/SPCMAQR.pdf. [Zugriff am 10 09 19].

[76] Princeton Instruments Spectroscopy Group, „Acton Series Monochromators and Spectrographs.," [Online]. Available: http://www.princetoninstruments.com/userfiles/files/assetLibrary/Datasheets/Princeton_Instruments_Acton_Series_N3_1-9-2-15.pdf. [Zugriff am 10 09 19].

[77] P. Zahl et al., „The Flexible and Modern Open Source Scanning Probe Microscopy Software Package GXSM," *Review of Scientific Instruments 74 (3),* 1222, 2003.

[78] P. Zahl et al., „Open source scanning probe microscopy control software package GXSM," *Journal of Vacuum Science & Technology B 28, C4E39,* 2010.

[79] I. Horcas et al., „WSXM: A Software for Scanning Probe Microscopy and a Tool for Nanotechnology," *Review of Scientific Instruments, 78 (1),* 013705, 2007.

[80] WinSpec Spectroscopy Software, 3660 Quakerbridge Rd, Trenton, NJ 08619,: Princeton Instruments, 2012.

[81] OriginLab, „http://www.originlab.com/," [Online]. [Zugriff am 10 09 19].

[82] Agilent Technologies, Inc., *Agilent Arbitrary Waveform Generator 81180A User's Guide,* 2011.

[83] Ortec, *Model 9353 100-picosecond Time Digitizer / Multichannel Scaler and the 9353-B32 100-ps Time Digitizer / MCS Software Hardware and Software User's Manual,* 2003.

[84] H. Moesta und P. Franke, Antike Metallurgie und Münzprägung: Ein Beitrag zur Technikgeschichte, Berlin, Basel: Springer Basel AG, 2013.

[85] B. Musche, Vorderasiatischer Schmuck von den Anfängen bis zur Zeit der Achaemeniden: (ca. 10.000 - 330 v. Chr.), Leiden, Niederlande: E. J. Brill, 1992.

[86] M. Okrusch und M. Siegfried, Mineralogie - Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde, 9. Auflage, Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum , 2014.

[87] J. M. Gottfried, „Surface chemistry of porphyrins and phthalocyanines," *Surface Science Reports Vol. 70, Issue 3, 259-379,* 2015.

[88] Y. Wang et al., „Structural and Electronic Properties of Ultrathin Tin-Phthalocyanine Films on Ag(111) at the Single-Molecule Level," *Angewandte Chemie International Edition 48,* 1261 – 1265, 2009.

[89] F. Schwarz et al., „Electronic and Vibrational States of Single Tin-Phthalocyanine Molecules in Double Layers on Ag(111)," *The Journal of Physical Chemistry C, 119 (27),* 15716 – 15722, 2015.

[90] D. Ino et al., „Luminescence from 3,4,9,10 perylenetetracarboxylic dianhydride on Ag(111) surface excited by tunneling electrons in scanning tunneling microscopy.," *The Journal of Chemical Physics 129, 014701,* 2008.

[91] W. D. Callister Jr. und D. G. Rethwisch, Materials Science and Engineering an Introduction, Wiley, 9. Auflage, 2014.

[92] M. E. Straumanis und C. L. Woodard, „Lattice Parameters and Thermal Expansion Coefficients of AI, Ag and Mo at Low Temperatures. Comparison with Dilatometric Data," *Acta Cryst. A27,* 549 - 551, 1971.

[93] A. Resta et al., „Atomic Structures of Silicene Layers Grown on Ag(111): Scanning Tunneling Microscopy and Noncontact Atomic Force Microscopy Observations," *Scientific Reports Vol. 3, Nr. 2399* , 2013.

[94] G. Nicolay et al., „Natural linewidth of the Ag(111) L-gap surface state as determined by photoemission spectroscopy," *Physical Review B Vol. 62,* 1631 – 1634, 2000.

[95] H. Hövel, B. Grimm und B. Reihl, „Modification of the Shockley-type surface state on Ag(111) by an adsorbed xenon layer," *Surface Science 477 (1),* 2001.

[96] F. Reinert et al., „Direct measurements of the L-gap surface states on the (111) face of noble metals by photoelectron spectroscopy," *Physical Review B, Vol. 63, 115415,* 2001.

[97] A. Gebhardt und K.-D. Knörndel, NE-Metallindustrie, Berlin-München: Duncker & Humbolt, 1977.

[98] M. E. Straumanis und L. S. Yu, „Lattice Parameters, Densities,

Expansion Coefficients and Perfection of Structure of Cu and of Cu-In alpha Phase," *Acta Cryst (1969), A25,* 676 - 683, 1969.

[99] J. Camarero et al., „Structural characterisation and homoepitaxial growth on Cu(111)," *Surf. Sci. 459,* 191 - 205, 2000.

[100] M. F. Crommie et al., „Imaging standing waves in a two-dimensional electron gas," *Nature Vol. 363,* 524 - 527, 1993.

[101] W. Moritz und D. Wolf, „Structure Determination of the Reconstructed Au(110) Surface," *Surface Science Letters 88,* 29 - 34, 1979.

[102] B. Wortmann, *Manipulation von Spitzen und Proben: Feldionenmikroskopie und Rastertunnelmikroskopie,* University of Duisburg-Essen, Fakultät Physik, Dissertation, 2017.

[103] K. Kolpatzeck, *Strukturanalyse von ultradünnen NaCl-Schichten auf metallischen Substraten,* 2017: Universität Duisburg-Essen, Masterarbeit.

[104] K. W. Jacobsen und J. K. Norskov, „Reconstruction of fcc(110) Surfaces," in The Structure of Surfaces II, Berlin, Heidelberg: Springer Series in Surface Sciences Vol 11, 1988.

[105] A. Nuber, *Intrinsische und extrinsische Einflüsse auf zweidimensionale elektronische Zustände,* Würzburg: Universität Würzburg, Fakultät für Physik und Astronomie, Dissertation, 2011.

[106] A. Nuber et al., „Influence of reconstruction on the surface state of Au(110)," *Physical Review B Vol. 78, 195412,* 2008.

[107] L. Guan et al., „Relaxation and electronic states of Au(100), (110) and (111) surfaces," *Solid State Communications 149,* 1561-1564, 2009.

[108] W. T. Barrett und W. E. Wallace, „Studies of NaCl-KCl Solid Solutions. I. Heats of Formation, Lattice Spacings, Densities, Schottky Defects and Mutual Solubilities," *Journal of the American Chemical Society 76 (2),* 366 – 369, 1954.

[109] R. T. Poole et al., „Electronic band structure of the alkali halides. II: Critical survey of theorical calculation," *Physical Review B Vol. 11, No. 12,* 5190 - 5196 1975.

[110] J. Repp, G. Meyer und K.-H. Rieder, „Snell's Law for Surface Electrons: Refraction of an Electron Gas Imaged in Real Space," *Physical Review Letters Vol. 92, No. 3,* 2004.

[111] J. Blochwitz et al., „Low voltage organic light emitting diodes featuring doped phthalocyanineas hole transport material," *Applied Physical Letters Vol. 73, No. 729,* 1998.

[112] L. Hoffmann, S. Onclin und A. Schamp, „BASF Dispersions & Pigments," [Online]. Available: https://www.dispersions-pigments.basf.com/portal/streamer?fid=807292. [Zugriff am 30 08 2019].

[113] P. P. Semyannikov, „Vapour pressure of some phthalocyanines," *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines Vol. 4, No. 3, 271 - 277,* 2000.

[114] G. Peters et al., „Landolt Börnstein Substance/Property Index," LCI Publisher GmbH, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009. [Online]. Available: https://lb.chemie.uni-hamburg.de/static/CN/1_7.php?content=164/hQz4589_. [Zugriff am 30 08 2019].

[115] A. Scarfato et al., „Scanning tunneling microscope study of iron(II) phthalocyanine growth on metals and insulating surfaces," *Surface Science Vol. 602,* 677 – 683, 2008.

[116] G. Schull et al., „Imaging Confined Electrons with Plasmonic Light," *Physical Review Letters Vol. 101,* 136801, 2008.

[117] K. Kolpatzeck, *Zwei-Elektronen Photonen-Emission,* Universität Duisburg-Essen, Bachelorarbeit, 2015.

[118] P. Kapitza, *Mehrelektronen-Photonenemission bei der Rastertunnelmikroskopie,* Universität Duisburg-Essen, Masterarbeit, 2016.

[119] E. Ekici, P. Kapitza, C. A. Bobisch und R. Möller, „Electron-induced photon emission above the quantum cutoff due to time-energy uncertainty," *Optics Letters Vol. 42, No. 22,* 4585 - 4588, 2017.

[120] F. Flores, P. M. Echenique und R. H. Ritchie, „Energy dissipation processes in scanning tunneling microscopy," *Physical Review B, Vol. 34, No. 4,* 1986.

[121] B. N. J. Persson und J. E. Demuth, „Inelastic Electron Tunneling from a Metal Tip," *Solid State Communications, Vol. 57, No. 9,* 769 - 772, 1986.

[122] R. Wiesendanger, Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications, Cambridge University Press, 1994.

[123] J. K. Gimzewski et al., „Enhanced Photon Emission in Scanning Tunnelling Microscopy," *Europhysics Letters,* 435 – 440, 1989.

[124] M. Aeschlimann, M. Bauer und S. Pawlik, „Competing nonradiative channels for hot electron induced surface photochemistry," *Chemical Physics 205,* 127 - 141, 1996.

[125] E. Knoesel et al., „Dynamics of photoexcited electrons in metals studied with time- resolved two-photon photoemission," *Surface Science 368,* 76 - 81, 1996.

[126] A. Bauer, A. Marienfeld und M. Aeschlimann, „Hot electron lifetimes in metals probed by time-resolved two-photon photoemission," *Progress in Surface Science 90,* 319 - 376, 2015.

[127] M. Di Ventra, Y.-C. Chen und M. Zwolak, „Local Heating in Nanoscale Conductors," *Nano Letters 3 (12),* 1691 - 1694, 2003.

[128] A. Downes, P. Dumas und M. E. Welland, „Measurement of high electron temperatures in single atom metal point contacts by light emission," *Applied Physics Letters Vol. 81, 1252,* 2002.

[129] K. Kaasbjerg und A. Nitzan, „Theory of Light Emission from Quantum Noise in Plasmonic Contacts: Above-Threshold Emission from Higher-Order Electron-Plasmon Scattering," *Physical Review Letters Vol. 114,* 126803, 2015.

[130] S. Schintke und W.-D. Schneider, „Insulators at the ultrathin limit: electronic structure studied by scanning tunnelling microscopy and scanning tunnelling spectroscopy," *Journal of Physics: Condensed Matter 16 R49,* 2004.

[131] W. Hebenstreit et al., „Atomic resolution by STM on ultra-thin films of alkali halides: experiment and local density calculations," *Surface Science Vol. 424, L321 – L328,* 1999.

[132] K. Glöckler et al., „Initial growth of insulating overlayers of NaCl on Ge(100) observed by scanning tunneling microscopy with atomic resolution," *Physical Review B, Vol. 54, No. 11,* 1996.

[133] R. Bennewitz et al., „Atomically resolved edges and kinks of NaCl islands on Cu(111) Experiment and theory," *Physical Review B 62,* 2074, 2000.

[134] R. Bennewitz et al., „Ultrathin films of NaCl on Cu(111): A LEED and dynamic force microscopy study," *Surface Science 438,* 289 - 296,

1999.

[135] I. Mauch, G. Kaindl und A. Bauer, „Formation of NaCl stripes on Cu(100),“ *Surface Science 522,* 27 – 33, 2013.

[136] J. Kliewer et al., „Dimensionality Effects in the Lifetime of Surface States,“ *Science Vol 288,* 1399 - 1402, 2000.

[137] R. Gaisch et al., „Low-temperature ultra-high-vacuum scanning tunneling microscope,“ *Ultramicroscopy 42 - 44, 1621 - 1626,* 1992.

[138] R. Berndt et al., „Atomic Resolution in Photon Emission Induced by a Scanning Tunneling Microscope,“ *Physical Review Letters Vol. 74, No. 1,* 102 - 105, 1995.

[139] F. Hiebel et al., „Direct visualization of quasi-ordered oxygen chain structures on Au(110)-(1x2),“ *Surface Science Vol. 650,* 2016.

[140] C. Bombis et al., „Mechanical Behavior of Nanocrystalline NaCl Islands on Cu(111),“ *Physical Review Letters Vol. 104, 185502,* 2010.

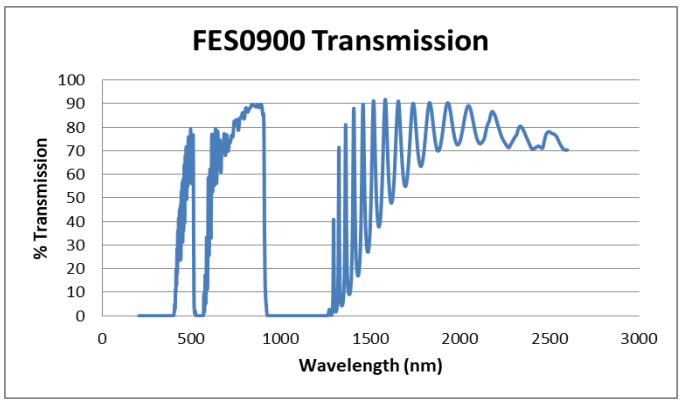
[141] TB Takac GmbH, „industrie-keramik,“ 2017. [Online]. Available: http://www.industrie-keramik.de/. [Zugriff am 26 09 18].

[142] W. Shockley, „On the Surface States Associated with a Periodic Potential,“ *Physical Review Vol. 56, 317,* 1939.

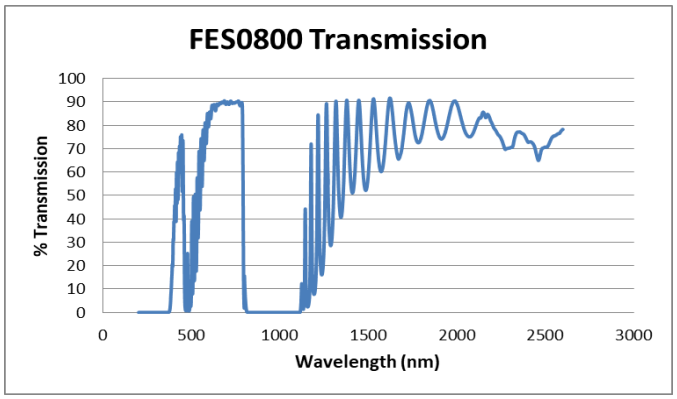
Anhang

Nachfolgend sind die Transmissionsspektren der verwendeten Shortpass- und Longpassfilter in Kapitel 5 sowie der Mathematica-Code von Herrn Prof. Möller für die Simulation der Lebensdauer angehängt:

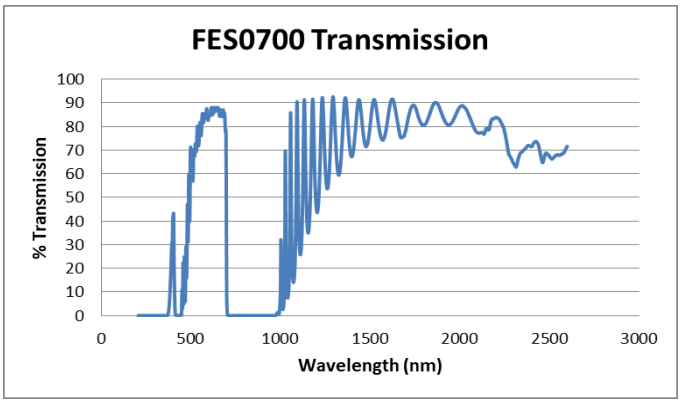
Spektren – Shortpassfilter von Thorlabs



(**Ø25. 4 mm**) Shortpass Filter, Cut-On Wavelength: **900 nm**

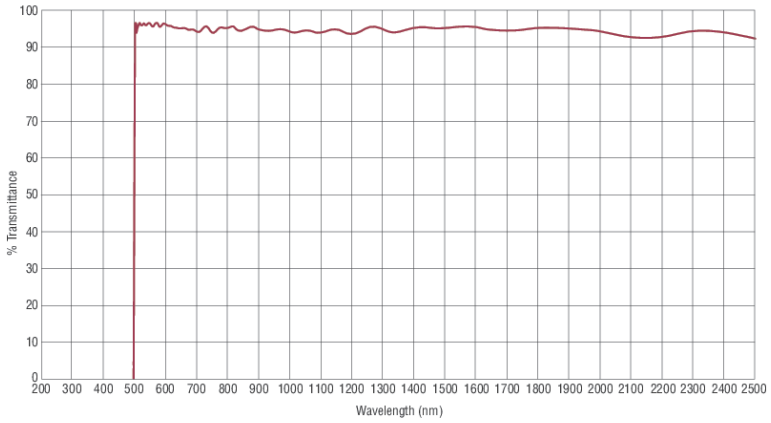


(**Ø25. 4 mm**) Shortpass Filter, Cut-On Wavelength: **800 nm**

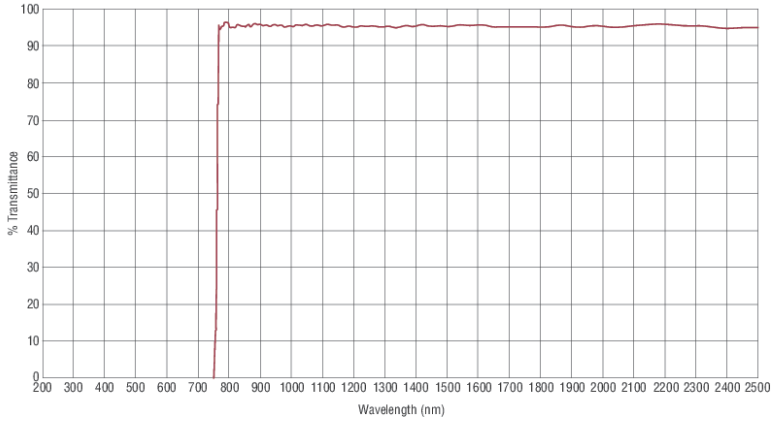


(**Ø25. 4 mm**) Shortpass Filter, Cut-On Wavelength: **700 nm**

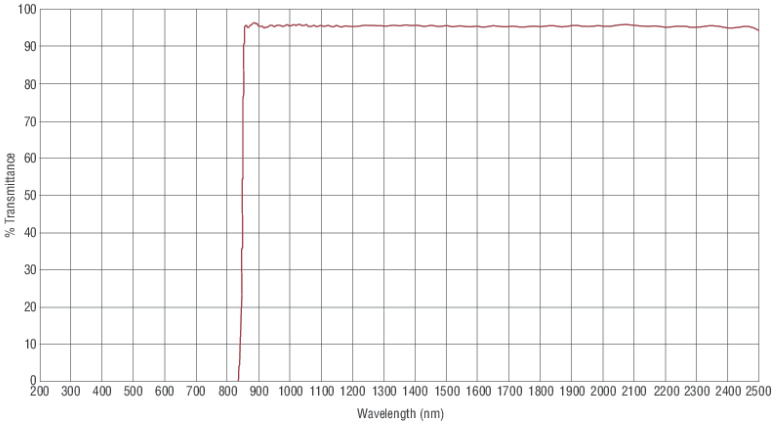
Spektren – Longpassfilter von Newport



(**Ø25.4 mm**) Longpass Filter, Cut-On Wavelength: **495 nm**



(**Ø25.4 mm**) Longpass Filter, Cut-On Wavelength: **760 nm**



(**Ø25.4 mm**) Longpass Filter, Cut-On Wavelength: **850 nm**

Simulation der numerisch berechneten Spektren für verschiedene Lebensdauer

```
(*Definition of constants*)
hquer := 1.054 10^-34;
k := 0.025 / 300;
m := 9.1 * 10^-31;
elemcharge := 1.6 * 10^-19

(*Definition of parameters*)

(*Lifetime for Lorentzian*)
deltat := 50 × 10^-15;

(*time uncertainty for Gaussian*)
deltat2 := 10 × 10^-15;

(*temperature for Fermi-distribution*)
T := 150;

(*to calculate the transmission through the tunneling bar-
rier the usual formula is used
I~exp(-2/hquer*sqr(2m(V-E))*d).
Hence alpha = 2*sqr(2m)/hquer*d,
so I~exp(-alpha*sqr(V-E)). d should be given in Angstroem*)
d := 7;
alpha = 2 *Sqrt[2 * m * elemcharge] / hquer * d * 10^-10

(*work function*)
Phitip := 4.3;
Phisample := 4.3;

(*e x Tunneling Voltage*)
eV := 1.6;

(*effective barrier height*)
Phi = (Phitip + eV + Phisample) / 2;

(*range of the optical spectrum in eV*)
hvmin := 1.2;
hvmax := 2;
dhv := 0.025;
nstep = (hvmax - hvmin) / dhv;

(*Fermi-distribution*)
g[Energy_] = 1 /(Exp[Energy / (k * T)] + 1);
Plot[g[E1], {E1, -1, 1}]
Plot[g[E2 - 1] * (1 - g[E2]), {E2, -0.1, 1.1}, PlotRange →
{{-1, 2}, {0, 1}}]
```

```
(*transmission through tunneling barrier*)
Trans[Energy_] := Exp[-alpha * Sqrt[Phi - Energy]];
Plot[Trans[en], {en, 1, 2}]
Plot[Trans[en] * g[en - eV] * (1 - g[en - 0.8]), {en, eV -
1, eV}]

(*spectrum without lifetime broadening, en is the energy of
the final state, en + hv the energy of the initial state,
the integration runs from - a few kT to eV- hv + a few kT
for the final state energy *)
spectrum0[hv_] := NIntegrate[Trans[en] * g[en - eV] * (1 -
g[en - hv]),
{en, hv - 10 * k * T, eV + 10 * k * T}];
Plot [spectrum0[hv], {hv, 0, 2}]

(*Lorentzian*)
gamma := hquer /(2 * deltat);
Lorentz[Energy_] := 1 / (Pi * gamma * (1 + (Energy /
gamma)^2));
Plot[Lorentz[en], {en, -1, 1}, PlotRange → {{-1, 1}, {0, 1 /
(Pi * gamma)}}]

(*convolution with Lorentzian*)
spectrumb[hv_] := NIntegrate[spectrum0[hv - t] * Lorentz[t],
{t, -1, 1}];
tab := Table[{i, spectrumb[i]}, {i, energiewerte}]

(*ListPlot[tab] *)
SetDirectory[NotebookDirectory[]];
Export["Fermi_1.6V_150K_50fs.dat", tab]
```

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei den Personen bedanken, die für das Gelingen dieser Doktorarbeit beigetragen haben.

Zunächst bedanke ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Rolf Möller. Er hat mir nicht nur die Gelegenheit gegeben in seiner Arbeitsgruppe zu promovieren, er hatte sondern auch jederzeit ein offenes Ohr für Fragen oder Probleme. Herr Möller hat vor allem während meiner Schwangerschaft und nach der Geburt meiner Tochter immer Verständnis gezeigt und für mein Wohlergehen in der Arbeitsgruppe gesorgt.

Für die Unterstützung bei Problemen im Labor möchte ich mich bei Dr. Christian Bobisch bedanken. Er war immer da wenn es brenzlig wurde. Aber auch wenn ein physikalischer Sachverhalt unklar war, bekam ich von ihm eine verständliche Erklärung.

In den vergangenen Jahren durfte ich zusammen mit Maren Cottin, Philip Kapitza und Kira Kolpatzek die Höhen und Tiefen des Laboralltags kennenlernen. Zur Optimierung der STM-Lichteinheit verbrachte ich mit ihnen unzählige Stunden in der Dunkelheit. Dafür wurden auch kleinere Erfolge immer groß gefeiert. Ich danke euch für die gemeinsame Forschungszeit im Labor.

Ein besonderer Dank geht an Tobias Roos, Doris Tarasevitch und Detlef Utzat. Dank ihres wertvollen Fachwissens und technischen Supports konnten so einige unmöglich lösbar erscheinende Probleme doch gelöst werden. Sie waren nicht nur eine große Hilfe im Labor, sie sorgten auch immer für eine moralische Unterstützung. Unseren Sekretär Ingo Thiele danke ich für die administrativen Angelegenheiten in der Arbeitsgruppe Möller.

Natürlich gibt es auch eine Menge Personen, dazu zählen aktuelle aber auch ehemaliger Mitglieder der Arbeitsgruppe Möller, mit denen ich außer konstruktiver, physikalischer Diskussionen eine schöne Zusammenarbeit und eine unterhaltsame Arbeitsatmosphäre in der Gruppe hatte: Prof. Hermann Nienhaus, Hüseyin Azazoglu, Sebastian Bauer, Kornelia Huba, Paul Graf, Dennis van Vörden, Ben Wortmann und noch viele mehr.

An Hüseyin Azazoglu und Sebastian Bauer geht noch mal ein extra Dank, da sie mich während dieser Zeit motiviert und immer tatkräftig unterstützt haben. Auf euch ist immer Verlass!

Ganz herzlich möchte ich mich bei Frau Dörmann, dem SFB 1242 und der Fakultät für Physik bedanken, die mir neben vielen Workshops zur Weiterbildung auch

viele andere Sachen, wie eine Kinderbetreuung während der Schreibphase ermöglicht haben. Frau Dörmann hatte neben ihrer motivierenden Worte immer ein offenes Ohr, wenn mir etwas auf der Seele lag und sie fand immer eine passende Lösung.

Natürlich möchte ich mich auch bei meinem Mann Murat bedanken, der mich und meine Arbeit immer unterstützt hat. Er war immer an meiner Seite und gab mir Mut. Und zu guter Letzt geht ein riesen Dankeschön an meine Tochter Ekin, für die schöne Zeit mit ihr. Sie hat es immer geschafft mir Kraft zu geben und mich aufzumuntern, auch wenn sie manches nicht versteht.

DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT DUISBURG ESSEN

Offen im Denken

ub | universitäts bibliothek

Diese Dissertation wird über DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt und liegt auch als Print-Version vor.

DOI: 10.17185/duepublico/71132
URN: urn:nbn:de:hbz:464-20200106-160058-0

Alle Rechte vorbehalten.