

**Untersuchungen an
nanoskopischen 1D-Oberflächenstrukturen
und ihren Grenzflächenzuständen
mittels Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie**

Dissertation

vorgelegt der Fakultät für Physik der
Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

von

Kira Kolpatzeck

geboren in Duisburg

Erster Gutachter		Prof. Dr. Rolf Möller
Zweiter Gutachter		PD Dr. Martin Wenderoth
Datum der Disputation		23.08.2022

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die Struktur sowie die elektronischen Eigenschaften ultradünner isolierender Adsorptionsschichten auf metallischen Substraten unter Verwendung eines Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskops untersucht.

Beträgt die Bedeckung im Mittel weniger als eine Monolage, bildet Natriumchlorid (NaCl) auf den (111)-Oberflächen von Silber (Ag) und Kupfer (Cu) (100)-orientierte, doppellagige Inseln aus. Abhängig von Größe und Orientierung der Inseln führt die Gitterfehlpassung der zwei Kristallstrukturen dabei zur Entstehung eines eindimensionalen (1D) Verspannungsgitters, das in der Topografie als Streifenmuster in Erscheinung tritt. Durch die Wechselwirkung zwischen der NaCl-Schicht und dem Substrat verschiebt sich dessen Shockley-Oberflächenzustand als Grenzflächenzustand zu höherer Energie. Die Elektronen in diesem Zustand verhalten sich dabei wie ein quasifreies zweidimensionales Elektronengas (2DEG).

Zur Beschreibung der lokalen Oberflächenzustandsdichte (LDOS) müssen zwei voneinander unabhängige Phänomene berücksichtigt werden. Zum einen können die Elektronenwellen an Defekten auf der Oberfläche reflektiert werden, wobei die Energie der Elektronen die Periodizität der resultierenden Modulation der LDOS vorgibt. Liegt, wie im Falle des Verspannungsgitters, zusätzlich ein periodisches Potential vor, werden die Elektronen durch Bloch-Wellen beschrieben, die mit der Periodizität des Streifenmusters moduliert sind. In einem reinen 1D-System erwartet man die Öffnung von Bandlücken an den Rändern der Brillouin-Zonen und eine starke Modulation der LDOS in der Nähe der Bandlücken. Im zweidimensionalen Fall müssen beide Komponenten des Wellenvektors in die Berechnung der Modulationsamplitude miteinbezogen werden. Wird weiterhin der exponentielle Abfall der Wellenfunktionen ins Vakuum und eine eingeschränkte Phasenkohärenz berücksichtigt, ergibt sich die Amplitude als diffizile Funktion der Energie. Beide Periodizitäten sind in der Messung unabhängig voneinander zu beobachten.

Wird NaCl auf Au(110) evaporiert, führt dies zur Bildung von Inseln unterschiedlicher Höhe, wobei die ersten beiden Monolagen eine (1x4)-Überstruktur zeigen, die senkrecht zur (1x2)-missing-row Rekonstruktion der Au(110)-Oberfläche steht. Löcher, die aus dem unvollständigen Inselwachstum resultieren, sowie die dritte NaCl-Monolage zeigen die wohlbekanntere rechtwinklige Geometrie von NaCl. Das zur Erklärung aufgestellte Wachstumsmodell lässt sich durch die Dichte-Funktional-Theorie (DFT) verifizieren, wobei die Berechnungen darauf schließen lassen, dass das Salz initial in Monolagen aufwächst und anschließend die Bildung der Doppellage beginnt. Dabei ordnen sich die Chloridionen auf und die Natriumionen zwischen den Goldatomen der unrekonstruierten Au(110)-Oberfläche an.

Abstract

In this work the structural and electronic properties of ultrathin sodium chloride (NaCl) films on metallic substrates are investigated using a low-temperature scanning tunneling microscope.

At submonolayer coverage, NaCl forms nearly rectangular double-layer islands with (100) orientation on the (111) surfaces of silver (Ag) and copper (Cu). Depending on the size and orientation of the islands, the lattice mismatch of the two different crystal structures leads to a dislocation network at the interface, which manifests itself in parallel-stripe patterns in the topographic image of the surface. The interaction between the NaCl and the metallic substrate leads to the transformation of the well-known free electron-like surface state of Ag(111) and Cu(111) into an interface state shifted to higher energies. The electrons in this electronic state can be described as a nearly-free two-dimensional electron gas (2DEG).

For a complete theoretical description of the local density of states (LDOS) on the modulated NaCl-surfaces, two different and independent phenomena must be considered. If the system is disturbed by a defect, electron waves can be reflected, and the spatially coherent superposition of the incoming and the reflected wave causes a modulation of the LDOS, whose periodicity only depends on the energy and wavelength of the electrons. If there is an additional periodic potential, e.g. the above-mentioned dislocation network, the electron waves are now given by Bloch waves leading to a second periodicity, which is given by the period of the stripe pattern. For a pure one-dimensional (1D) system the opening of bandgaps at the Brillouin zone boundaries is predicted. The related modulation of the LDOS is strongest near the band gap, both below and above the gap. In order to calculate the modulation amplitude for a two-dimensional (2D) electron system, both components of the wavevector must be considered. Including the exponential decay of the wavefunctions into the vacuum and a limited phase coherence, the modulation amplitude becomes a difficult function of energy. In the measured LDOS both kinds of periodicities are distinguishable.

Evaporating NaCl on Au(110) leads to the growth of islands of different heights. The first two monolayers are showing a (1x4) superstructure perpendicular to the missing-row reconstruction of the Au(110) surface. Holes of incomplete growth as well as the third NaCl layer exhibit the well-known rectangular edge geometry. The observed superstructure can be explained by a structural model, which is verified by density-functional theory (DFT). These calculations imply an initial monolayer growth of NaCl with the chloride ions on top and the sodium ions between the gold atoms on an unreconstructed Au(110) surface.

Kürzel	Bedeutung
1D, 2D, 3D	Ein-, zwei-, dreidimensional
2DEG	Zweidimensionales Elektronengas
Å	Ångström
AC	Wechselstrom/ Wechselspannung (engl. <i>alternating current</i>)
ADC	Analog-Digital Umsetzer (engl. <i>analog-to-digital converter</i>)
Ag	Silber (lat. <i>argentum</i>)
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
Au	Gold (lat. <i>aurum</i>)
C	Kohlenstoff (lat. <i>carbonium</i>)
CAD	Rechnerunterstütztes Konstruieren (engl. <i>computer-aided design</i>)
Cu	Kupfer (lat. <i>cuprum</i>)
DAC	Digital-Analog Umsetzer (engl. <i>digital-to-analog converter</i>)
DC	Gleichstrom/ Gleichspannung (engl. <i>direct current</i>)
DOS	Zustandsdichte (engl. <i>local density of states</i>)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DSP	Digitaler Signalprozessor
ESCA	Elektronenspektroskopie für chemische Analysen (engl. <i>Electron Spectroscopy for Chemical Analysis</i>)
IVC	Strom-Spannungs-Wandler (engl. <i>current(I)-to-voltage(V)-converter</i>)
LDOS	Lokale Zustandsdichte (engl. <i>local density of states</i>)
LEED	Niederenergetische Elektronenbeugung (engl. <i>low energy electron diffraction</i>)
ML	Monolage
NaCl	Natriumchlorid
NaOH	Natriumhydroxid
NFE	Quasifreie Elektronen (engl. <i>nearly free electrons</i>)
OF	Oberfläche
Pt	Platin (lat. <i>platinum</i>)
RT	Raumtemperatur
STM	Rastertunnelmikroskopie (engl. <i>Scanning Tunneling Microscopy</i>), Rastertunnelmikroskop (engl. <i>Scanning Tunneling Microscope</i>)
STS	Rastertunnelspektroskopie (engl. <i>Scanning Tunneling Spectroscopy</i>)
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie
W	Wolfram
WKB	Wentzel-Kramers-Brillouin
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)

Zeichen*	Bedeutung
a, \mathbf{a}	Basisvektor
C	Fourier-Entwicklungskoeffizienten
d	Spitzen-Proben-Abstand
D	Zustandsdichte
e	Elementarladung ($e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)
E	Energie
E_F	Fermienergie
f	Fermiverteilung
G, \mathbf{G}	Reziproker Gittervektor
h	Plancksches Wirkungsquantum ($h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$)
\hbar	Reduziertes Plancksches Wirkungsquantum ($\hbar = h/2\pi = 1,055 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$)
H	Hamiltonfunktion
\mathcal{H}	Hamiltonoperator
I	Elektrischer Strom
k, \mathbf{k}	Wellenvektor
L_Φ	Phasenrelaxationslänge
m	Masse
m^*	Effektive Masse
m_e	Elektronenmasse
M	Tunnelmatrizelement
P	Wahrscheinlichkeit
r, \mathbf{r}	Ortsvektor
R	Radius, Reflexionskoeffizient
S	Integrationsfläche
t	Zeit
T	Transmissionsfaktor, Temperatur
u, \mathbf{u}	Blochwellenfunktion
U_T	Tunnelspannung
V	Tunnelspannung, Volt, Potential, Volumen
δ	Delta-Funktion
κ	Abklinglänge
λ	Wellenlänge
μ, ν	Zustandsindizierung
ρ	Lokale Zustandsdichte
Φ	Austrittsarbeit
φ	Phasenverschiebung
ψ	Wellenfunktion, Zustand
ω	Kreisfrequenz
Ω_t	Spitzenvolumen

*Anmerkung: Vektorielle Größen werden in dieser Arbeit fett gedruckt.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	THEORETISCHE GRUNDLAGEN	5
2.1	Theorie der Rastertunnelmikroskopie	5
2.1.1	Tunneleffekt	5
2.1.2	Abschätzung der lateralen Auflösung des STM	10
2.2	Prinzip der Rastertunnelmikroskopie	11
2.3	Theorie der Rastertunnelspektroskopie	14
2.4	Prinzip der Rastertunnelspektroskopie	16
2.4.1	Punktspektroskopie des dI/dV -Signals	18
2.4.2	Ortsaufgelöste Abbildung des dI/dV -Signals	19
2.5	Modell der quasifreien Elektronen	20
2.6	Lokale Zustandsdichte an der Oberfläche	25
2.6.1	Oberflächenzustände	25
2.6.2	LDOS im 1D-, 2D- und quasi 2D-Fall.....	28
2.6.3	Einfluss einer limitierten Phasenkohärenz auf die lokale Zustandsdichte	30
2.6.4	Streuung der Oberflächenwellen an Defekten	34
3	EXPERIMENTELLER AUFBAU	39
3.1	Ultrahochvakuumkammer	39
3.1.1	Schleuse	40
3.1.2	Präparationskammer	40
3.1.3	Analysatorkammer	41
3.1.4	STM-Kammer	42
3.2	Tiefemperatur-Rastertunnelmikroskop	42
3.2.1	Basis.....	43
3.2.2	Spitzenhalter und -träger	45
3.2.3	Verkabelung und Dämpfung.....	46
3.2.4	Temperaturschildsystem	47
3.2.5	Kühlsystem	48
3.3	Spitzenpräparation	49
3.3.1	Elektrochemisches Ätzverfahren	50
3.3.2	Elektronenstoßheizen.....	51
3.3.3	In-situ Spitzenpräparation	52
3.4	Elektronik, Software und Bildverarbeitung	53
4	PROBEN UND PROBENPRÄPARATION	55
4.1	Metallische Substrate	55
4.1.1	(111)-Ebenen eines fcc-Gitters	55
4.1.2	(110)-Ebenen eines fcc-Gitters	56
4.1.3	Elektronische Eigenschaften.....	58
4.1.4	Übersichtstabelle.....	59
4.2	Moleküle zur Bildung von Adschichten	59

4.2.1	Natriumchlorid	59
4.2.2	Buckminsterfullerene (C ₆₀)	61
4.3	Probenpräparation	61
4.3.1	Reinigung der Einkristalle	61
4.3.2	Evaporation des Natriumchlorids	62
4.3.3	Evaporation der Buckminsterfullerene (C ₆₀)	62
5	KALIBRIERUNG DES STM	63
5.1	Wachstum von C₆₀ auf Ag(111) und Cu(111)	63
5.2	Bild-Entzerrung an C₆₀/NaCl/Ag(111)	64
5.3	Laterale und horizontale Kalibrierung	65
5.3.1	Laterale Kalibrierung für 80 K und 300 K	65
5.3.2	Vertikale Kalibrierung für 80 K	67
5.3.3	Laterale Kalibrierung für 8-17 K	68
6	PROBENCHARAKTERISIERUNG	71
6.1	Wachstum von NaCl auf Cu(111)	73
6.1.1	Inselwachstum	73
6.1.2	Ausbildung eines Verspannungsgitters	75
6.2	Wachstum von NaCl auf Ag(111)	77
6.2.1	Inselwachstum	77
6.2.2	Ausbildung eines Verspannungsgitters	78
6.3	Wachstum von NaCl auf Au(110)	79
6.4	Eigenschaften von Grenzflächenzuständen	82
6.4.1	Aktueller Forschungsstand	82
6.4.2	Messung der differentiellen Leitfähigkeit auf NaCl/Ag(111) und NaCl/Cu(111)	83
7	2D-SYSTEME IN 1D-POTENTIALEN	87
7.1	Aktueller Forschungsstand	87
7.2	Probensystem: NaCl/Ag(111)	89
7.2.1	Ortsaufgelöste Abbildung der Topografie	89
7.2.2	Ortsaufgelöste Abbildung des dI/dV-Signals	92
7.2.3	Charakterisierung der durch Streuung verursachten Modulation der LDOS auf Ag(111)	95
7.2.4	Charakterisierung der durch Streuung verursachten Modulation der LDOS auf NaCl(100)	97
7.2.5	Charakterisierung der durch das Verspannungsgitter verursachten Modulation der LDOS	101
7.2.6	Berücksichtigung der Korrugation im Signal der Topografie	110
7.2.7	Veränderung des Verspannungsgitters durch Manipulation einer NaCl-Insel	114
7.3	Probensystem: NaCl/Cu(111)	116
7.4	Einfluss der Potentialperiodizität	119
7.5	Modell zur theoretischen Beschreibung	121
7.5.1	LDOS im 1D-Fall	121
7.5.2	LDOS im 2D-Fall	124
7.5.3	LDOS im quasi 2D-Fall	128
7.5.4	LDOS im quasi 2D-Fall bei limitierter Phasenkohärenz	131
7.6	Diskussion und Einordnung	134
7.6.1	Charakterisierung der durch Streuung verursachten Modulation der LDOS	135
7.6.2	Charakterisierung der durch das Verspannungsgitter verursachten Modulation der LDOS	140
7.6.3	Einordnung in den Kontext des aktuellen Forschungsstandes	143

8	STUDIEN AN NaCl AUF Au(110)	147
8.1	Charakterisierung des Schichtwachstums	147
8.1.1	Periodische Strukturen	149
8.1.2	Schichthöhen	151
8.2	Strukturmodell	152
8.3	DFT-Berechnungen	154
8.3.1	Relaxation der Struktur	155
8.3.2	Adsorptionsenergien	157
8.3.3	Austrittsarbeiten	158
8.4	Diskussion	159
9	ZUSAMMENFASSUNG & AUSBLICK	165
9.1	Zusammenfassung	165
9.2	Ausblick	167
9.2.1	Modulation in orts aufgelöster dI/dV-Messung auf Ag(111)	167
9.2.2	Signalabfall im dI/dV-Punktspektrum auf NaCl/Ag(111)	168
10	ANHANG	171
10.1	Ergänzende Abbildungen des Rastertunnelmikroskops	171
10.2	Ergänzende Abbildungen zu NaCl/Ag(111)	174
10.3	Programme zur Berechnung der LDOS	177
	LITERATURVERZEICHNIS	189
	DANKSAGUNG	199

1 Einleitung

Aus der Mikroelektronik sind Materialsysteme, in denen metallische Substrate mit isolierenden Schichten kombiniert werden, nicht mehr wegzudenken. Insbesondere in Kombination mit Halbleitern werden sie als Metall-Isolator-Halbleiter-Strukturen unter anderem in MOS-Feldeffekttransistoren, MIS-Kondensatoren oder CCD-Sensoren verbaut.

Entscheidend für die Funktionsweise der Transistoren ist dabei die Bildung eines sogenannten zweidimensionalen Elektronengases (2DEG) in der Inversionsschicht zwischen Halbleitern mit unterschiedlichen Bandlücken. Solche 2DEG's zeichnen sich dadurch aus, dass die Bewegung der Elektronen effektiv auf zwei Dimensionen eingeschränkt ist. An der Oberfläche einiger Metalle resultiert der Bruch der Translationssymmetrie in der Bildung sogenannter Oberflächenzustände, in denen sich Elektronen ebenfalls wie ein 2DEG verhalten. Unter der Annahme eines flachen Potentials an der Oberfläche lassen sich diese Elektronen folglich durch ein freies und ungestörtes zweidimensionales Elektronensystem beschreiben. Wird nun eine dünne isolierende Schicht auf die Metalloberfläche aufgebracht, kann der Oberflächenzustand als Grenzflächenzustand zwischen den beiden Materialien mit marginal veränderten Eigenschaften weiterexistieren. Die Einschränkung der Elektronen auf zwei Dimensionen bleibt dabei bestehen. Aufgrund von Gitterfehl-anpassungen kann das Wachstum dünner Schichten jedoch zur Bildung von Verspannungsgittern an der Oberfläche führen. Diese Gitter sind häufig von periodischem Charakter und wirken auf die Elektronen im Grenzflächenzustand wie ein schwaches periodisches Potential.

Eine Fragestellung, der insbesondere in der Festkörperphysik eine elementare Bedeutung zuzuschreiben ist, ist folglich, wie sich die quasifreien Elektronen in einem solchen Potential verhalten. Mit Erschließung der Quantenmechanik und den damit einhergehenden neuen Möglichkeiten Elektronensysteme zu beschreiben, gelangte Felix Bloch bereits vor etwa 100 Jahren durch Studium der Schrödinger-Gleichung zu der Erkenntnis, dass die Elektronenwellen „im Rhythmus des Gitteraufbaus moduliert sind“ [1]. Weiterhin konnte über das Modell quasifreier Elektronen die Aufspaltung des Energiespektrums in erlaubte Bereiche („Bänder“) und verbotene Bereiche („Bandlücken“) erklärt werden und damit die Klassifizierung von Materialien in Leiter, Halbleiter und Isolator erfolgen. Die Dimensionalität des Elektronensystems stimmte bei Bloch dabei jeweils mit der Dimensionalität des Potentials überein.

Im Kontext dieser Arbeit interessieren wir uns hingegen für zweidimensionale Elektronensysteme unter dem Einfluss eindimensionaler periodischer Potentiale. Zur experimentellen Untersuchung dieses Einflusses werden die Methoden der Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie verwendet, die auf atomarer Skala Einblicke in die kristallographische wie auch elektronische Struktur der Probenoberfläche erlauben. Geeignete Probensysteme sind Natriumchlorid-Schichten von wenigen Monolagen Dicke auf den (111)-Oberflächen von Silber (Ag), Kupfer (Cu) oder Gold (Au). Diese Metalloberflächen haben gemein, in der Bandlücke am $\bar{\Gamma}$ -Punkt ein Oberflächenzustandsband mit parabolischer Dispersion zu besitzen. Sie dienen dadurch als ideale Modellsysteme zur Untersuchung von 2DEGs. Wie aus früheren Arbeiten bereits bekannt ist, verschiebt sich der Oberflächenzustand der genannten Metalle durch Adsorption von Natriumchlorid (NaCl) als Grenzflächenzustand zu höheren Energien. Darüber hinaus führt die Diskrepanz zwischen hexagonaler Symmetrie des Substrats und kubischer Symmetrie der NaCl-Kristallstruktur wie gewünscht zur Ausbildung eines eindimensionalen Streifenmusters auf der Oberfläche. In der Vergangenheit wurde an artverwandten Probensystemen (MgO/Au(111) [2], Au(23 23 21) [3], NaCl/Cu(111) [4]) eine Modulation im Signal der differentiellen Leitfähigkeit gemessen, deren Periodizität energieunabhängig durch die Abstände der Streifen an der Oberfläche bestimmt ist. Dies wird unter anderem als maximaler Wellenvektor interpretiert, jedoch keine umfänglich zufriedenstellende Erklärung für diese auf den ersten Blick unphysikalische Beobachtung gefunden. Die Leitfragen, die im Rahmen dieser Arbeit durch Analysen an den Probensystemen NaCl/Ag(111) und NaCl/Cu(111) beantwortet werden sollen, sind folglich:

- Welchen Einfluss nimmt das eindimensionale Verspannungsgitter auf die lokale Zustandsdichte an der Oberfläche?
- Wie hängt dieser Einfluss von der Struktur (z.B. Periodizität und Ausrichtung) des Verspannungsgitters ab?
- Liegt tatsächlich eine Divergenz in der Dispersionsrelation des Grenzflächenzustands vor?
- Inwieweit nimmt die Messmethode der Rastertunnelmikroskopie Einfluss auf die Beobachtungen?

Außer für die (111)-Oberflächen von Silber und Kupfer wurde auch für die (110)-Oberfläche von Gold das kristallographische Wachstum dünner NaCl-Schichten untersucht. Aufbauend auf den Arbeiten von Cocker et al. [5] wurde bereits in der Vergangenheit in der Arbeitsgruppe von Herrn Professor Möller ein Strukturmodell zur Erklärung der beobachteten Überstruktur entwickelt [6, 7]. In dieser Arbeit sollen nun folgende bislang unbeantwortete Fragestellungen untersucht werden:

- Lässt sich die zuvor beobachtete Oberflächenstruktur reproduzieren?
- Inwieweit kann das Wachstumsverhalten durch Variation der Präparationsparameter beeinflusst werden?
- Lässt sich das Strukturmodell anhand von Modellrechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) verifizieren? Können hiermit Aussagen darüber getroffen werden,
 - ob die Rekonstruktion der Au(110)-Oberfläche unterhalb der Adsorptionsschicht erhalten ist,
 - wie sich die Natrium- und Chloridionen auf den verfügbaren Adsorptionsplätzen anordnen,
 - ob das Natriumchlorid als initiale Mono- oder Doppellage aufwächst?

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Theorie der Rastertunnelmikroskopie

Das Prinzip der Rastertunnelmikroskopie (STM, aus dem Englischen: *Scanning Tunneling Microscopy*) beruht auf der Messung eines elektrischen Stroms, der auftritt, wenn eine Metallspitze im Abstand von wenigen Ångström ($1 \text{ \AA} = 0,0000000001 \text{ m}$) über einer elektrisch leitfähigen Probenoberfläche positioniert wird und eine Spannung im Bereich von wenigen Millivolt bis zu einigen Volt zwischen Spitze und Probe angelegt wird. Dass dieser Strom fließen kann, obwohl sich Spitze und Probe nicht berühren, ist auf das physikalische Phänomen des Tunneleffekts zurückzuführen. Im Energiebild gesprochen, können die Elektronen eine Potentialbarriere überwinden, obwohl ihre Energie im klassischen Bild hierzu nicht ausreichen würde. Wird die Metallspitze nun über die Probenoberfläche bewegt, können über die Veränderung des Tunnelstroms Rückschlüsse auf die Topografie sowie die elektronischen Eigenschaften der Probe gezogen werden.

2.1.1 Tunneleffekt

Zur Bestimmung des Tunnelstroms durch eine eindimensionale rechteckige Potentialbarriere genügt es, die stationäre Schrödingergleichung jeweils für die abschnittsweise konstanten Potentiale zu lösen, und diese Lösungen stetig und differenzierbar aneinanderzusetzen. Hieraus lässt sich der Tunnelstrom I unter der Annahme einer hohen und breiten Barriere zu

$$I \propto e^{-2\kappa d} \quad (2.1)$$

bestimmen, wobei d die Breite der Barriere beschreibt und κ als Abklingkonstante der Wellenfunktion zu verstehen ist. Sie hängt mit der Austrittsarbeit ϕ entsprechend

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m\phi}{\hbar^2}} \quad (2.2)$$

zusammen, wobei m die Masse des Teilchens und \hbar das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum meint. Nimmt man nun beispielsweise eine für Metalle typische Austrittsarbeit von $\phi \approx 5 \text{ eV}$ an, ergibt sich für die Abklingkonstante $\kappa \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$. Wird unter dieser Annahme die Breite der Barriere um 1 \AA vergrößert, fällt der Tunnelstrom nach Gleichung (2.1) und (2.2) um eine Größenordnung ab. Hier zeigt

sich bereits die hohe Sensitivität des Tunnelstroms auf Abstandsänderungen von Spitze und Probe.

Eine allgemeinere und genauere Beschreibung des Tunnelstroms liefert die Störungstheorie erster Ordnung. Im Falle des STM wird der Tunnelprozess von Elektronen betrachtet. Die Besetzungswahrscheinlichkeit für einen Zustand ψ bei einer Energie E ist folglich durch die Fermi-Verteilung $f(E) = \left[\exp\left(\frac{E-\mu}{k_B T}\right) + 1 \right]^{-1}$ gegeben, wobei μ das chemische Potential, T die Temperatur und k_B die Boltzmann-Konstante bezeichnen. Entsprechend ergibt sich die Komplementärwahrscheinlichkeit für einen unbesetzten Zustand aus dem Ausdruck $[1 - f(E)]$. Geht man von einer schwachen Kopplung der beiden am Tunnelprozess beteiligten Elektroden aus, ist die Wahrscheinlichkeit P für einen Tunnelprozess zwischen einem unbesetzten Zustand ψ_μ bei einer Energie E_μ und einem besetzten Zustand ψ_ν bei einer Energie E_ν gegeben durch

$$P(\psi_\mu \rightarrow \psi_\nu) \propto \frac{2\pi e}{\hbar} f(E_\mu)[1 - f(E_\nu)] \cdot |M_{\mu\nu}|^2, \quad (2.3)$$

wobei mit e die Elementarladung gemeint ist. $M_{\mu\nu}$ bezeichnet das sogenannte Tunnelmatrixelement zwischen den beiden beteiligten Zuständen $\psi_{\mu,\nu}$ und ist als Maß für die Transmissionswahrscheinlichkeit zu verstehen. Um einen Netto-Tunnelstrom zu ermöglichen, werden die Fermi-Niveaus der beiden Elektroden durch Anlegen einer Tunnelspannung U_T gegeneinander verschoben. Der Gesamt-tunnelstrom lässt sich nun berechnen, indem die Einzelwahrscheinlichkeiten $P(\psi_\mu \rightarrow \psi_\nu)$ aller an den Tunnelprozessen beteiligten Zustände addiert werden:

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

Durch die Delta-Distribution δ werden ausschließlich elastische Tunnelprozesse zugelassen, bei denen die Energieeigenwerte von Anfangs- und Endzustand gleich sind.

Die Grundproblematik zur Berechnung des Tunnelstroms liegt somit in der Bestimmung des Tunnelmatrixelements $M_{\mu\nu}$. Hiermit beschäftigte sich John Bardeen bereits über 20 Jahre vor Erfindung des STM. In dem 1961 veröffentlichten Artikel [8] betrachtet er das Tunneln nicht-wechselwirkender Elektronen zwischen zwei supraleitenden Elektroden, die durch eine dünne Oxidschicht voneinander getrennt sind. Die Grundidee seines Ansatzes zur Bestimmung des Tunnelstroms ist die Separierbarkeit des Gesamtsystems in zwei Einzelsysteme μ und ν , die

schwach miteinander gekoppelt sind. Die zu den ungestörten Einzelsystemen gehörenden Wellenfunktionen ψ_μ und ψ_ν lösen jeweils die Schrödingergleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_{1,2}(\mathbf{r})\right)\psi_{\mu,\nu}(\mathbf{r}) = E_{\mu,\nu}\psi_{\mu,\nu}(\mathbf{r}) \text{ für } \mathbf{r} \in R_{1,2}, \quad (2.5)$$

wobei \hbar das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum, m die Masse des Teilchens, \mathbf{r} sein Ort und Δ der Laplace-Operator sind. Mit R_1 sei der Bereich links von der rechten Elektrode und mit R_2 der Bereich rechts von der linken Elektrode bezeichnet. $V_{1,2}(\mathbf{r})$ sei das im jeweiligen Bereich geltende Potential. $E_{\mu,\nu}$ bezeichnet die jeweiligen Energieeigenwerte. Beide Wellenfunktionen sind Lösungen für den Bereich der Potentialbarriere $R_B = R_1 \cap R_2$.

Aus der zeitabhängigen Störungsrechnung erster Ordnung folgt zur Beschreibung des Tunnelprozesses das Transfermatrixelement

$$M_{\mu\nu} = \int \psi_\mu^*(H - E_\nu)\psi_\nu d^3\mathbf{r} \quad (2.6)$$

mit der Hamiltonfunktion $H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_{1,2}(\mathbf{r})$ aus Gleichung (2.5). Der Integrand verschwindet aus Definitionsgründen im Bereich R_2 , weshalb es genügt über den Bereich R_1 zu integrieren. Durch Symmetrisierung des Integrals und der Annahme, dass die Energie des Anfangs- und Endzustandes gleich sind (elastisches Tunneln) führt dies nach Einsetzen der Hamiltonfunktionen zu

$$\begin{aligned} M_{\mu\nu} &= \frac{\hbar^2}{2m} \int_{R_1 - R_B} (\psi_\mu^* \Delta \psi_\nu - \psi_\nu \Delta \psi_\mu^*) d^3\mathbf{r} \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \int_{R_1 - R_B} \nabla \cdot (\psi_\mu^* \nabla \psi_\nu - \psi_\nu \nabla \psi_\mu^*) d^3\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.7)$$

und unter Verwendung des Gaußschen Integralsatzes folgt hieraus unter Verwendung einer beliebigen Fläche S zwischen den beiden Elektroden für das Matrixelement

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \oint_S (\psi_\mu^* \nabla \psi_\nu - \psi_\nu \nabla \psi_\mu^*) \cdot d\mathbf{S}. \quad (2.8)$$

Ortsabhängigkeit des Tunnelstroms

Tersoff und Hamann griffen in ihrer Theorie zur Erklärung des Rastertunnelmikroskops [9, 10] den Ansatz von Bardeen auf. Ihre Intention war die Erklärung und Berechnung von STM-Bildern, weshalb ihr Fokus auf der Ortsabhängigkeit des Tunnelstroms lag.

Da die exakten geometrischen und elektronischen Eigenschaften der Spitze nicht bekannt sind, wird in dem von ihnen vorgeschlagenen Modell die Wellenfunktion der Spitze im für den Tunnelprozess relevanten Bereich durch eine s-artige Kugelwelle genähert. Deren Zentrum sei am Ort \mathbf{r}_0 und sie habe einen Radius R (**Abbildung 2.1**). Die Wellenfunktion ψ_μ der Spitze ergibt sich dann als Funktion des Ortes \mathbf{r} zu

$$\psi_\mu(\mathbf{r}) = \frac{c_t R e^{\kappa R} e^{-\kappa|\mathbf{r}-\mathbf{r}_0|}}{\sqrt{\Omega_t} |\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|}. \quad (2.9)$$

Ω_t gibt hierbei das Spitzenvolumen an, c_t sei bei richtiger Normierung in der Größenordnung von 1 und κ ist entsprechend Gleichung (2.2) definiert. Die Zustände der Probe werden durch Blochwellen gebildet, die ins Vakuum exponentiell abfallen. Hierdurch lässt sich die Oberfläche exakt beschreiben und das Stufenpotential senkrecht zur Oberfläche berücksichtigen. Da Blochfunktionen periodisch sind, lassen sie sich in einer diskreten Fouriertransformation nach den reziproken Gittervektoren \mathbf{G}_\parallel entwickeln

$$\begin{aligned} \psi_v(\mathbf{r}) &= \psi_{\mathbf{k}_\parallel}(\mathbf{r}_\parallel, z) \\ &= \sum_{\mathbf{G}_\parallel} C_{\mathbf{G}_\parallel} \cdot e^{i(\mathbf{k}_\parallel + \mathbf{G}_\parallel) \cdot \mathbf{r}_\parallel} \cdot e^{-z \cdot \sqrt{\kappa^2 + |\mathbf{k}_\parallel + \mathbf{G}_\parallel|^2}}, \end{aligned} \quad (2.10)$$

wobei mit $C_{\mathbf{G}_\parallel}$ die Entwicklungskoeffizienten bezeichnet werden und der Ortsvektor \mathbf{r} in eine Komponente \mathbf{r}_\parallel parallel und eine Komponente z senkrecht zur Oberfläche aufgeteilt wird. κ ist wiederum nach Gleichung (2.2) definiert und \mathbf{k}_\parallel gibt den parallelen Anteil des Wellenvektors der Elektronen an. Der mit z exponentiell abfallende Anteil wirkt wie ein Filter für hohe Frequenzen. Je höher die räumliche Frequenz, desto größer ist das zugehörige \mathbf{G}_\parallel , und damit der Wert im Exponenten. Folglich klingt die Funktion schneller ab. Dies ist die mathematische Erklärung für den aus STM-Messungen bekannten Effekt der Verschlechterung der örtlichen Auflösung bei Vergrößerung des Abstandes zwischen Spitze und Probe.

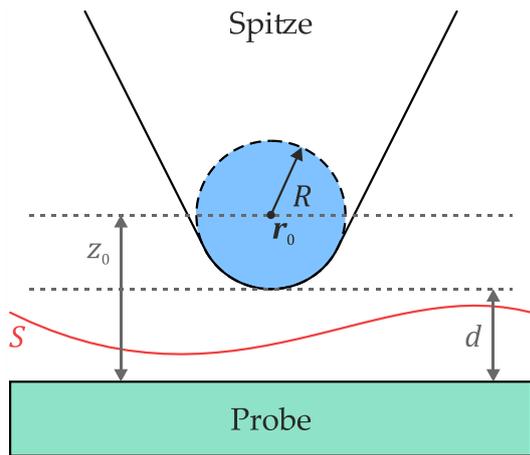


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Tunnelspitzengeometrie nach dem Modell von Tersoff und Hamann. Die Spitzengeometrie ist beliebig, jedoch dort, wo sie der Probenoberfläche am nächsten kommt, sphärisch mit einem Krümmungsradius R und einem minimalen Abstand d zur Probe anzunehmen. Der Mittelpunkt der Krümmung wird durch den Vektor \mathbf{r}_0 beschrieben. Der Abstand vom Krümmungsmittelpunkt zur Probe ist gegeben durch die Summe $z_0 = R + d$. (Nach der Vorlage von [10] erstellt.)

Unter der Annahme einer kleinen Spannung und niedriger Temperatur kann der aus der Störungstheorie bekannte Ausdruck (Gl. (2.4)) zu

$$I = \frac{2\pi e^2 U_T}{\hbar} \sum_{\mu\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_F) \delta(E_\nu - E_F) \quad (2.11)$$

genähert werden. Das Matrixelement lässt sich durch Einsetzen der Wellenfunktionen aus den Gleichungen (2.9) und (2.10) in Gleichung (2.8) explizit ausrechnen. Nimmt man für Spitze und Probe dieselbe Austrittsarbeit ϕ an, ergibt sich für den Tunnelstrom

$$I = \frac{32\pi^3 e^2 \phi^2 D_S(E_F) R^2}{\hbar \kappa^4} \cdot U_T \cdot e^{2\kappa R} \cdot \sum_{\nu} |\psi_{\nu}(\mathbf{r}_0)|^2 \delta(E_{\nu} - E_F). \quad (2.12)$$

Hierbei ist D_S die Zustandsdichte der Spitze pro Einheitsvolumen, κ wie gehabt die inverse Abklinglänge der Wellenfunktion im Vakuum und eU_T der Energiebereich, in dem Elektronen tunneln können. Die Summe

$$\rho(\mathbf{r}_0, E_F) \equiv \sum_{\nu} |\psi_{\nu}(\mathbf{r}_0)|^2 \delta(E_{\nu} - E_F) \quad (2.13)$$

kann als lokale Oberflächenzustandsdichte $\rho(\mathbf{r}_0, E_F)$ am Ort \mathbf{r}_0 bei der Fermienergie E_F verstanden werden. Sie wird im Rahmen dieser Arbeit auch als LDOS (aus dem Englischen: *Local Density of States*) bezeichnet. Das STM misst folglich die lokale Oberflächenzustandsdichte bei der Fermienergie in einem Abstand z_0 von der Oberfläche, der entsprechend **Abbildung 2.1** durch die Summe aus minimaler Distanz zwischen Spitze und Probe und dem Krümmungsradius der Spitze bestimmt wird. Unter der Annahme, dass die Oberflächenzustandsdichte exponentiell mit dem Abstand d zur Oberfläche abklingt, gilt $|\psi_{\nu}(\mathbf{r}_0)|^2 \propto e^{-2\kappa d}$. Hieraus folgt für

den Tunnelstrom der bereits aus Gleichung (2.1) bekannte sehr vereinfachende Zusammenhang

$$I_T \propto U_T \cdot e^{-2\kappa d}, \quad (2.14)$$

der die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand zwischen Spitze und Probe hervorhebt.

Energieabhängigkeit des Tunnelstroms

Um statt der Ortsabhängigkeit die Energieabhängigkeit des Tunnelstroms zu berücksichtigen, bietet es sich an, die energieabhängigen Zustandsdichten von Spitze ρ_{Spitze} und Probe ρ_{Probe} einzuführen. So lässt sich die Doppelsumme in Gleichung (2.4) in ein Integral der Form

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{eU_T} \rho_{\text{Spitze}}(\epsilon - eU_T) \rho_{\text{Probe}}(\epsilon) T(\epsilon, U_T, d) d\epsilon \quad (2.15)$$

überführen. Unter der Annahme, dass die thermische Energie $k_B T$ klein gegenüber der Energieauflösung des Experiments ist, wurde in diesem Schritt die Fermi-Verteilung $f(E)$ durch eine Heaviside-Funktion genähert, die im Bereich $[0, eU_T]$ den Wert 1 annimmt und ansonsten verschwindet. Folglich genügt es von der Fermikante der Probe bis zu einer um eU_T höheren Energie zu integrieren. Das Absolutquadrat des Matrixelements $M_{\mu\nu}$ wurde hier durch den sogenannten Transmissionsfaktor $T(\epsilon, U_T, d)$ ersetzt. Diese Beschreibung findet in der später noch diskutierten Rastertunnelspektroskopie Anwendung, in der die Energieabhängigkeit des Tunnelstroms im Fokus steht.

2.1.2 Abschätzung der lateralen Auflösung des STM

Unter Beachtung von Gleichung (2.10), nach der die Amplitude der Korrugation exponentiell mit dem Abstand zur Oberfläche abnimmt, muss zur Abschätzung der lateralen Auflösung des STM dem Aspekt, dass die Oberflächenzustandsdichte nach Gleichung (2.13) am Ort \mathbf{r}_0 gemessen wird, besondere Beachtung geschenkt werden. Der Ort \mathbf{r}_0 ist im Modell von Tersoff und Hamann gerade durch die Summe aus dem Radius R der Spitze und der kleinsten Distanz d zwischen Spitze und Probenoberfläche bestimmt. Folglich bedeutet eine „stumpfer“ Spitze, also eine Spitze mit größerem Krümmungsradius, eine vergrößerte Distanz zwischen einem Punkt der Oberfläche und \mathbf{r}_0 . Dies führt somit zu einer Abnahme der Korrugationsamplitude und damit einhergehend zu einer schlechteren Auflösung. Eine Spitze mit kleinem Krümmungsradius ermöglicht hingegen eine besser aufgelöste Abbildung der Oberflächenkorrugation.

Wie Labornotizen von Binnig aus dem Jahr 1979 zu entnehmen ist, schätzte er unter der Annahme einer Tunnelstromabklinglänge von 1 \AA und einem Krümmungsradius der Spitze von 1000 \AA die örtliche Auflösung des STM zu $\Delta x = 45 \text{ \AA}$ ab [11]. Ihm selbst gelang jedoch bereits vier Jahre später die Auflösung der (1x2)-Rekonstruktion der Au(110)-Oberfläche, bei der die atomaren Reihen einen Abstand von 8 \AA zueinander haben [12]. Die Annahme eines Krümmungsradius von 1000 \AA ist somit offensichtlich deutlich zu pessimistisch. Im Modell von Tersoff und Hamann wird ein Radius von $R = 9 \text{ \AA}$ und ein Abstand zwischen Spitze und Probe von $d = 6 \text{ \AA}$ angenommen [10]. Über den Ausdruck $\sqrt{2\kappa^{-1}(R + d)}$ kann so das laterale Auflösungsvermögen zu 5 \AA abgeschätzt werden, womit die Abbildung der (1x2)-Rekonstruktion mit Hilfe des STM erklärbar wird. In späteren STM-Messungen wurden noch wesentlich höhere Auflösungen erzielt, die mit dem verwendeten Tunnelspitzen-Modell nicht mehr zu erklären sind. Chen et al. [13] konnten jedoch durch Erweiterung des Modells und die Verwendung von d-Orbitalen statt s-Orbitalen zur Beschreibung der Spitzenwellenfunktion später auch die atomare Auflösung auf Metalloberflächen erklären.

2.2 Prinzip der Rastertunnelmikroskopie

Der Tunnelstrom ist, wie im vorigen Kapitel gesehen, proportional zur lokalen Oberflächenzustandsdichte, die stark von den elektronischen Eigenschaften der Probenoberfläche abhängig ist. Die Rastertunnelmikroskopie ermöglicht dadurch die orts aufgelöste Untersuchung leitfähiger Proben auf atomarer Skala. Wesentlich ist hierbei die mikroskopisch feine Metallspitze, die in einem Abstand weniger Ångström über die zu untersuchende Probenoberfläche bewegt wird. Der Abstand muss aufgrund des in den Gleichungen (2.1) und (2.14) gezeigten exponentiellen Zusammenhangs so gering sein, dass die Wahrscheinlichkeit eines Tunnelprozesses zwischen Spitze und Probe groß genug ist, um einen messbaren Strom zu erhalten. Eine zwischen den beiden Elektroden angelegte Spannung sorgt dafür, dass der Tunnelstrom eine Vorzugsrichtung bekommt. Je nach Polarität tunneln so Elektronen entweder von besetzten Zuständen der Spitze in unbesetzte Zustände der Probe oder umgekehrt.

Um nun mit Hilfe des Rastertunnelmikroskops einen bestimmten Bereich der Probe abzubilden, wird im Modus des konstanten Stroms die Messspitze in parallelen Reihen über die Probe bewegt. Währenddessen wird der Sollwert des gewünschten Stroms mit dem gemessenen Tunnelstrom verglichen und eine mögliche Abweichung durch eine vertikale Bewegung der Spitze ausgeglichen. So kann

auf Erhöhungen der Oberfläche, eine grundsätzliche Schräglage der Probe gegenüber der Ebene der Spitzenbewegung, Änderungen der elektronischen Eigenschaften der Probe sowie thermische Drift reagiert werden. Diese Regelung wird durch einen digitalen Signalprozessor (DSP) realisiert (siehe **Abbildung 2.2**). Das gemessene Stromsignal wird über einen Strom-Spannungs-Wandler (IVC, aus dem Englischen: *current-to-voltage converter*) in ein Spannungssignal umgewandelt und nachfolgend mittels eines Analog-Digital Umsetzers (ADC, aus dem Englischen: *analog-to-digital converter*) digitalisiert. Anschließend wird dieses digitale Signal in der DSP-Karte logarithmiert und mit einem im Messprogramm eingestellten Sollwert verglichen. Aus dem Vergleich der beiden Signale wird die notwendige Veränderung der Spitzenhöhe bestimmt. Dieser zunächst digitale Wert wird wiederum durch einen Digital-Analog Umsetzer (DAC, aus dem Englischen: *digital-to-analog converter*) in eine tatsächliche Spannung im Bereich ± 10 V umgerechnet und anschließend über einen Hochspannungsverstärker verstärkt. Diese Spannung wird an Piezoelemente angelegt, die für die Bewegung der Spitze verantwortlich sind. Die Piezokristalle zeichnen sich durch eine anisotrope Ladungsverteilung aus. Durch Anlegen einer Spannung verschieben sich die Ladungen innerhalb des Kristalls, wodurch sich dieser gezielt mechanisch verformen lässt. Je nach Aufbau und Polarisierung können die Piezoelemente so gestaucht, gestreckt und geschert werden. In modernen STMs werden vermehrt Piezo-Scannerrohre (in **Abbildung 2.2** in grün dargestellt) verbaut, die durch segmentierte Elektroden eine Bewegung der Spitze in allen drei Raumrichtungen ermöglichen. Um den Hub der Piezokristalle möglichst auszuschöpfen aber keine Depolarisierung zu riskieren, liegen die maximalen Piezospannungen bei 100 V bis 200 V. So lassen sich Ausdehnungen um einige Pikometer bis zu einigen Mikrometern erreichen.

Zur Aufnahme der STM-Bilder wird die x - y -Position der Spitze so verändert, dass die Oberfläche in parallelen Bahnen abgefahren wird. Hierzu werden die entsprechenden digitalen x - y -Signale aus der DSP-Messkarte analogisiert und über externe Elektronik weiterverarbeitet und wiederum verstärkt an den Scanpiezo weitergegeben. Die Höhenänderung der Spitze kann dann simultan vom Messprogramm als Funktion von x und y aufgetragen werden, woraus ein zweidimensionales Bild entsteht.

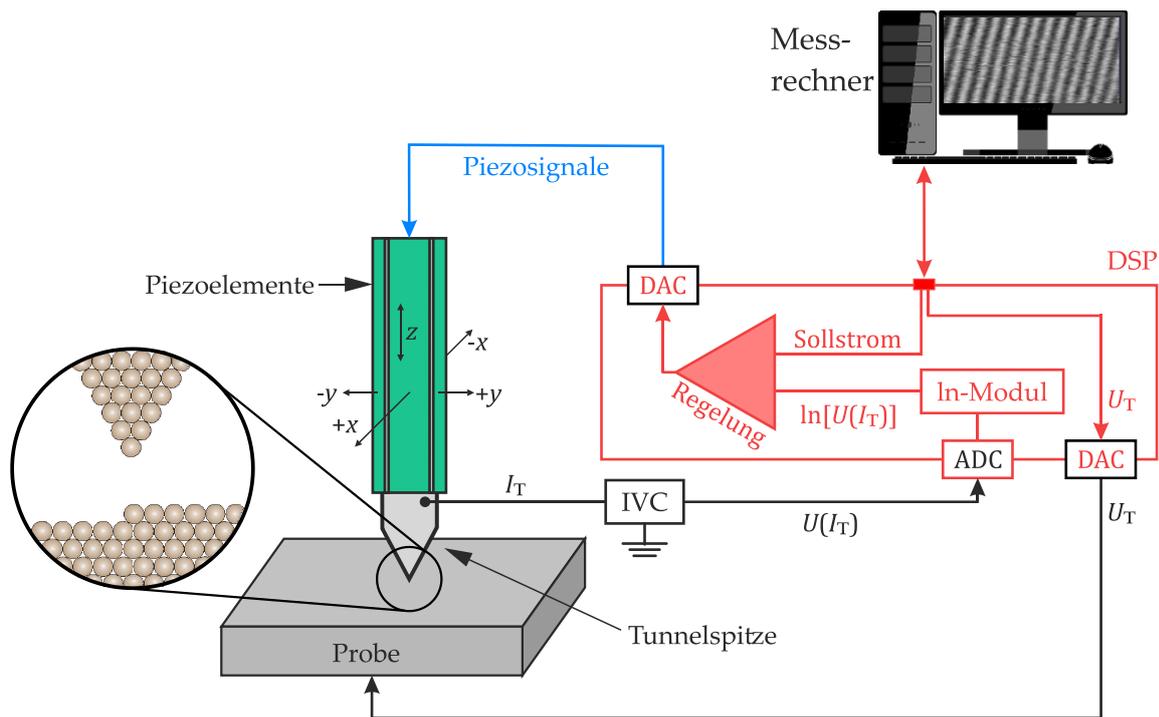


Abbildung 2.2: Funktionsweise eines STM in schematischer Darstellung. Zur Vermessung der Probe wird die Spitze in einem Abstand weniger Ångström mit Hilfe von Piezoelementen linienweise über die Probenoberfläche (hier: x - y -Ebene) bewegt. Der resultierende Tunnelstrom wird über einen IVC in ein Spannungssignal umgewandelt und anschließend digitalisiert und logarithmiert. Ein Regelmodul vergleicht diesen Ist-Wert des Tunnelstroms mit dem Sollwert und reagiert durch Anlegen eines passenden Spannungswerts am z -Piezoelement mit einer Veränderung der Spitzenhöhe. Das z -Signal über das x - und y -Signal aufgetragen, ergibt das Topographiebild der Probe.

2.3 Theorie der Rastertunnelspektroskopie

Aus historischen Gründen wird bei der Rastertunnelspektroskopie (STS, aus dem Englischen: *Scanning Tunneling Spectroscopy*) die Tunnelspannung U_T mit V bezeichnet, was auch in diesem Kapitel beibehalten wird. Leitet man den Ausdruck für den Tunnelstrom aus Gleichung (2.15) nach der Tunnelspannung ab¹, so erhält man

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dV} [I(V)] &= \frac{4\pi e}{\hbar} \left\{ \rho_{\text{Spitze}}(eV - eV) \rho_{\text{Probe}}(eV) T(eV, V, d) \cdot \frac{d}{dV} [eV] \right. \\
 &+ \left. \int_0^{eV} \frac{\partial}{\partial V} [\rho_{\text{Spitze}}(\epsilon - eV) \rho_{\text{Probe}}(\epsilon) T(\epsilon, V, d)] d\epsilon \right\} \\
 &= \frac{4\pi e}{\hbar} \left\{ e \rho_{\text{Spitze}}(0) \rho_{\text{Probe}}(eV) T(eV, V, d) \right. \\
 &+ \left. \int_0^{eV} \frac{\partial}{\partial V} [\rho_{\text{Spitze}}(\epsilon - eV)] \rho_{\text{Probe}}(\epsilon) T(\epsilon, V, d) d\epsilon \right. \\
 &+ \left. \int_0^{eV} \rho_{\text{Spitze}}(\epsilon - eV) \rho_{\text{Probe}}(\epsilon) \frac{\partial}{\partial V} [T(\epsilon, V, d)] d\epsilon \right\}.
 \end{aligned} \tag{2.16}$$

Bei den für die Rastertunnelspektroskopie verwendeten Tunnelspitzen handelt es sich um Metallspitzen, die optimalerweise eine möglichst merkmalsarme I-V-Kennlinie vorweisen. Die Zustandsdichte der Spitze kann in diesem Fall als näherungsweise konstant angesehen werden, wodurch in der letzten Gleichung in (2.16) der zweite Summand verschwindet. In diesem Fall gilt für die differentielle Leitfähigkeit bei einer Tunnelspannung V näherungsweise

$$\frac{d}{dV} [I(V)] \propto e \rho_{\text{Probe}}(eV) T(eV, V, d) + \int_0^{eV} \rho_{\text{Probe}}(\epsilon) \frac{\partial}{\partial V} [T(\epsilon, V, d)] d\epsilon. \tag{2.17}$$

Kann der zweite Summand in Gleichung (2.17) vernachlässigt werden [14, 15], folgt der einfache Zusammenhang, dass die Ableitung des Tunnelstroms nach der Spannung proportional zur Zustandsdichte der Probe bei einer Energie eV ist. Diese Annahme ist insbesondere gültig, wenn die angelegte Tunnelspannung

¹ Leibniz-Regel:

$$\frac{d}{dx} \int_0^{b(x)} f(x, t) dt = f(x, b(x)) \cdot \frac{d}{dx} b(x) + \int_0^{b(x)} \frac{\partial}{\partial x} f(x, t) dt$$

klein gegenüber der Austrittsarbeit der Materialien ist. Im Falle der in dieser Arbeit gezeigten Messungen wurde vorwiegend mit kleinen Tunnelspannungen (< 1 V) gearbeitet und Proben mit Austrittsarbeiten zwischen 4 eV – 5 eV vermessen, womit die Annahme in erster Näherung gültig ist.

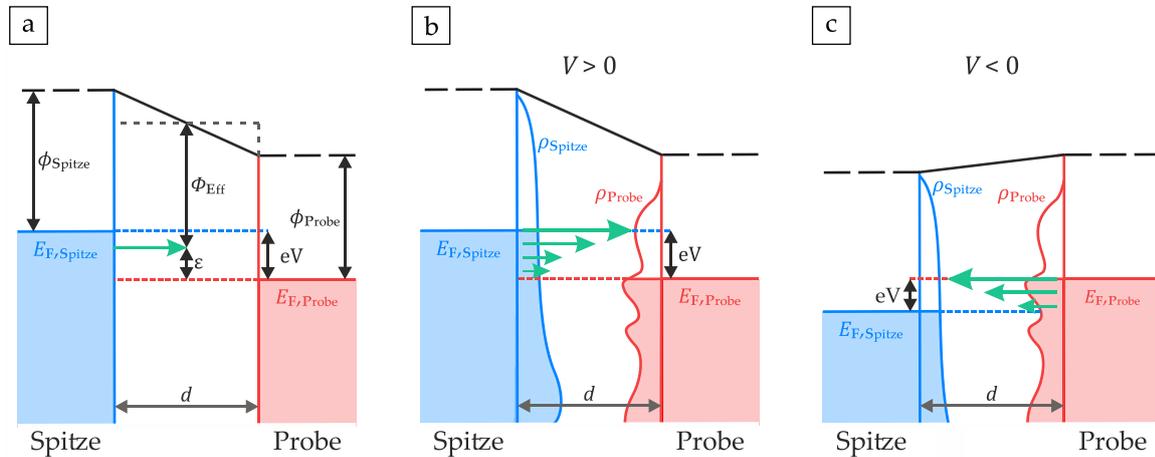


Abbildung 2.3: **a)** Modell einer trapezförmigen Tunnelbarriere und Einführung einer effektiven Barrierehöhe Φ_{Eff} . **b)** Positive Spannung an der Probe: Die Elektronen tunneln aus besetzten Zuständen der Spitze in unbesetzte Zustände der Probe. **c)** Negative Spannung an der Probe: Die Elektronen tunneln aus besetzten Zuständen der Probe in unbesetzte Zustände der Spitze.

Zur Bestimmung des Transmissionsfaktors T kann in einer vereinfachten Beschreibung statt der Austrittsarbeiten $\phi_{\text{Spitze,Probe}}$ von Spitze und Probe eine mittlere Austrittsarbeit $\bar{\phi} = \frac{\phi_{\text{Spitze}} + \phi_{\text{Probe}}}{2}$ eingeführt werden. Das Modell einer trapezförmigen Tunnelbarriere aus **Abbildung 2.3a** vereinfacht sich somit zu einer rechteckigen Barriere mit effektiver Barrierehöhe

$$\Phi_{\text{Eff}} = \frac{\phi_{\text{Spitze}} + \phi_{\text{Probe}}}{2} + \frac{eV}{2} - \epsilon = \bar{\phi} + \frac{eV}{2} - \epsilon. \quad (2.18)$$

Der Transmissionsfaktor ergibt sich in diesem Modell dann zu

$$T(\epsilon, V, d) \propto \exp\left(-2d \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left(\bar{\phi} + \frac{eV}{2} - \epsilon\right)}\right). \quad (2.19)$$

Zur Bestimmung des Transmissionsfaktors für eine komplexe Tunnelbarrieregeometrie bietet es sich an, diese aus infinitesimal kleinen rechteckigen Potentialbarrieren aufzubauen. Dieses Vorgehen ist unter dem Namen Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) Näherung [16] bekannt und führt auf einen Transmissionsfaktor der Form

$$T(\epsilon, V, d) \propto e^{-\frac{2}{\hbar} \int \sqrt{2m(V(x) - \epsilon)} dx}. \quad (2.20)$$

Wie aus Gleichung (2.19) und **Abbildung 2.3b, c** für die trapezförmige Barriere folgt, ist die Wahrscheinlichkeit für Tunnelprozesse an der Fermikante der negativ polarisierten Elektrode (Spitze oder Probe) erhöht, da hier die effektive Barriere am kleinsten ist. Wird nun im Falle einer positiven Spannung an der Probe die Spannung weiter erhöht, so sind gerade die neu hinzukommenden unbesetzten Zustände bei einer Energie von eV über dem Ferminiveau der Probe verstärkt am Tunnelprozess beteiligt, sodass die Zustandsdichte $\rho_{\text{Probe}}(eV)$ bei dieser Energie einen wesentlichen Beitrag zur Leitfähigkeit hat. Im Falle einer negativen Spannung an der Probe führt eine Erhöhung der Spannung zu neuen Tunnelprozessen bei Energien von eV unterhalb des Ferminiveaus der Probe. Diese sehen jedoch eine besonders hohe effektive Tunnelbarriere und unterliegen dadurch einem kleinen Transmissionsfaktor, wodurch sie weniger zur Leitfähigkeit beitragen. Der Tunnelstrom wird stattdessen hauptsächlich von den Tunnelprozessen aus den besetzten Zuständen an der Fermikante der Probe getragen. Dies führt zu einem großen Untergrund bei hohen negativen Spannungen, der die Zustandsdichte $\rho_{\text{Probe}}(eV)$ überlagert.

Im Falle einer positiven Spannung an der Probe gibt das dI/dV -Signal somit in guter Näherung die Zustandsdichte der unbesetzten Zustände in der Probe wieder. Für große negative Spannungen ist die Zustandsdichte der besetzten Zustände hingegen durch einen dominierenden Hintergrund überlagert.

2.4 Prinzip der Rastertunnelspektroskopie

Wie im vorigen Kapitel 2.3 gesehen, ist die lokale Zustandsdichte der Probe näherungsweise proportional zur ersten Ableitung des Tunnelstroms. Um diese zu messen, kann man sich der Lock-in-Technik bedienen. Zunächst wird auf die zwischen Spitze und Probe angelegte Gleichspannung U_{DC} eine Wechselspannung $U_{\text{AC}} = U_{\text{mod}} \cos(\omega t)$ addiert. Die Gesamt-Tunnelspannung, die an der Probe anliegt, ist somit gegeben durch den Ausdruck

$$U = U_{\text{DC}} + U_{\text{AC}} = U_{\text{DC}} + U_{\text{mod}} \cos(\omega t) \quad (2.21)$$

wodurch der Tunnelstrom entsprechend

$$I(U) = I(U_{\text{DC}} + U_{\text{mod}} \cos(\omega t)) \quad (2.22)$$

ebenfalls moduliert ist. Es lässt sich nun rechnerisch zeigen, dass ein Anteil dieses Signals proportional zur Ableitung des Stromsignals nach der Spannung ist.

Nimmt man hierzu eine Taylorentwicklung des modulierten Tunnelstroms nach der modulierten Spannung an der Stelle U_{DC} vor, so erhält man

$$\begin{aligned}
 I(t) &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \cdot U_{\text{mod}}^k \cdot \frac{d^k I(U_{\text{DC}})}{dU^k} \cdot \cos^k(\omega t) \\
 &= I(U_{\text{DC}}) + U_{\text{mod}} \frac{dI(U_{\text{DC}})}{dU} \cos(\omega t) + \frac{U_{\text{mod}}^2}{2} \frac{d^2 I(U_{\text{DC}})}{dU^2} \cos^2(\omega t) + \dots \quad (2.23) \\
 &\approx I_0 + U_{\text{mod}} \frac{dI(U_{\text{DC}})}{dU} \underbrace{\cos(\omega t)}_{\substack{\text{einfache} \\ \text{Mod.-} \\ \text{frequenz}}} + \frac{U_{\text{mod}}^2}{2} \frac{d^2 I(U_{\text{DC}})}{dU^2} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \underbrace{\cos(2\omega t)}_{\substack{\text{zweifache} \\ \text{Mod.-} \\ \text{frequenz}}} \right)
 \end{aligned}$$

mit $I(U_{\text{DC}}) = I_0$ und $\cos^2(\omega t) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos(2\omega t)$. Der erste Term entspricht gerade dem durch die DC-Spannung verursachten Tunnelstrom. Der zweite Term ist einerseits proportional zur ersten Ableitung des Tunnelstroms nach der Tunnelspannung und andererseits moduliert durch eine Kosinusfunktion mit der Modulationsfrequenz ω . Der dritte Term hat zum einen eine zeitlich konstante Komponente und zum anderen eine Komponente, die mit der doppelten Modulationsfrequenz 2ω moduliert ist. Der Tunnelstrom aus Gleichung (2.23) wird als Eingangssignal in einen Lock-in-Verstärker eingespeist und intern mit einem in seiner Phase ϕ verschiebbaren Referenzsignal der Form $\cos(\omega t + \phi)$ multipliziert:

$$\begin{aligned}
 U_{\text{out}} &= I(t) \cdot \cos(\omega t + \phi) \\
 &= I_0 \cdot \cos(\omega t + \phi) + U_{\text{mod}} \frac{dI(U_{\text{DC}})}{dU} \cos(\omega t) \cdot \cos(\omega t + \phi) \\
 &\quad + \frac{U_{\text{mod}}^2}{2} \frac{d^2 I(U_{\text{DC}})}{dU^2} \left[\frac{1}{2} \cdot \cos(\omega t + \phi) + \frac{1}{2} \cos(2\omega t) \cdot \cos(\omega t + \phi) \right] \quad (2.24) \\
 &= I_0 \cdot \cos(\omega t + \phi) + \frac{1}{2} U_{\text{mod}} \frac{dI(U_{\text{DC}})}{dU} [\cos(2\omega t + \phi) + \cos(\phi)] \\
 &\quad + \frac{U_{\text{mod}}^2}{4} \frac{d^2 I(U_{\text{DC}})}{dU^2} \left\{ \cos(\omega t + \phi) + \frac{1}{2} [\cos(\omega t - \phi) + \cos(3\omega t + \phi)] \right\}.
 \end{aligned}$$

Es ergeben sich im Wesentlichen Terme, die mit ω zeitlich moduliert sind. Lediglich der Term $\frac{1}{2} U_{\text{mod}} \frac{dI(U_{\text{DC}})}{dU} \cos(\phi)$ ist zeitlich konstant. Das in Gleichung (2.24) erhaltene Ausgangssignal U_{out} wird anschließend intern im Lock-in-Verstärker zeitlich integriert und gemittelt. Je größer die Integrationszeit dabei gewählt wird,

desto kleiner ist die Bandbreite des Lock-in-Verstärkers. Für eine hinreichend große Integrationszeit ergibt sich das Ausgangssignal dann zu

$$U_{\text{out}} \propto \frac{1}{2} U_{\text{mod}} \frac{dI(U_{\text{DC}})}{dU} \cos(\phi). \quad (2.25)$$

Die Ausgangsspannung ist somit maximal für eine Phasenverschiebung von $\phi = 0^\circ$. Im Falle von Dual Phase Lock-in-Verstärkern wird das Eingangssignal aufgeteilt und mit dem Referenzsignal und einem identischen, aber um 90° phasenverschobenen, Signal multipliziert. Über zwei Ausgangskanäle lassen sich so die phasengleiche Komponente (x) und die 90° -phasenverschobene Komponente (y) in zwei Kanälen ausgeben. Durch Umrechnung der kartesischen Koordinaten in Polarkoordinaten können darüber auch Amplitude und Phase bestimmt werden.

Durch eine Verdopplung der Referenzfrequenz könnte, wie aus Gleichung (2.23) hervorgeht, durch Messung der zweiten Harmonischen auch die zweite Ableitung des Tunnelstroms gemessen werden. Diese ist unter anderem für die Untersuchung inelastischer Tunnelprozesse von Bedeutung. Technisch wäre durch die Vervielfachung der Referenzfrequenz auch die Messung aller höheren Ableitungen möglich. Mathematisch müsste hierzu die Taylor-Entwicklung in höheren Ordnungen weitergeführt werden.

2.4.1 Punktspektroskopie des dI/dV -Signals

Zur Aufnahme von Punktspektren wird die Tunnelspitze im Tunnelkontakt an einer Stelle der Probe positioniert. Während die Spitze ortsfest bleibt, wird der Offset U_{DC} der mit einer Wechselspannung U_{AC} modulierten Tunnelspannung U_{T} langsam durchgeföhren und simultan der Tunnelstrom gemessen und dabei, wie im vorigen Kapitel gezeigt, mittels eines Lock-in-Verstärkers die erste Ableitung des Tunnelstroms bestimmt. Während der Aufnahme des Spektrums kann entweder der Abstand zwischen Spitze und Probe oder der mittlere Tunnelstrom konstant gehalten werden. Im ersten Fall ist die Regelung ausgeschaltet und der mittlere Tunnelstrom verändert sich. Im zweiten Fall bleibt die Regelung eingeschaltet und die z -Position der Spitze wird nachgeföhren. Wird die Spannung erhöht, vergrößert sich in Folge dessen der Abstand zwischen Spitze und Probe und die Stärke des dI/dV -Signals verringert sich. Um dies zu berücksichtigen und eine quantitative Analyse der Signalstärke zu ermöglichen, bietet es sich an, das aufgenommene Signal nachträglich mit der angelegten Tunnelspannung zu multiplizieren.

2.4.2 Ortsaufgelöste Abbildung des dI/dV -Signals

Neben der Aufnahme von Punktspektren bietet das STM zudem die Möglichkeit, das dI/dV -Signal in einem zusätzlichen Kanal simultan zum STM-Bild aufzunehmen. Dies ermöglicht ortsaufgelöste Informationen über die Zustandsdichte bei einer festen Spannung. Um Zustände verschiedener Energien abbilden zu können, kann ein- und dasselbe Bild wiederholt bei unterschiedlichen Spannungen aufgenommen werden. Ebenso wie für die bei eingeschalteter Regelung aufgenommenen dI/dV -Spektren, bietet es sich an, das aufgenommene Signal nachträglich mit der angelegten Tunnelspannung zu multiplizieren, um den variierenden Spitzen-Proben-Abstand zu berücksichtigen.

Wie später noch gezeigt wird, kann die ortsaufgelöste Abbildung des dI/dV -Signals beispielsweise dazu genutzt werden, von elektronischen Zuständen die Dispersionsrelation, also den Zusammenhang zwischen Energie und Wellenvektor, zu bestimmen.

2.5 Modell der quasifreien Elektronen

In einem ersten Schritt werden freie, nicht-wechselwirkende Elektronen in einem Potentialtopf des Volumens V mit unendlich hohen Wänden betrachtet. Die Schrödingergleichung wird in diesem Fall durch ebene Elektronenwellen der Form

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.26)$$

gelöst, wobei \mathbf{k} den Wellenvektor und \mathbf{r} den Ortsvektor des Elektrons angibt. Die Dispersionsrelation, also der Zusammenhang zwischen der Energie und dem Wellenvektor des Elektrons, ergibt sich zu

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.27)$$

mit k als Betrag des Wellenvektors und m als Masse des Elektrons.

Im Rahmen dieser Arbeit spielt nun die Bewegung von Elektronen unter dem Einfluss eines periodischen Potentials eine wesentliche Rolle. Diese Problematik ist auch fundamentaler Bestandteil der Physik kristalliner Festkörper. So zeichnen sich Kristalle gerade dadurch aus, in einer regelmäßigen Kristallstruktur, das heißt dreidimensional periodisch aus gleichbleibenden Einheitszellen, aufgebaut zu sein. Entsprechend umfassend wurde diese Thematik bereits in den 1920-1930ern sowohl theoretisch als auch experimentell bearbeitet. Dieses Kapitel soll als kurzer Abriss der wesentlichen Erkenntnisse dienen, um basierend darauf die in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse zu interpretieren. Es wurde sich hierbei an den theoretischen Ausführungen in [17] orientiert.

Um die Bewegung von Elektronen in einem Kristall vollständig zu beschreiben, müsste für jedes dieser Elektronen die Schrödingergleichung gelöst werden. Doch es lässt sich leicht einsehen, dass dies für etwa 10^{23} miteinander wechselwirkende Elektronen in einem genau zu bestimmenden und unter Umständen komplizierten dreidimensionalen Potential nicht mehr analytisch möglich ist. Um trotzdem Aussagen über die Bandstruktur von Kristallen machen zu können, ist es sinnvoll, gewisse Näherungen einzuführen. So kann zum einen angenommen werden, dass Bewegungen der Atomrümpfe aufgrund ihrer deutlich höheren Massen für die Dynamik des Elektronensystems keine Rolle spielen. In dieser sogenannten adiabatischen Näherung sehen die Elektronen nur ein statisches Potential der positiv geladenen und periodisch angeordneten Atomrümpfe. Darüber hinaus werde zudem nur ein einzelnes Elektron betrachtet. Dieses befindet sich in einem effektiven

periodischen Potential, das durch die periodisch angeordneten positiv geladenen Atomrümpfe und ein mittleres Potential der restlichen Elektronen gebildet wird. Hierbei spricht man von der Einelektronennäherung.

Die Antwort auf die Frage, wie sich Elektronen in einem Festkörper verhalten, kann somit auf die Lösung der Schrödingergleichung für ein Elektron in einem gitterperiodischen Potential $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ zurückgeführt werden, wobei $\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ ein beliebiger Translationsvektor des dreidimensionalen Bravais-Gitters mit den Basisvektoren $\mathbf{a}_{1,2,3}$ sei. Der Lösung dieses Problem der „quasifreien Elektronen“ (NFE, aus dem Englischen: *Nearly-Free Electrons*) nahm sich Felix Bloch bereits im Jahr 1928 im Rahmen seiner Doktorarbeit an. Er führte aus, dass die Eigenfunktionen, die die Schrödingergleichung für ein periodisches Potential lösen, die Form ebener de-Broglie-Wellen haben, die „im Rhythmus des Gitteraufbaus moduliert sind“ [1]. Ausgedrückt durch die Entwicklung in einer Fourierreihe der reziproken Gittervektoren \mathbf{G} folgen die Wellenfunktionen zu

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \cdot e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.28)$$

wobei $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ die Periodizität des Gitterpotentials besitzt. Diese Wellenfunktionen (Gl. (2.28)) werden auch nach ihrem Begründer als Bloch-Wellen bezeichnet. Aus der Periodizität des Gitterpotentials folgt, dass für die Bloch-Wellen

$$|\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r})| = |\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})| \quad (2.29)$$

gilt. Entsprechend der Schrödingergleichung bestimmt sich die Eigenwertgleichung durch den Hamiltonoperator \mathcal{H} zu

$$\mathcal{H}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k})\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.30)$$

$$\mathcal{H}\psi_{\mathbf{k}+n\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k} + n\mathbf{G})\psi_{\mathbf{k}+n\mathbf{G}}(\mathbf{r}),$$

woraus folgt, dass auch

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k} + n\mathbf{G}) \quad (2.31)$$

gelten muss [17]. Die Energieeigenwerte sind somit ebenfalls periodisch in \mathbf{G} . Zur Berechnung der Energiedispersion $E_n(\mathbf{k})$ seien zunächst Elektronen in einem verschwindend kleinen periodischen Potential betrachtet. Sie können als freie Elektronen beschrieben werden, die jedoch der Symmetrie des periodischen Gitters gehorchen müssen. Die Energieparabel des freien Elektronengases muss in diesem Fall entsprechend Gleichung (2.31) um Energieparabeln erweitert werden, die um einen beliebigen reziproken Gittervektor verschoben sind:

$$E_n(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = E_n(\mathbf{k} + n\mathbf{G}) = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + n\mathbf{G}|^2. \quad (2.32)$$

Aufgrund der Periodizität von $E_n(\mathbf{k})$ im \mathbf{k} -Raum genügt es, die Betrachtung auf die 1. Brillouin-Zone zu beschränken. Hierzu können die Parabeläste um ein Vielfaches von \mathbf{G} verschoben werden, woraus das sogenannte reduzierte Zonenschema resultiert. Im Fall des freien Elektronengases ergeben sich somit Energieparabeln, die sich an den Rändern der 1. Brillouin-Zone schneiden. An diesen Zonengrenzen liegt somit eine Entartung der Energiewerte vor.

Die Elektronenzustände ergeben sich entsprechend Gleichung (2.28) aus der Überlagerung ebener Wellen. Aus der Entartung an den Rändern der 1. Brillouin-Zone (1D: $k = \pm \frac{1}{2}g = \pm \frac{\pi}{a}$, für ein Potential mit der Periodizität a) folgt: Ist $C_{k=\frac{1}{2}g}$ ein bedeutender Koeffizient in der Reihenentwicklung, ist es auch $C_{k-g} = C_{k=-\frac{1}{2}g}$ [17]. Es kann zudem gezeigt werden, dass für Wellenvektoren weit weg vom Zonenrand die Entwicklungskoeffizienten C_k vernachlässigbar klein werden. Entsprechend erhält man für Energien nahe der 1. Brillouin-Zone in erster Näherung eine Überlagerung zweier ebener entgegengesetzt laufender Wellen. Physikalisch kann dies als konstruktive Interferenz von Elektronenwellen interpretiert werden, die an benachbarten Atomen reflektieren. Durch symmetrische und antisymmetrische Überlagerung der hin- und zurücklaufenden Wellen ergeben sich so in erster Näherung stehende Wellen der Form

$$\begin{aligned} \psi(+) &\propto e^{\frac{i\pi x}{a}} + e^{-\frac{i\pi x}{a}} \propto \cos\left(\frac{\pi}{a}x\right), \\ \psi(-) &\propto e^{\frac{i\pi x}{a}} - e^{-\frac{i\pi x}{a}} \propto \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right). \end{aligned} \quad (2.33)$$

Wird nun das Potential langsam eingeschaltet, folgt aus der Betrachtung der Wahrscheinlichkeitsdichten

$$\begin{aligned} \rho(+) &\propto \cos^2\left(\frac{\pi}{a}x\right) = \frac{1}{2} + \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right), \\ \rho(-) &\propto \sin^2\left(\frac{\pi}{a}x\right) = \frac{1}{2} - \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right), \end{aligned} \quad (2.34)$$

dass die Elektronen entweder entsprechend $|\psi(+)|^2$ eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit oberhalb der positiv geladenen Atomrümpfe oder entsprechend $|\psi(-)|^2$ eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den Atomrümpfen besitzen (siehe **Abbildung 2.4**).

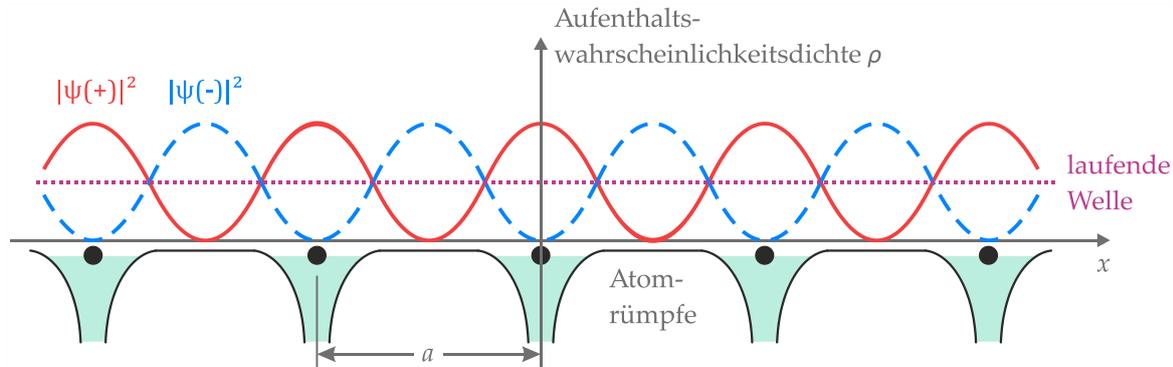


Abbildung 2.4: Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte der symmetrischen und antisymmetrischen Überlagerung der Bragg-reflektierten Wellen mit räumlichem Bezug zur potentiellen Energie eines Elektrons in einem eindimensionalen Gitter der Periodizität a . (Nach der Vorlage von [18] erstellt.)

Für $\rho(+)$ ergibt sich folglich durch die attraktive Wechselwirkung eine im Vergleich zur laufenden Welle niedrigere potentielle Energie und umgekehrt für $\rho(-)$ eine höhere potentielle Energie. Diese Erhöhung beziehungsweise Erniedrigung der potentiellen Energie der Zustände $\psi(\pm)$ an den Rändern der 1. Brillouin-Zone führt zu einer Energielücke. Des Weiteren zeichnen sich die gebildeten stehenden Wellen durch eine verschwindende Ausbreitungsgeschwindigkeit aus. Entsprechend muss die Dispersionsrelation $E(\mathbf{k})$ an den Rändern eine waagerechte Tangente besitzen.

Zu einer qualitativen Bestimmung der Dispersionsrelation kann die Schrödingergleichung im \mathbf{k} -Raum gelöst werden. Hierzu wird neben den Wellenfunktionen auch das Potential als Fourierreihe im \mathbf{k} -Raum entwickelt. Dies führt zu einer kompakten Gleichung, in der die Entwicklungskoeffizienten aller reziproken Gittervektoren miteinander verknüpft werden:

$$\left(E - \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2\right) C_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = 0. \quad (2.35)$$

Unter der Annahme das Potential sei kosinusförmig, und damit durch nur eine einzige Fourierkomponente zu beschreiben, führt die Lösung von Gleichung (2.35) unter der Annahme kleiner Störungen zu folgendem Zusammenhang nahe der Zonengrenzen:

$$E^{\pm} = \frac{1}{2}(E_{\mathbf{k}-\mathbf{g}}^0 + E_{\mathbf{k}}^0) \pm \sqrt{\frac{1}{4}(E_{\mathbf{k}-\mathbf{g}}^0 - E_{\mathbf{k}}^0)^2 + |V_{\mathbf{g}}|^2} \quad (2.36)$$

mit $E_{\mathbf{k}}^0 = V_0 + \frac{\hbar^2}{2m}k^2$ und $E_{\mathbf{k}-\mathbf{g}}^0 = V_0 + \frac{\hbar^2}{2m}|\mathbf{k} - \mathbf{g}|^2$ als Energien der freien Elektronen und \mathbf{g} als kleinsten reziproken Gittervektor [17]. Entsprechend ergibt sich am Rand der 1. Brillouin-Zone, an der $E_{\mathbf{k}-\mathbf{g}}^0 = E_{\mathbf{k}}^0$ gilt, die Bandlücke zu

$$\Delta E = E^+ - E^- = 2|V_{\mathbf{g}}|. \quad (2.37)$$

Aus der Berechnung der Entwicklungskoeffizienten $C_{\mathbf{k}}$ erhält man im eindimensionalen Fall

$$\psi^{\pm}(x) \propto \left(e^{\frac{ig}{2}x} \pm e^{-\frac{ig}{2}x} \right), \quad (2.38)$$

was der Überlagerung der Wellengleichungen aus Gleichung (2.33) entspricht.

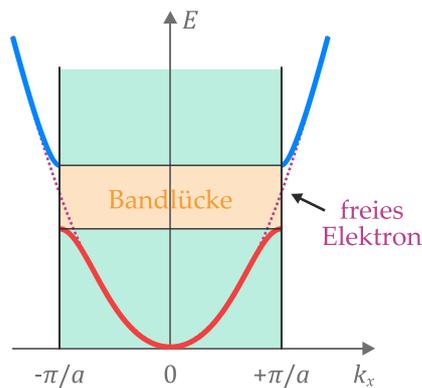


Abbildung 2.5: Die Dispersionsrelation $E(k)$ für ein eindimensionales Gitter mit der Gitterkonstanten a zeigt an den Rändern der 1. Brillouin-Zone Bandlücken, die die einzelnen Energiebänder trennt. Die gestrichelte Linie zeigt zum Vergleich die Dispersionsrelation des freien Elektrons. (Nach der Vorlage von [18] erstellt.)

Für einen tieferen Einblick, wie der Berechnung der gesamten Dispersionsrelation, sei hier auf die umfassende Standardliteratur der Festkörperphysik (z.B. [17–19]) verwiesen. **Abbildung 2.5** skizziert das ausgedehnte Zonenschema für ein eindimensionales Gitter mit der Gitterkonstanten a . An den Rändern der Brillouin-Zone ($k_x = n \cdot \frac{\pi}{a}, n \in \mathbb{N}$) entstehen Bandlücken, dazwischen zeigt die Dispersionsrelation $E(k_x)$ einen dem freien Elektronengas gleichenden näherungsweise quadratischen Zusammenhang zwischen Energie und Wellenvektor.

2.6 Lokale Zustandsdichte an der Oberfläche

Wie in Kapitel 2.1 gezeigt, ist die vom Rastertunnelmikroskop gemessene elektronische Struktur empfindlich von der lokalen Zustandsdichte an der Probenoberfläche abhängig. Anders als noch in der Theorie aus Kapitel 2.5 kann deshalb bei der Interpretation von STM-Messungen nicht mehr von einem unendlich ausgedehnten Kristall ausgegangen werden, sondern es müssen auch Oberflächeneffekte berücksichtigt werden. Eine Oberfläche zeichnet sich dabei dadurch aus, dass die Atome, die die Oberfläche bilden, weniger Nachbaratome haben als die Atome im Volumenkristall. Diese fehlenden Bindungspartner und der vorliegende Symmetriebruch können zu veränderten elektronischen Eigenschaften an der Oberfläche führen, wodurch beispielsweise Oberflächenzustände entstehen. Für einen tieferen theoretischen Einblick sei hier auf das Standardwerk „Basic Theory of Surface States“ von S. G. Davison und M. Stęślicka verwiesen, das einen umfassenden Überblick über die Thematik gibt [20].

2.6.1 Oberflächenzustände

Bereits im Jahr 1932 beschäftigte sich Igor Tamm mit der möglichen Existenz von Oberflächenzuständen [21]. Er vereinfachte hierzu in seinem Modell den Kristall zu einer semi-unendlichen eindimensionalen Kette äquidistanter und periodisch angeordneter Atome, die an einer Oberfläche ($z = 0$) endet. Innerhalb des Kristalls ($z < 0$) können die Wellenfunktionen als Lösungen der Schrödingergleichung für ein periodisches Potential durch Blochwellen beschrieben werden. Es ergeben sich zwei unabhängige Lösungen, die in Anlehnung an die Arbeit von Maue [22] als Linearkombination

$$\psi_{z<0}(z) = Ae^{ikz} \cdot u_k(z) + Be^{-ikz} \cdot u_{-k}(z) \quad (2.39)$$

angegeben werden können. Im Falle einer semi-unendlichen Kette liegt nun für $z > 0$ ein konstantes Potential $V_0 > E$ vor, weshalb aus Normierungsgründen die Wellenfunktionen in diesem Bereich entsprechend

$$\psi_{z>0}(z) = Ce^{-z\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0-E)}} \quad (2.40)$$

exponentiell abfallen.

An der Grenzfläche ($z = 0$) müssen die Wellenfunktionen aus den Gleichungen (2.39) und (2.40) die Stetigkeitsbedingungen für ψ und ψ' erfüllen. Hieraus ergibt sich ein Gleichungssystem aus zwei Gleichungen. Mit der zusätzlichen Forderung nach Normierung der Wellenfunktionen können die drei unbekanntenen Konstanten

A, B, C für jeden beliebigen reellen Wert von k bestimmt werden. Dies lässt den Schluss zu, dass die Bandstruktur im Inneren des Kristalls auch an der Oberfläche erhalten bleibt. Im Modell von Tamm werden nun zusätzlich auch komplexwertige Wellenzahlen $k = k' + i\kappa$ zugelassen. Für die Bloch-Welle aus Gleichung (2.39) ergibt sich dann

$$\begin{aligned}\psi(z) &= Ae^{i(k'+i\kappa)z} \cdot u_k(z) + Be^{-i(k'+i\kappa)z} \cdot u_{-k}(z) \\ &= Ae^{ik'z} \cdot e^{-\kappa z} \cdot u_k(z) + Be^{-ik'z} \cdot e^{\kappa z} \cdot u_k(z).\end{aligned}\tag{2.41}$$

Es lässt sich leicht einsehen, dass für ein komplexes k je nach Vorzeichen von κ und z entweder der erste oder zweite Summand exponentiell anwachsen wird. Die Wellenfunktionen widersprechen somit im Falle eines unendlich ausgedehnten Festkörpers der Forderung nach Normierbarkeit. Setzt man jedoch einen der Koeffizienten A oder B gleich Null und beachtet die Stetigkeitsbedingungen an der Grenzfläche, die eine Anpassung an eine exponentiell abfallende Funktion mit sich führen, so erhält man zusätzliche normierbare Wellenfunktionen mit reellen Energieeigenwerten, die zu beiden Seiten der Grenzfläche exponentiell abfallen. Diese Lösungen liegen innerhalb der Bandlücken des Volumenkristalls, wobei sich immer nur jeweils ein Elektronenzustand in einem verbotenen Bereich befindet. Die Elektronen in diesen Zuständen sind aufgrund des zu beiden Seiten exponentiellen Abklingens der Eigenfunktionen dicht an der Oberfläche lokalisiert, weshalb sie als Oberflächenzustände bezeichnet werden können. Um die Energien dieser Oberflächenzustände zu bestimmen, verwendete Tamm das Gittermodell von Kronig und Penney [23], das aus äquidistanten Potentialtöpfen gebildet wird. In diesem Modell kann aufgrund der geringen Überlappung der Bänder von einer schwachen Wechselwirkung ausgegangen werden. Die von Tamm vorhergesagten Zustände können deshalb in der Tight-Binding-Näherung [24] (zu Deutsch: *Enge-Bindungs-Näherung*) berechnet werden und beschreiben insbesondere Kristalle, in denen die Atome ausreichend weit voneinander entfernt sind.

In einer im Jahr 1939 veröffentlichten Arbeit zeigt William Shockley eine alternative Herangehensweise zur Erklärung der Entstehung und Berechnung von Oberflächenzuständen [25]. Er betrachtet ein Potential, das aus einem einatomigen Gitter bestehend aus 8 Atomen gebildet wird und berechnet das Energiespektrum in Abhängigkeit des interatomaren Abstandes a . Durch die Überlappung der Atomorbitale spalten die Zustände der Elektronen bei kleiner werdendem Atomabstand auf und bei genügend kleinem Atomabstand können zusätzliche Zustände inner-

halb der entstandenen Bandlücken auftreten. Dies sind die Shockley-Oberflächenzustände. Da diese Zustände nur bei kleinen Atomabständen und großer Überlappung der Orbitale entstehen, können sie adäquat mit Hilfe des Modells quasifreier Elektronen (Kapitel 2.5) berechnet werden. Zur Bestimmung der Dispersionsrelation werden die Energiezustände entsprechend dem NFE-Modell berechnet, wobei nun ebenso wie im Modell von Tamm ein komplexwertiger Wellenvektor angenommen wird. Verschwindet der Imaginärteil κ des Wellenvektors, ergeben sich die aus dem Volumenkristall bekannten Lösungen von $k = 0$ bis $k = \pm \frac{\pi}{a}$. Für $\kappa \neq 0$ können hingegen nur dann reelle Energieeigenwerte existieren, wenn $k' = \pm \frac{\pi}{a}$ gilt [20]. Die komplexen k -Werte treten somit nur an der Zonengrenze des Realparts auf. Die Forderungen der Stetigkeitsbedingungen führen zudem zu weiteren Einschränkungen des Imaginärteils κ , sodass aus dem bis dahin kontinuierlichen Spektrum komplexer Wellenzahlen genau eine Lösung pro Bandlücke gültig bleibt. Somit führt das Modell einer eindimensionalen semi-unendlichen Atomkette in der Näherung quasifreier Elektronen ebenfalls zu einem zusätzlichen Oberflächenzustand pro Band, der sich in der Bandlücke befindet.

Erweiterung auf drei Dimensionen

In einem letzten Schritt müssen die Ergebnisse aus dem eindimensionalen Fall ins Dreidimensionale übertragen werden. Wie im eindimensionalen Fall gezeigt, sind die Oberflächenzustände senkrecht zur Oberfläche (z -Richtung) stark lokalisiert. Parallel zur Oberfläche (xy -Ebene) verhalten sie sich hingegen aufgrund der Translationssymmetrie wie Blochwellen. Dies führt somit zu Oberflächenwellenfunktionen der Form

$$\psi_{OF}(\mathbf{k}_{\parallel}, \mathbf{r}_{\parallel}, z) = e^{i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \cdot u_{\mathbf{k}_{\parallel}}(\mathbf{r}_{\parallel}, z), \quad (2.42)$$

mit $\mathbf{k}_{\parallel} = (k_x, k_y)$ und $\mathbf{r}_{\parallel} = (x, y)$, wobei in $u_{\mathbf{k}_{\parallel}}(\mathbf{r}_{\parallel}, z)$ sowohl das Abklingen der Wellenfunktion ins Vakuum und in den Kristall als auch die Modulation durch das periodische Kristallgitter enthalten sind. Für eine hinreichend schwach modulierte Oberfläche kann der Einfluss des periodischen Gitters außer Acht gelassen werden, wodurch sich die Bewegung der Elektronen parallel zur Oberfläche durch das Modell des freien Elektronengases beschreiben lässt. Diese Näherung ist beispielsweise für die in dieser Arbeit untersuchten Edelmetalle gerechtfertigt. Für die Dispersionsrelation gilt in diesem Fall

$$E(\mathbf{k}_{\parallel}) = E_0 + \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}_{\parallel}|^2}{2m^*} = E_0 + \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m^*}, \quad (2.43)$$

wobei E_0 die Energie der Bandunterkante angibt. Mit m^* wird die sogenannte effektive Masse bezeichnet, die entsprechend

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2} \right)^{-1} \quad (2.44)$$

definiert ist. Mit ihr lässt sich das Verhalten der Elektronen im Kristall auf die Bewegung freier Teilchen zurückführen, wobei ihre Masse von der Bandstruktur des Kristalls abhängig ist. Für ein näherungsweise parabolisches Band kann die effektive Masse als konstant angenommen werden.

2.6.2 LDOS im 1D-, 2D- und quasi 2D-Fall

Zur expliziten Beschreibung der lokalen Zustandsdichte sei zunächst wieder von einem eindimensionalen Elektronensystem ausgegangen, das einem periodischen Potential $V(x)$ ausgesetzt ist. Es kann, wie gehabt, durch eine Blochfunktion $\psi_{n,k_x}(x) = \sum_G C_{n,G}^{k_x} e^{-iGx} e^{ik_x x} = u_{n,k_x}(x) \cdot e^{ik_x x}$ (Gleichung (2.28)) beschrieben werden. Die lokale Zustandsdichte ergibt sich folglich nach Gleichung (2.13) aus

$$\begin{aligned} \text{LDOS}(x, E) = \rho(x, E) &= \sum_{n,k_x} |u_{n,k_x}(x)|^2 \delta(E - E_{n,k_x}) \\ &= \sum_{n,k_x} \left| \sum_G C_{n,G}^{k_x} e^{-iGx} \right|^2 \delta(E - E_{n,k_x}) \\ &= \sum_{n,k_x} \left(\sum_{G_1, G_2} C_{G_1}^{k_x*} C_{G_2}^{k_x} e^{i(G_1 - G_2)x} \right) \delta(E - E_{n,k_x}), \end{aligned} \quad (2.45)$$

wobei E_{n,k_x} die Bandenergie für die Quantenzahlen n (Bandindex) und k_x ist. Entsprechend Gleichung (2.45) muss zunächst die kohärente Summe über alle reziproken Gittervektoren G gebildet werden, um anschließend dekohärent über die Quantenzahlen n und \mathbf{k} zu summieren. Kohärent heißt in diesem Fall, dass auch Mischterme verschiedener G 's bei der Summation entstehen, wie in Gleichung (2.45) durch die letzte Schreibweise deutlich wird.

Wird das Elektronensystem nun auf zwei Dimensionen erweitert, wobei das Potential weiterhin eindimensional bleibt, ist der Wellenvektor durch $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ gegeben und die Lösung der Schrödingergleichung lässt sich als Produkt zweier unabhängiger Lösungen durch

$$\psi(x, y) = \psi(x)\psi(y) \quad (2.46)$$

ausdrücken. $\psi(x)$ ist dabei durch die oben beschriebene Bloch-Welle gegeben und $\psi(y)$ beschreibt die Wellenfunktion eines freien Elektrons. Die Gesamtenergie ergibt sich dann zu

$$E_{n,\mathbf{k}} = E_x + E_y = E_{n,x}(k_x) + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m^*} \quad (2.47)$$

und die lokale Zustandsdichte ist gegeben durch

$$\text{LDOS}(x, y, E) = \sum_{n,\mathbf{k}} \left(\sum_{G_1, G_2} C_{G_1}^{k_x^*} C_{G_2}^{k_x} e^{i(G_1 - G_2)x} \right) \delta(E - E_{n,\mathbf{k}}). \quad (2.48)$$

Nun muss beachtet werden, dass im Experiment kein rein zweidimensionales System vorliegen wird, sondern die dritte Dimension durch die exponentiell abfallende Charakteristik der Wellenfunktion aus Gleichung (2.42) auf einen kleinen Bereich ober- und unterhalb der 2D-Ebene eingeschränkt ist. Wird das Koordinatensystem so gewählt, dass die Oberfläche gerade bei $z = 0$ liegt, lässt sich die Wellenfunktion durch

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(x, y, z) = e^{ik_y y} e^{ik_x x} u_{n,\mathbf{k}}(x, z) \quad (2.49)$$

beschreiben. Nach der Theorie von Tersoff und Hamann (Gleichung (2.10)) ergibt sich dann für die Vakuumseite ($z > 0$)

$$u_{n,\mathbf{k}}(x, z) = \sum_G C_{n,G}^{k_x} e^{-iGx} e^{-\xi(G, \mathbf{k}, E_{n,\mathbf{k}})|z|}, \quad (2.50)$$

wobei die Funktion des exponentiellen Abfalls durch den Koeffizienten

$$\xi(G, \mathbf{k}, E_{n,\mathbf{k}}) = \sqrt{\frac{2m_{\perp}}{\hbar^2} (V_0 - E_{n,\mathbf{k}}) + \frac{m_{\perp}}{m_{\parallel}} [(k_x - G)^2 + k_y^2]} \quad (2.51)$$

bestimmt ist. Hierbei ist $E_{n,\mathbf{k}}$ die Energie für den 2D-Elektronenzustand mit den Quantenzahlen n und \mathbf{k} . Gegenüber dem aus der Arbeit von Tersoff und Hamann bekannten Abklingterm werden hier die Terme der \mathbf{k} -Vektoren mit dem Verhältnis zwischen der effektiven Masse senkrecht m_{\perp} und parallel m_{\parallel} zur Oberfläche multipliziert. Diese Näherung berücksichtigt, dass parallel zur Oberfläche (in x - und y -Richtung) zwar eine parabolische Dispersionsrelation vorliegt, diese jedoch gegenüber der Parabel des freien Elektronengases schneller anwächst und somit einer kleineren effektiven Elektronenmasse m_{\parallel} zuzuordnen ist. Dies ist beispielsweise für die Oberflächenzustände von Cu(111) und Ag(111) der Fall, auf die später noch genauer eingegangen wird. Senkrecht zur Oberfläche (in z -Richtung)

wird das Abklingverhalten der Wellenfunktion in die Vakuumbarriere durch die effektive Masse m_{\perp} beschrieben.

Die Zustandsdichte ergibt sich nun aus der kohärenten Summation über alle reziproken Gittervektoren G und der anschließenden inkohärenten Summation über alle Bänder indiziert mit n und alle Paare von k_x und k_y zu

$$\begin{aligned} \text{LDOS}(x, y, E) &= \sum_{n, \mathbf{k}} \left| \sum_G C_G^{k_x} e^{-iGx} e^{-|z|\xi(G, \mathbf{k}, E_{n, \mathbf{k}})} \right|^2 \delta(E - E_{n, \mathbf{k}}) \\ &= \sum_{n, \mathbf{k}} \left(\sum_{G_1, G_2} C_{G_1}^{k_x*} C_{G_2}^{k_x} e^{i(G_1 - G_2)x} e^{-|z|(\xi(G_1, \mathbf{k}, E_{n, \mathbf{k}}) + \xi(G_2, \mathbf{k}, E_{n, \mathbf{k}}))} \right) \delta(E - E_{n, \mathbf{k}}). \end{aligned} \quad (2.52)$$

Dabei werden durch den Faktor $e^{-z \cdot \xi(G, \mathbf{k}, E_{n, \mathbf{k}})}$ hohe Werte von G unterdrückt, da diese zu einem schnellen exponentiellen Abfall führen. Der Koeffizient $\xi(G, \mathbf{k}, E_{n, \mathbf{k}})$ sorgt darüber hinaus für eine Gewichtung der einzelnen Beiträge zur Gesamt-LDOS. Dies wird in Kapitel 7.5.3 anhand theoretischer Berechnungen weitergehend diskutiert.

2.6.3 Einfluss einer limitierten Phasenkohärenz auf die lokale Zustandsdichte

Bis hierhin wurden in der Beschreibung der lokalen Zustandsdichte äußere Einflüsse außer Acht gelassen. Wechselwirkungen mit der Umgebung, wie beispielsweise Streuprozesse, führen jedoch zu einem Verlust der Kohärenz der Elektronenwellen. Dieses Phänomen wird als Dekohärenz bezeichnet und lässt sich in der Quantenmechanik durch eine Verschränkung der Zustände des gemessenen Systems und der Zustände der Umgebung beschreiben. Zur formalen Beschreibung zweier solcher verschränkter Systeme \mathcal{A} und \mathcal{B} wird, wie beispielsweise umfassend in [26] nachzulesen ist, das Konzept der reduzierten Dichtematrizen verwendet. Die grundlegende Idee ist, dass das zusammengesetzte System $\mathcal{A}\mathcal{B}$ in seiner Gesamtheit bekannt sein kann, der Beobachter jedoch nur Messungen am System \mathcal{A} , aber nicht am System \mathcal{B} machen kann. Das System lasse sich durch einen verschränkten Zustand der zwei Systeme \mathcal{A} und \mathcal{B} beschreiben und ist von der Form

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N |a_i\rangle |b_i\rangle, \quad (2.53)$$

wobei $|a_i\rangle$ und $|b_i\rangle$ beliebige normierte Zustände der Systeme \mathcal{A} beziehungsweise \mathcal{B} seien. Der Dichteoperator eines reinen Zustands ist nach Definition durch

$$\hat{\rho} \equiv |\psi\rangle\langle\psi| \quad (2.54)$$

gegeben und damit identisch mit der Projektion auf den Zustand $|\psi\rangle$. Wird nun die Spur von $\hat{\rho}$ in einer Orthonormalbasis des Hilbertraums \mathcal{H}_B berechnet, führt dies auf die sogenannte reduzierte Dichtematrix

$$\begin{aligned}\hat{\rho}_{\mathcal{A}} &\equiv \text{Tr}_B \hat{\rho}. \\ &= \frac{1}{N} \sum_{i,j=1}^N |a_i\rangle\langle a_j| \langle b_j|b_i\rangle.\end{aligned}\tag{2.55}$$

Für $N = 2$ erhält man also

$$\begin{aligned}\hat{\rho}_{\mathcal{A}} &= \frac{1}{2} (|a_1\rangle\langle a_1| \langle b_1|b_1\rangle + |a_1\rangle\langle a_2| \langle b_2|b_1\rangle + |a_2\rangle\langle a_1| \langle b_1|b_2\rangle \\ &\quad + |a_2\rangle\langle a_2| \langle b_2|b_2\rangle) \\ &= \frac{1}{2} (|a_1\rangle\langle a_1| + |a_1\rangle\langle a_2| \langle b_2|b_1\rangle + |a_2\rangle\langle a_1| \langle b_1|b_2\rangle + |a_2\rangle\langle a_2|).\end{aligned}\tag{2.56}$$

Die Berechnung von $\text{Tr}_{\mathcal{A}} \hat{\rho}_{\mathcal{A}}$ wiederum führt auf den Erwartungswert einer Observablen des Systems \mathcal{A} . Demnach bestimmt die Größe der Überlappung der gemischten Zustände aus System \mathcal{B} , wie stark die Zustände $|a_i\rangle$ des Systems \mathcal{A} miteinander interferieren. Im Grenzfall keiner Überlappung (also $\langle b_i|b_j\rangle = 0$ für $i \neq j$) liegt die reduzierte Dichtematrix in Diagonalform vor und alle zur Interferenz beitragenden Mischterme $|a_i\rangle\langle a_j|$ mit $i \neq j$ verschwinden. In diesem Fall liegt somit vollständige Dekohärenz vor.

Zur Beschreibung der begrenzten Phasenkohärenz der elektronischen Oberflächenzustände kann ebenfalls der Formalismus der reduzierten Dichtematrix verwendet werden [27]. Die Dekohärenz spielt dabei für die Zusammensetzung der ebenen Wellen in der Fouriertransformation aus Gleichung (2.50) eine Rolle. Entsprechend Gleichung (2.55) folgt für die reduzierte Dichtematrix

$$\hat{\rho}_k = \sum_{G_1, G_2} |k - G_1\rangle\langle k - G_2| \langle \Phi_{G_1} | \Phi_{G_2} \rangle.\tag{2.57}$$

Hierbei sind $|k - G\rangle$ die zu den einzelnen Fourierkomponenten der Elektronenwellen gehörenden Zustände. Wie für die reduzierte Dichtematrix diskutiert, wird der Einfluss der Umgebung durch $\langle \Phi_{G_1} | \Phi_{G_2} \rangle$ beschrieben. Durch Umbenennung dieses Koeffizienten in $f(G_1 - G_2) = \langle \Phi_{G_1} | \Phi_{G_2} \rangle$ erhält man ein direktes Maß der Kohärenz. Wenn $G_1 = G_2$ und damit $G_1 - G_2 = 0$ gilt, hat die Umgebung keinen Einfluss auf die Elektronenwellen genommen und es liegt ungestörte Kohärenz

vor. In diesem Fall gilt folgerichtig $f(0) = 1$. Für $G_1 \neq G_2$ entspricht $f(G_1 - G_2)$ hingegen nicht der Identität, die Umgebung verursacht somit eine Veränderung des elektronischen Zustands. Durch Projektion der reduzierten Dichtematrix in den Realraum und unter Hinzunahme der Energieverteilung jedes Zustands, kann die lokale Zustandsdichte entsprechend dem Modell von Tersoff und Hamann geschrieben werden als

$$\begin{aligned} \text{LDOS}_{\text{Umgebung}}(x, y, E) &= \\ &= \sum_{n, G_1, G_2, \mathbf{k}} C_{G_1}^{k_x*} C_{G_2}^{k_x} e^{i(G_1 - G_2)x} e^{-|z|(\xi(G_1, \mathbf{k}, E) + \xi(G_2, \mathbf{k}, E))} f(G_1 - G_2) \delta(E - E_{n, \mathbf{k}}). \end{aligned} \quad (2.58)$$

Die Doppelsumme über die reziproken Gittervektoren G kann in Diagonalelemente ($G_1 = G_2 = G$) und Nicht-Diagonalelemente ($G_1 \neq G_2$) aufgeteilt werden. Unter Verwendung von $f(G_1 - G_2)|_{G_1=G_2} = f(0) = 1$ ergibt sich die lokale Zustandsdichte dann zu

$$\begin{aligned} \text{LDOS}_{\text{Umgebung}}(x, y, E) &= \\ &= \sum_{n, \mathbf{k}} \left(\sum_{G_1=G_2} C_{G_1}^{k_x*} C_{G_2}^{k_x} e^{i(G_1 - G_2)x} e^{-|z|(\xi(G_1, \mathbf{k}, E) + \xi(G_2, \mathbf{k}, E))} f(G_1 - G_2) \right) \delta(E - E_{n, \mathbf{k}}) \\ &+ \sum_{n, \mathbf{k}} \left(\sum_{G_1 \neq G_2} C_{G_1}^{k_x*} C_{G_2}^{k_x} e^{i(G_1 - G_2)x} e^{-|z|(\xi(G_1, \mathbf{k}, E) + \xi(G_2, \mathbf{k}, E))} f(G_1 - G_2) \right) \delta(E - E_{n, \mathbf{k}}) \quad (2.59) \\ &= \sum_{n, \mathbf{k}} \left(\sum_{G_1=G_2} |C_G^{k_x}|^2 e^{-2|z|\xi(G, \mathbf{k}, E)} \right) \delta(E - E_{n, \mathbf{k}}) \\ &+ \sum_{n, \mathbf{k}} \left(\sum_{G_1 \neq G_2} C_{G_1}^{k_x*} C_{G_2}^{k_x} e^{i(G_1 - G_2)x} e^{-|z|(\xi(G_1, \mathbf{k}, E) + \xi(G_2, \mathbf{k}, E))} f(G_1 - G_2) \right) \delta(E - E_{n, \mathbf{k}}). \end{aligned}$$

Der inkohärente Anteil, der durch die Summe der Diagonalelemente repräsentiert ist, kann entsprechend

$$|u_{n, \mathbf{k}}(x, z)|_{\text{ink}}^2 = \sum_{G_1=G_2=G} |C_G^{k_x} e^{-|z|\xi(G, \mathbf{k}, E)}|^2 \quad (2.60)$$

substituiert werden. Die beobachtete Modulation der lokalen Zustandsdichte resultiert hauptsächlich aus den niedrigsten G -Werten, da einerseits die zu den höheren G 's gehörenden $C_G^{k_x}$'s sehr klein sind und andererseits die höheren räumlichen Frequenzen zusätzlich durch den exponentiellen Faktor stärker gedämpft werden. Im Wesentlichen trägt so nur $G = \pm \frac{\pi}{p}$ bei. Die Summe der Nicht-Diagonalelemente kann deshalb durch Einführung eines Mittelwerts $P_{\text{koh}}(\mathbf{k}) = \langle f_{G_1 \neq G_2} \rangle$ für die Koeffizienten $f(G_1 - G_2)$ genähert werden.

Dann folgt für die lokale Zustandsdichte

$$\begin{aligned}
& \text{LDOS}_{\text{Umgebung}}(x, y, E) = \\
& = \sum_{n,k} |u_{n,k}(x, z)|_{\text{ink}}^2 \delta(E - E_{n,k}) \\
& + \sum_{n,k} P_{\text{koh}}(\mathbf{k}) \left(\sum_{G_1 \neq G_2} C_{G_1}^{k_x*} C_{G_2}^{k_x} e^{i(G_1 - G_2)x} e^{-|z|(\xi(G_1, k, E) + \xi(G_2, k, E))} \right) \delta(E - E_{n,k}).
\end{aligned} \tag{2.61}$$

Die Summe über $G_1 \neq G_2$ im zweiten Term unterscheidet sich von $|u_{n,k_x}(x)|^2 = |\sum_G C_{n,G}^{k_x} e^{-iGx} e^{-\xi(G, k, E_{n,k})|z||^2$ ohne Wechselwirkung mit der Umgebung nur durch die fehlenden Diagonalelemente. Diese sind nach Definition gerade in $|u_{n,k}(x, z)|_{\text{ink}}^2$ enthalten, womit

$$\begin{aligned}
& \text{LDOS}_{\text{Umgebung}}(x, y, E) = \\
& = \sum_{n,k} \left(|u_{n,k}(x, z)|_{\text{ink}}^2 + P_{\text{koh}}(\mathbf{k}) \left(|u_{n,k}(x)|^2 - |u_{n,k}(x, z)|_{\text{ink}}^2 \right) \right) \delta(E - E_{n,k}) \\
& = \sum_{n,k} \left((1 - P_{\text{koh}}(\mathbf{k})) |u_{n,k}(x, z)|_{\text{ink}}^2 + P_{\text{koh}}(\mathbf{k}) |u_{n,k}(x)|^2 \right) \delta(E - E_{n,k})
\end{aligned} \tag{2.62}$$

folgt. P_{koh} kann dabei als Wahrscheinlichkeit für einen kohärenten Prozess verstanden werden und umfasst nach Bürgi et al. [28, 29] phänomenologisch die durch die Wechselwirkung mit der Umgebung entstehende Dekohärenz der elektronischen Zustände. Für eine gerade Stufenkante, die unendlich in y -Richtung ausgedehnt ist, ergibt sich dieser Faktor zu

$$P_{\text{koh}}(k) = e^{-\frac{2x}{L_{\text{eff},\Phi}}} = e^{-\frac{2xk_0}{k_x L_{\Phi}}}, \tag{2.63}$$

wobei $k_0 = \sqrt{2m^*(E - E_0)/\hbar^2}$ durch die Energiedifferenz zwischen der Gesamtenergie E und der Bandunterkantenenergie E_0 sowie die effektive Masse m^* bestimmt ist, x den Abstand zur Stufenkante angibt und L_{Φ} die charakteristische Phasenkohärenzlänge eines Elektrons im 2D-Zustand beschreibt. Der Faktor $L_{\text{eff},\Phi} = \frac{k_x L_{\Phi}}{k_0}$ berücksichtigt dabei den effektiven Weg, den reflektierte Elektronen abhängig von der Richtung ihres Wellenvektors relativ zur Stufenkante zurücklegen. Je kleiner der Winkel ist, der von Wellenvektor und Stufenkante eingeschlossen ist, desto größer ist der effektive Weg. Für $k_0 = k_y$ (also $k_x = 0$) läuft das Elektron parallel zur Stufenkante und der effektive Weg ist unendlich, womit sich für die effektive Phasenkohärenzlänge $L_{\text{eff},\Phi} = 0$ ergibt und die Wahrscheinlichkeit

für Kohärenz P_{koh} gegen null strebt. Für $k_0 = k_x$ steht der Wellenvektor senkrecht zur Stufenkante und die effektive Kohärenzlänge ist mit $L_{\text{eff},\Phi} = L_\Phi$ maximal, weshalb auch die Wahrscheinlichkeit für Kohärenz P_{koh} maximal wird. Für ein eindimensionales periodisches Potential $V(x)$ mit der Periodizität p ergibt sich der Faktor analog zu

$$\begin{aligned} P_{\text{koh}}(k) &= e^{-\frac{2pk_0}{k_x L_\Phi}} \\ &= e^{-\frac{2p \sqrt{1 + \left(\frac{k_x}{k_y}\right)^2}}{L_\Phi}}, \end{aligned} \tag{2.64}$$

mit $k_0 = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$. Je größer die Periodizität p , also der Abstand der Potentialmaxima ist, desto länger ist der Weg, auf dem die Elektronen mit der Umgebung wechselwirken können und desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit für Kohärenz. Wie auch für die eindimensionale Stufenkante ist die Wahrscheinlichkeit für Kohärenz darüber hinaus wesentlich von der Richtung des Wellenvektors abhängig. Beiträge mit großem k_y ergeben eine wesentlich kürzere effektive Phasenkohärenzlänge und werden daher deutlich stärker gedämpft. Sie tragen folglich deutlich weniger zur Modulation der lokalen Zustandsdichte bei, was durch den Faktor $P_{\text{koh}}(k)$ in die Berechnung der LDOS aus Gleichung (2.62) eingeht und dabei für eine Gewichtung der Summanden sorgt.

2.6.4 Streuung der Oberflächenwellen an Defekten

Treffen die Elektronen aus dem Oberflächenzustandsband an der Oberfläche auf Defekte, wie Stufenkanten, Adsorbate oder Ad-Inseln, so wirken diese wie Potentialbarrieren, an denen die Elektronenwellen teilweise reflektiert werden. In der zweidimensionalen Betrachtung des Problems sei von einer einzelnen Stufenkante ausgegangen, die in y -Richtung unendlich ausgedehnt ist. Die Reflektion führt dann zu einer Superposition der einfallenden Welle mit gegebenem Wellenvektor $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ mit einer reflektierten Welle mit Wellenvektor $\mathbf{k}' = (-k_x, k_y)$. Ist die Korrugation des periodischen Kristallgitters klein genug, kann zur Beschreibung der Oberflächenwellenfunktion $\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ (Gleichung (2.42)) eine verschwindende Modulation $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ angenommen werden. Die Oberfläche wird zudem nur mit einem festen Abstand zwischen Spitze und Probe untersucht, weshalb auch die z -Abhängigkeit vernachlässigt werden kann. Die einfallende Wellenfunktion lässt sich dann schreiben als

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(x, y) = A \cdot e^{i(k_x x + k_y y)}, \tag{2.65}$$

mit einem konstanten Vorfaktor A , der zur Normierung der Wellenfunktion dient. Für die reflektierte Welle gilt dann unter Einbeziehung eines Phasensprungs ϕ

$$\psi_{n,k'}(x,y) = R \cdot A \cdot e^{i((\phi-k_x)x+k_y y)}, \quad (2.66)$$

wobei R der Reflexionskoeffizient ist, der nachfolgend vereinfachend als 1 angenommen wird. Die resultierende lokale Zustandsdichte ergibt sich nun, indem über alle Paare von k_x und k_y summiert wird:

$$\text{LDOS} \propto \sum_{\mathbf{k}} |\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \psi_{n,\mathbf{k}'}(\mathbf{r})|^2 \delta(E - E_{n,\mathbf{k}}). \quad (2.67)$$

Diese Summe über alle k -Vektoren kann durch ein Kurvenintegral ersetzt werden, wobei über eine Kontur \mathcal{S} für eine gegebene Energie im k -Raum integriert wird:

$$\text{LDOS} \propto \int_{\mathcal{S}} |\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \psi_{n,\mathbf{k}'}(\mathbf{r})|^2 dk. \quad (2.68)$$

Unter der Annahme k_y kann über $E = E_n(k_x, k_y)$ als Funktion von k_x geschrieben werden, folgt entsprechend der allgemeinen Definition des Kurvenintegrals:

$$\int_{\gamma} f dk = \int_a^b f(\gamma(t)) \cdot \|\dot{\gamma}(t)\| dt \quad (2.69)$$

mit $dk = \|\dot{\gamma}(t)\|^2 dt = \sqrt{dk_x^2 + dk_y^2} = \sqrt{1 + \left(\frac{dk_y}{dk_x}\right)^2} dk_x$ die lokale Zustandsdichte zu

$$\text{LDOS} \propto \int_0^{k_0} \sqrt{1 + \left(\frac{dk_y}{dk_x}\right)^2} |\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \psi_{n,\mathbf{k}'}(\mathbf{r})|^2 dk_x, \quad (2.70)$$

wobei k_0 der Betrag des Gesamtwellenvektors ist. Im Grenzfall eines quasifreien Elektronengases ist $k_0 = \sqrt{2mE/\hbar^2}$ und es gilt $k_y = \sqrt{k_0^2 - k_x^2}$, woraus sich die Ableitung von k_y nach k_x zu $\frac{dk_y}{dk_x} = -\frac{k_x}{\sqrt{k_0^2 - k_x^2}}$ ergibt und somit für dk folgt:

$$\begin{aligned} dk &= \sqrt{1 + \left(\frac{dk_y}{dk_x}\right)^2} dk_x = \sqrt{1 + \frac{k_x^2}{k_0^2 - k_x^2}} dk_x \\ &= \sqrt{\frac{k_0^2}{k_0^2 - k_x^2}} dk_x = \frac{dk_x}{\sqrt{1 - \left(\frac{k_x}{k_0}\right)^2}} \end{aligned} \quad (2.71)$$

Vereinfachend lässt sich, wie in [30] für einen aus Ag(111)-Stufenkanten gebildeten Fabry-Pérot Resonator gezeigt wird, eine Phasenverschiebung von $\phi = \pi$ annehmen. Damit ergibt sich die LDOS nach Einsetzen der Wellenfunktionen aus den Gleichungen (2.65) und (2.66), wie auch in [28, 31] nachzulesen, zu

$$\text{LDOS} \propto \int_0^{k_0} \frac{|e^{i(k_x x + k_y y)} + e^{i((\pi - k_x)x + k_y y)}|^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{k_x}{k_0}\right)^2}} dk_x \quad (2.72)$$

$$\propto \int_0^{k_0} \frac{\sin^2(k_x)}{\sqrt{1 - \left(\frac{k_x}{k_0}\right)^2}} dk_x \propto (1 - J_0(2k_0 x)).$$

Hierbei ist die Lösung des Integrals nach Definition durch die Besselfunktion J_0 erster Gattung, nullter Ordnung gegeben. Der blaue Graph in **Abbildung 2.6** zeigt den Verlauf der LDOS in Abhängigkeit vom Abstand zur Barriere, der sich aus Gleichung (2.72) ergibt. Für große x fällt die Amplitude näherungsweise entsprechend $1/\sqrt{x}$ ab. Diese Abnahme ist dabei ausschließlich darin begründet, dass bei einer Energie E alle Wellenvektoren von 0 bis k_0 zur LDOS beitragen und sich die verschiedenen Wellenlängen überlagern. Dämpfende Effekte, wie Elektronen-Phononen und Elektronen-Elektronen Wechselwirkungen, sind hingegen bis hierhin außer Acht gelassen worden. Diese sorgen zusätzlich für ein Abklingen der Amplitude, was, wie auch in Gleichung (2.63), über eine exponentiell abfallende Funktion mit charakteristischer Phasenrelaxationslänge L_Φ beschrieben werden kann [28, 29]:

$$\text{LDOS} \propto \left(1 - e^{-\frac{2x}{L_\Phi} J_0(2k_0 x)}\right). \quad (2.73)$$

Der veränderte örtliche Verlauf der sich ergebenden LDOS ist in **Abbildung 2.6** für eine Phasenrelaxationslänge von $L_\Phi = 10$ nm in grün gezeigt.

Die Periodizität der lokalen Zustandsdichte ist nach Gleichung (2.73) gegenüber der Periodizität der Wellenfunktion verdoppelt. Über den Zusammenhang $k = 2\pi/\lambda$ zwischen Wellenzahl und Wellenlänge, lässt sich somit aus dem Abstand d zwischen zwei Maxima in der LDOS der Betrag des Wellenvektors über

$$k = 2\pi/2d = \pi/d \quad (2.74)$$

bestimmen.

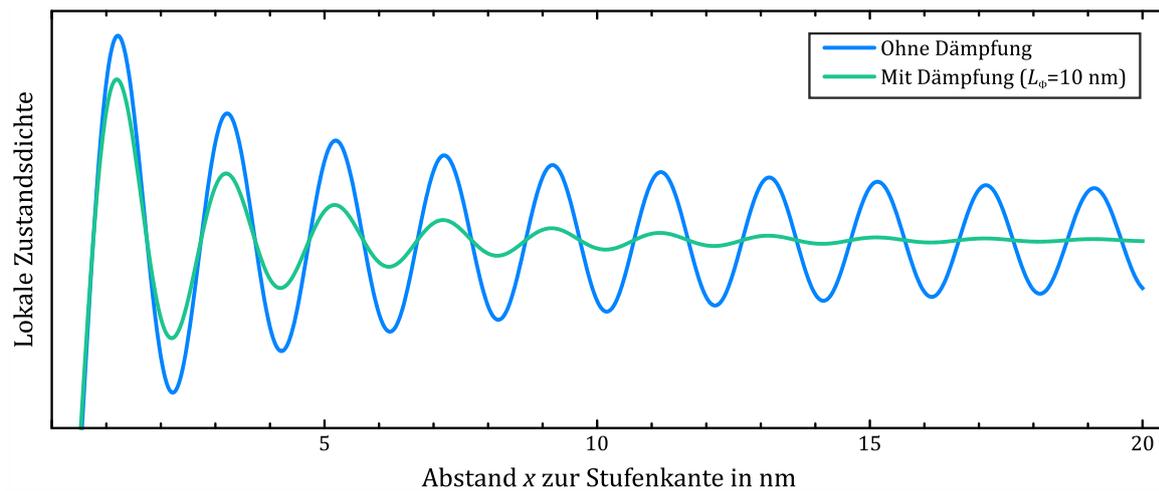


Abbildung 2.6: Darstellung der lokalen Zustandsdichte als Funktion des Abstands senkrecht zur Stufenkante. Ohne dämpfende Effekte ergibt sich die Besselfunktion erster Gattung, nullter Ordnung, deren Amplitude mit wachsendem Abstand abfällt. Unter Berücksichtigung dämpfender Effekte nimmt die Amplitude durch einen exponentiell abklingenden Anteil wesentlich schneller ab. Erstellt mit Hilfe von Wolfram Mathematica [32].

3 Experimenteller Aufbau

3.1 Ultrahochvakuumkammer

Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen sind an der in **Abbildung 3.1** gezeigten Messapparatur entstanden. Diese setzt sich zusammen aus drei mit Ventilen voneinander getrennten Ultrahochvakuumkammern (UHV-Kammern). Entsprechend ihrer Funktion werden sie als Präparationskammer, Analysatorkammer und STM-Kammer bezeichnet. Allen drei ist gemein, dass das Ultrahochvakuum ($< 10^{-9}$ mbar) über Ionengetter- und Titansublimationspumpen erzeugt und aufrechterhalten wird. Diese Vakuumpumpen bieten den Vorteil, keine mechanischen Schwingungen zu verursachen, was für die auf Erschütterungen sehr empfindliche Messmethode der Rastertunnelmikroskopie unabdingbar ist. Über Ionisationsmanometer kann jederzeit der Druck in den Kammern gemessen werden. Um Proben zwischen den Kammern zu transferieren, werden sie über einen magnetisch gekoppelten Transferstab, zwei Manipulatoren und drei Greifzangen von außerhalb der Kammern bewegt.

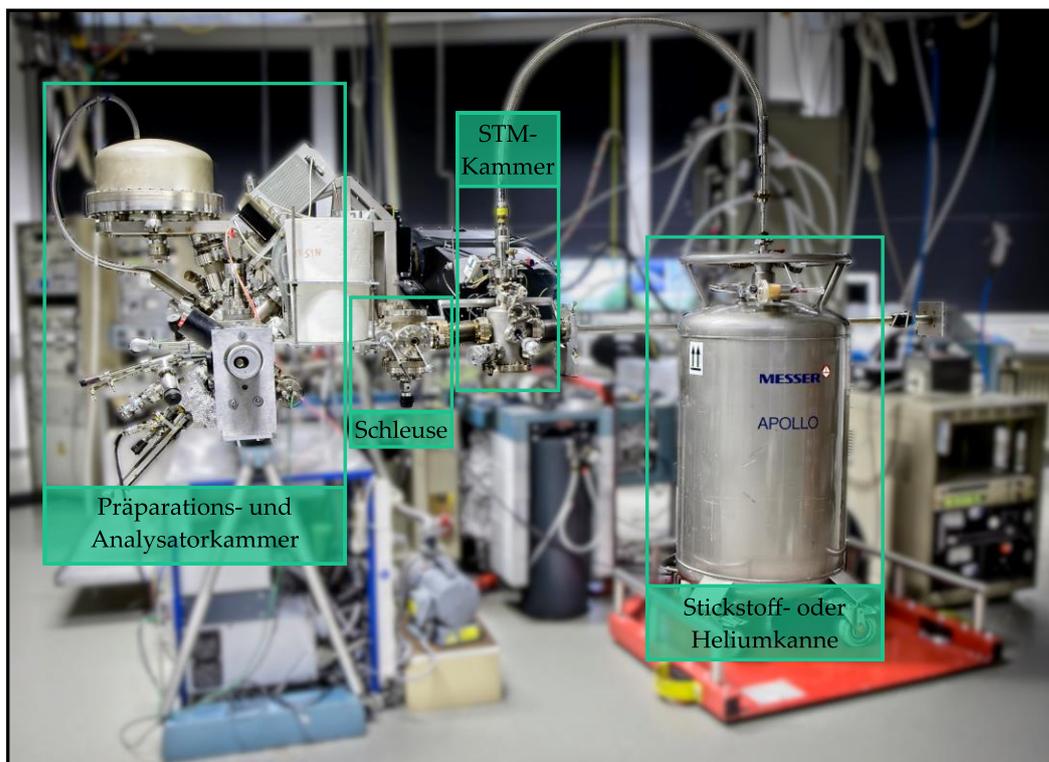


Abbildung 3.1: Fotografie der Ultrahochvakuumanlage. Von links nach rechts sind die Präparations- und Analysatorkammer, die Schleuse, die STM-Kammer mit Durchflusskryostat und das über einen Heber angeschlossene Dewar-Gefäß mit Stickstoff oder Helium geschärft dargestellt. Die pneumatischen Federbeine, elektronischen Racks und Messrechner, sowie Verkabelungen und Schlauchsysteme sind verschwommen dargestellt.

3.1.1 Schleuse

Um Proben, STM-Spitzen, transportable Molekülöfen und andere Utensilien in die UHV-Anlage einzubringen, wird eine Schleuse verwendet. Sie kann separat über eine Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter Scrollpumpe gepumpt werden. Nach Erreichen eines ausreichend niedrigen Drucks kann ein Ventil zur STM-Kammer geöffnet und das zu schleusende Objekt transferiert werden. Ebenso wird verfahren, wenn ein Objekt aus der UHV-Anlage ausgeschleust werden soll. Es können in einem Probenparkhaus bis zu sieben Objekte zwischengelagert werden. Des Weiteren befindet sich in der Schleuse ein von der restlichen Anlage elektrisch isoliertes Filament. Dieses kann zum Elektronenstoßheizen von Spitzen verwendet werden, indem die durch Glühemission austretenden Elektronen über eine Hochspannung auf die geerdete Spitze beschleunigt werden (siehe Abschnitt 3.3.2).

3.1.2 Präparationskammer

Die Präparationskammer bietet eine Vielzahl an Möglichkeiten der Probenpräparation. Hierzu ist sie ausgestattet mit einer Ionenkanone, einem Gaseinlass-System (u.a. Argon und Sauerstoff) sowie zwei Mehrfachverdampfern. Mit diesen kann, wie für diese Arbeit geschehen, unter anderem NaCl und C₆₀ auf die Probe aufgedampft werden. Die Charakterisierung und Bestimmung der Aufdampfraten geschieht durch ein Quadrupol-Massenspektrometer.

Um die Probe für die Präparationsschritte richtig zu positionieren, kann sie auf einem Eigenbau-Präzisionsmanipulator in Längsrichtung verschoben und um die Längsachse des Manipulators gedreht werden. Der Manipulator bietet zudem die Möglichkeit die Probe über die Wärmestrahlung eines Filaments zu heizen. Des Weiteren lassen sich Halbleiterproben über Direktstrom heizen und transportable Molekülöfen, mit dem in **Abbildung 3.2** gezeigten Aufbau, betreiben und über das Massenspektrometer charakterisieren. Die Moleküle befinden sich dabei in einem Quarztiegel, der von einem Filament umwickelt ist. Dieses Filament verbindet elektrisch den ansonsten isolierten Stegkontakt mit der Omicron-Probenplatte. Die Bürste am Manipulator kontaktiert den Steg und ist wiederum zum Rest des Aufbaus elektrisch isoliert. Durch Anlegen einer Spannung zwischen Bürstenkontakt und Manipulatorkopf kann so ein Strom durch das Ofenfilament beziehungsweise die Halbleiterprobe fließen. Um zu vermeiden, dass sich die beim Aufheizen freiwerdenden Adsorbate vermehrt auf der Probe absetzen, besteht die Möglichkeit, einen am Manipulator befindlichen Kühkopf im Sinne einer Kältefalle mit flüssigem Stickstoff gegenzukühlen. Zur Temperaturkontrolle befinden sich sowohl am Manipulatorkopf, in der Nähe der Probe, als auch am Kühkopf Thermolemente.

Neben der genannten Ionengetterpumpe verfügt die Präparationskammer weiterhin über eine Öldiffusionspumpe kombiniert mit einer Kühlfalle. Diese kommt zum Einsatz, wenn Argon als Sputtergas in die Kammer eingelassen wird, da dieses nicht durch Ionengetterpumpen gepumpt werden kann.

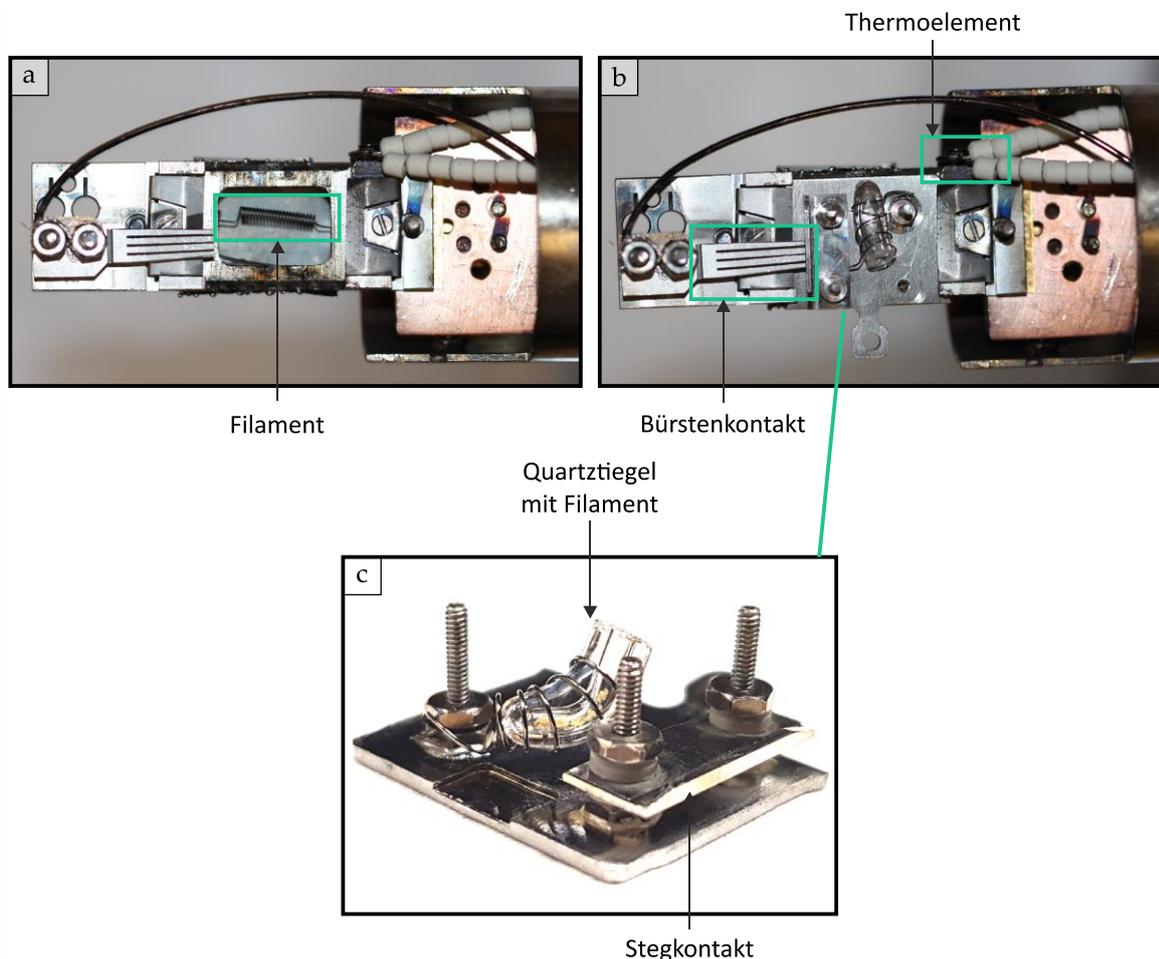


Abbildung 3.2: Die zwei Fotografien oben (a-b) zeigen den Eigenbaumanipulator, wobei im rechten Bild ein transportabler Molekülofen in den Probeneinschub eingesetzt ist. Die Fotografie unten (c) zeigt diesen in Detailansicht.

3.1.3 Analysatorkammer

Die Analysatorkammer verdankt ihren Namen „ESCA“ (aus dem Englischen: *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) der Einheit für Photoelektronenspektroskopie, die sowohl die Möglichkeit der Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) als auch der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) bietet. Für diese Arbeit wurde die Messeinheit jedoch nicht verwendet. Des Weiteren verfügt die Kammer über eine LEED-Apparatur. Hier wird die Beugung niederenergetischer Elektronen (aus dem Englischen: *Low-Energy Electron Diffraction*) genutzt, um Aussagen über die Anordnung der Atome an der Oberfläche zu treffen. Dies ist nützlich, um die Qualität der Probenpräparation zu beurteilen. Der Manipulator in der

Analysatorkammer unterscheidet sich insoweit von dem in der Präparationskammer, als dass das Filament elektrisch isoliert gegenüber dem Manipulatorkopf und damit der Probe aufgebaut ist. Dies bietet die zusätzliche Möglichkeit des Elektronenstoßheizens. Hierbei werden die aus dem Filament aufgrund von Glühemission austretenden Elektronen mittels Hochspannung auf die Probe beschleunigt. So können Probertemperaturen von über 1000 °C erreicht werden.

3.1.4 STM-Kammer

In der STM-Kammer besteht die Möglichkeit, bis zu zehn Utensilien, wie Proben, Spitzen und transportable Molekülöfen, in einem Probenkarussell zu lagern. Das Herzstück dieser Kammer ist das Rastertunnelmikroskop, das in Kapitel 3.2 näher beschrieben wird. Des Weiteren kann über ein Feinventil Kohlenmonoxid in die Kammer eingelassen werden. Dieses kann zur Modifikation der STM-Spitze genutzt werden. Um auszunutzen, dass bei Temperaturen von 8 K die Beweglichkeit von Adsorbaten auf der Oberfläche nur noch minimal ist, bietet die STM-Kammer zudem die Möglichkeit, mit Hilfe einer auf die in Abschnitt 3.1.2 beschriebenen transportablen Molekülöfen angepassten Heizstation Moleküle direkt auf die kalte Probenoberfläche aufzubringen. Dies bringt den großen Vorteil mit sich, dass die Moleküle nach Auftreffen auf der Oberfläche durch ihre geringe kinetische Energie wie ‚festgefroren‘ an der Stelle bleiben, an der sie gelandet sind. Dadurch wird die Bildung von Molekülclustern und -inseln vermieden.

Um externe Vibrationen wie Gebäudeschwingungen zu dämpfen, lagert die gesamte STM-Kammer auf pneumatischen Dämpfungsfüßen.

3.2 Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neues Tieftemperatur-STM aufgebaut, optimiert und in Betrieb genommen. Detaillierte technische CAD-Zeichnungen (aus dem Englischen: *computer-aided design*) sind **Abbildung 10.1** und **Abbildung 10.2** im Anhang der Arbeit zu entnehmen. Der Mechanismus des Grobantriebs basiert im Wesentlichen auf der Idee von Pan et al. [33, 34]. Hauptcharakteristikum ist das durch sechs Scher-Piezostacks angetriebene Prisma, wobei in der Ausführung von Pan et al. die Probe an das Prisma montiert ist und der Scanner inklusive Messspitze ortsfest bleibt. Im hier vorgestellten STM wird hingegen die Spitze bewegt und so der Abstand zur Probe variiert. Der Pan-Antrieb zeichnet sich dabei unter anderem durch eine reproduzierbare Schrittweite bei der Bewegung der Spitze

aus. Ein Hauptanliegen bei der Konzipierung des STM war, eine möglichst zerstörungsfreie Demontage sicherzustellen, um mögliche Reparaturen zu vereinfachen. Des Weiteren sind die Probeneinschübe wie auch beim Vorgänger-Rastertunnelmikroskop auf die Maße der kommerziellen Omicron-Probenträger angepasst, um eine Kompatibilität mit dem bisherigen Probentransfer und den Stationen der Probenpräparation zu gewährleisten.

3.2.1 Basis

Das Herzstück des Rastertunnelmikroskops ist der sogenannte Scanner (**Abbildung 3.3**), der für die Bewegung der Spitze im Messbetrieb zuständig ist. Es handelt sich hierbei um einen fünffach segmentierten Röhrenpiezo, wobei jedes Segment einzeln kontaktiert wird. Die innenliegende Elektrode dient zur vertikalen und die vier äußeren Segmente zur horizontalen Auslenkung des Röhrenpiezos. An diesem ist der Spitzenhalter befestigt, der aufgrund seiner Form auch als *Schuh* bezeichnet wird. In diesen wird der Spitzenträger mit Tunnelspitze eingesetzt. Der Aufbau ermöglicht durch Anlegen verschiedener Spannungen an die fünf Piezosegmente eine unabhängige Bewegung der Spitze in allen drei Raumrichtungen und damit im Messbetrieb eine Abrasterung der Probe. Zur Befestigung ist der Scanner in ein für den Pan-Aufbau charakteristisches Prisma geklemmt.

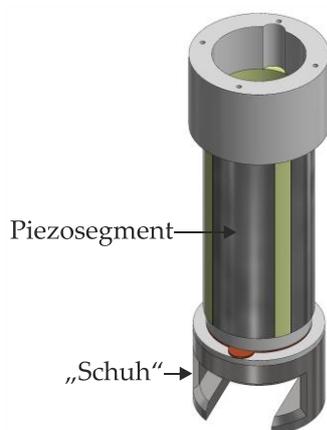


Abbildung 3.3: CAD-Zeichnung des Scanners, der sich aus einem fünffach segmentierten Röhrenpiezo (4 Segmente außen und ein Segment innen) und einem Spitzenhalter („Schuh“) zusammensetzt.

Der Antrieb zur Grobannäherung der Spitze an die Probe erfolgt durch sechs „Piezostacks“, die in einem Titanzylinder befestigt sind (**Abbildung 3.4a, b**). In diesem sitzt wiederum das Prisma, das durch ein Federblech aus Kupfer- Beryllium an seiner Position gehalten wird. Bei den Piezostacks handelt es sich um jeweils drei Piezoelemente, die, von Elektroden getrennt, zusammengefügt sind. Sowohl die Polarisierungsrichtung der Piezoelemente als auch die Polung der Elektroden ist hierbei alternierend angeordnet (**Abbildung 3.4d, e**). Dieser Aufbau erhöht den maximalen Hub. Die Piezostacks setzen jeweils paarweise an den drei Seiten des

Prismas an. Durch Anlegen einer Spannung werden sie geschert, womit sich die Scaneinheit, wie in **Abbildung 3.4c** skizziert, nach oben und unten bewegen lässt.

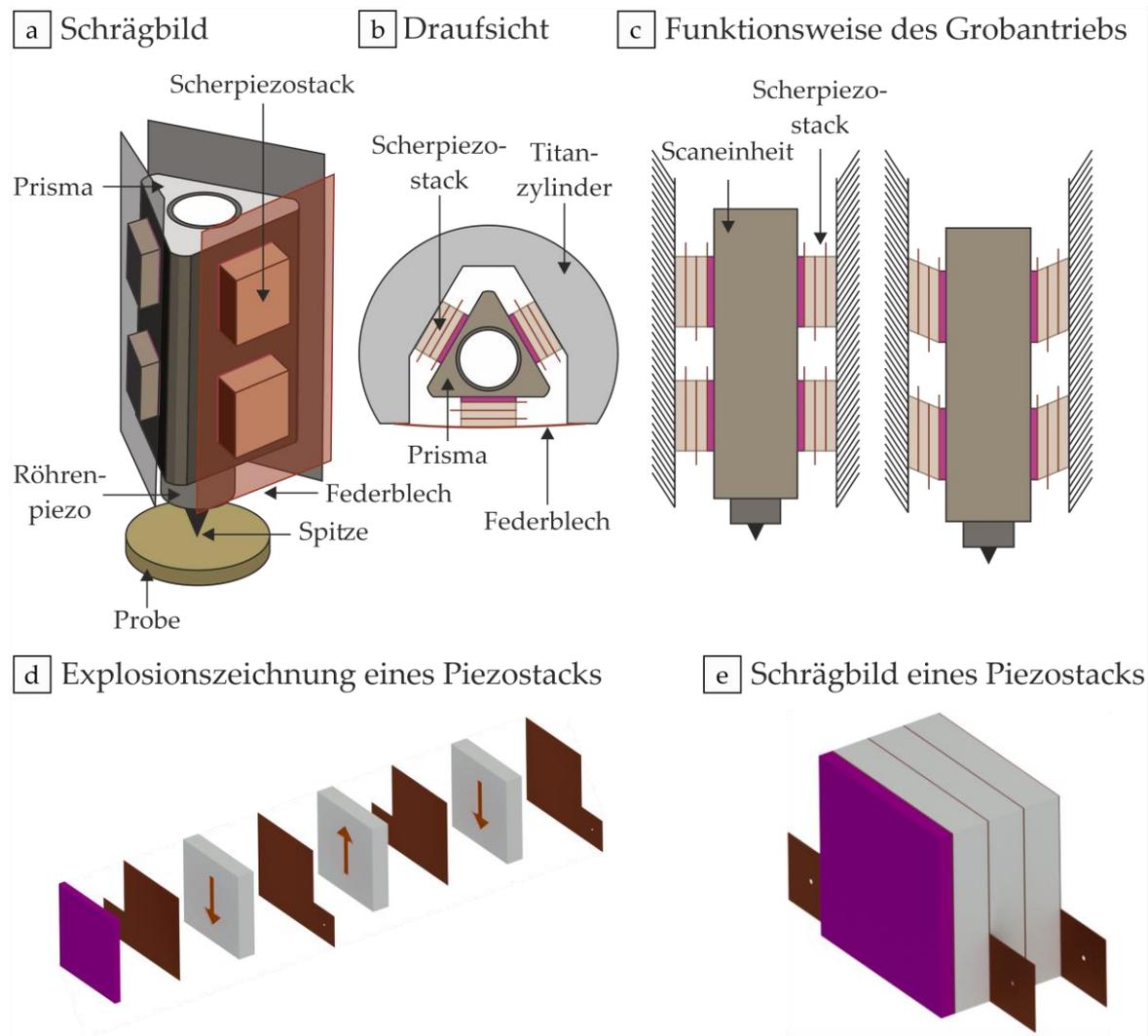


Abbildung 3.4: Darstellung des Prisma in **a)** Schrägbildansicht und **b)** Draufsicht. Insgesamt 6 Piezostacks werden für den Grobantrieb verwendet, wobei diese nach **c)** durch Scherung das Prisma bewegen können. **d)** und **e)** zeigen exemplarisch einen solchen Piezostack als Explosionszeichnung und als Schrägbild. Die einzelnen Piezoelemente sind in ihrer Polarisierung alternierend angeordnet.

Im Titanzylinder, der auch als Basis bezeichnet wird, sind drei Probeneinschübe eingelassen, wodurch die jeweils verwendete Probe je nach Aufbau in unterschiedlicher Höhe ins STM eingesetzt werden kann. Zur mechanischen Stabilisierung kann eine mit dem Wobblestick zu bedienende Andrückvorrichtung so gedreht werden, dass der Probenträger an die obere Kante des Einschubs gepresst wird. Auf der Rückseite der Basis befindet sich eine Diode zur Temperaturmessung. **Abbildung 3.5a, b** zeigt zwei Fotografien von Basis und Prisma.

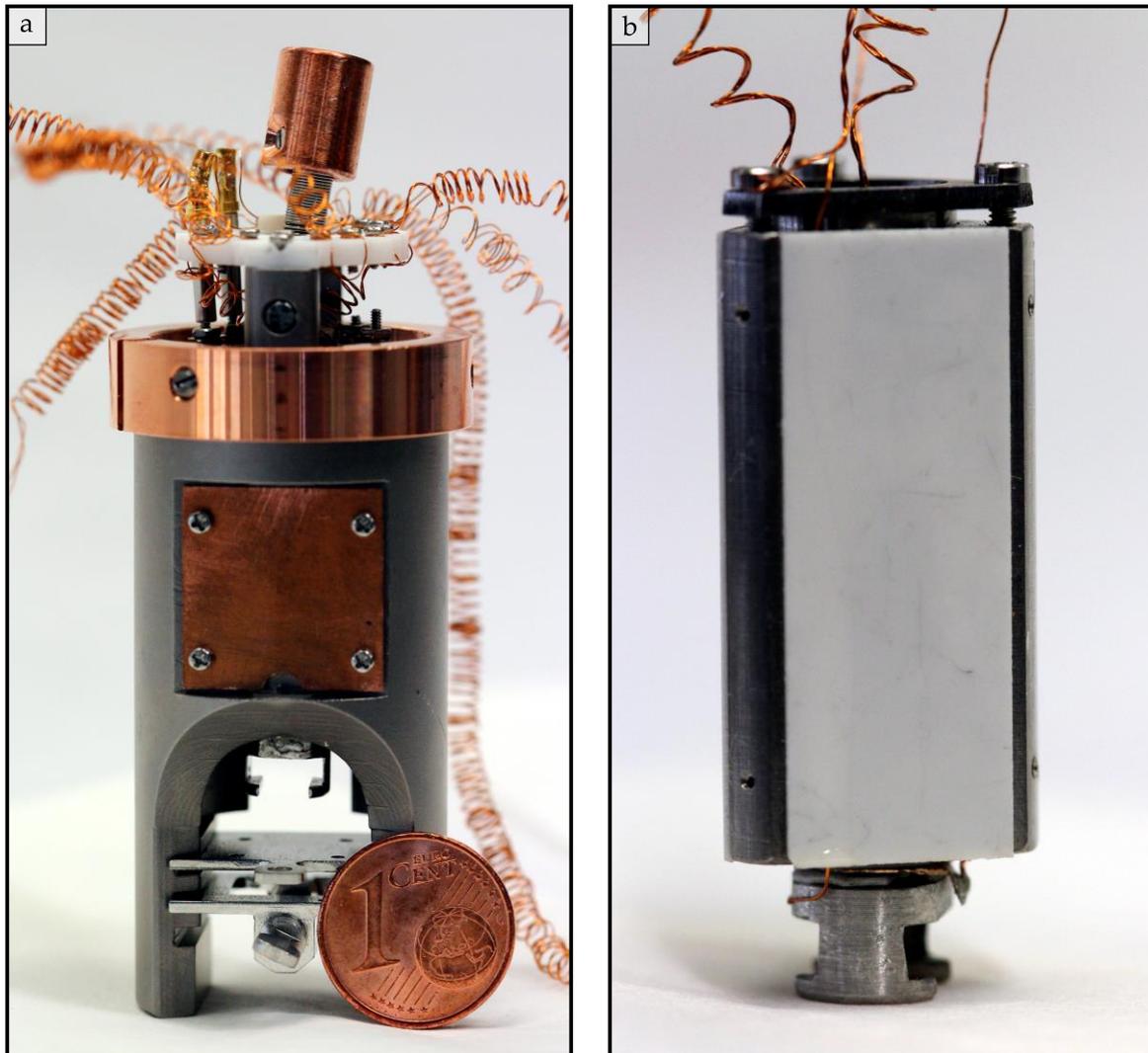


Abbildung 3.5: Fotografie der Basis (a) und des darin geklemmten Prismas (b). Die 1-Cent-Münze dient hier als Maßstab. Die miteinander verdrehten und spiralisierten Kupferdrähte sind in diesem Bild bereits am Prisma kontaktiert und an der Zugentlastung befestigt.

3.2.2 Spitzenhalter und -träger

Die Konstruktion dieses STM erlaubt einen Spitzenwechsel ohne Ausbau des Mikroskops. Der Spitzenträger (**Abbildung 3.6a**) verfügt hierzu über einen Griff, der dem der Omicron-Probenhalter gleicht, und somit zum Greifer des verwendeten Wobblesticks kompatibel ist. Der Wolframdraht wird durch ein hierfür vorgebohrtes Loch in den Spitzenträger eingeschoben und auf der Rückseite über Widerstandspunktschweißen befestigt. Der Spitzeneinschub im Mikroskop wird durch den oben beschriebenen *Schuh* realisiert, der am Scanner befestigt ist (siehe **Abbildung 3.3**). Wird der Spitzenträger in den *Schuh* eingeschoben, werden die vier Kupfer-Beryllium-Federn auf der Oberseite des Trägers eingedrückt und sorgen so für einen sicheren Halt, ohne zu stramm zu sitzen. Dadurch kann der ausgeübte

mechanische Druck und damit die Kraft, die auf den Scanner wirkt, möglichst gering gehalten werden.

Für den Transfer innerhalb der Vakuumkammer wird eine Spitzentransporthalterung verwendet (**Abbildung 3.6b**). Diese besteht wiederum aus einem *Schuh*, der gegenüber der Anbringung im Mikroskop um 180° gedreht auf einem Omicron-Probenträger montiert ist. Der Spitzenträger wird in diesen *Schuh* ebenfalls um 180° gedreht (mit der Tunnelspitze nach oben gerichtet) eingesetzt, wobei die vier Kupfer-Beryllium-Federn auch hier für einen festen Sitz sorgen. Ein Abstandshalter dient dazu, den Spitzenträger mit dem Wobblestick greifen zu können.

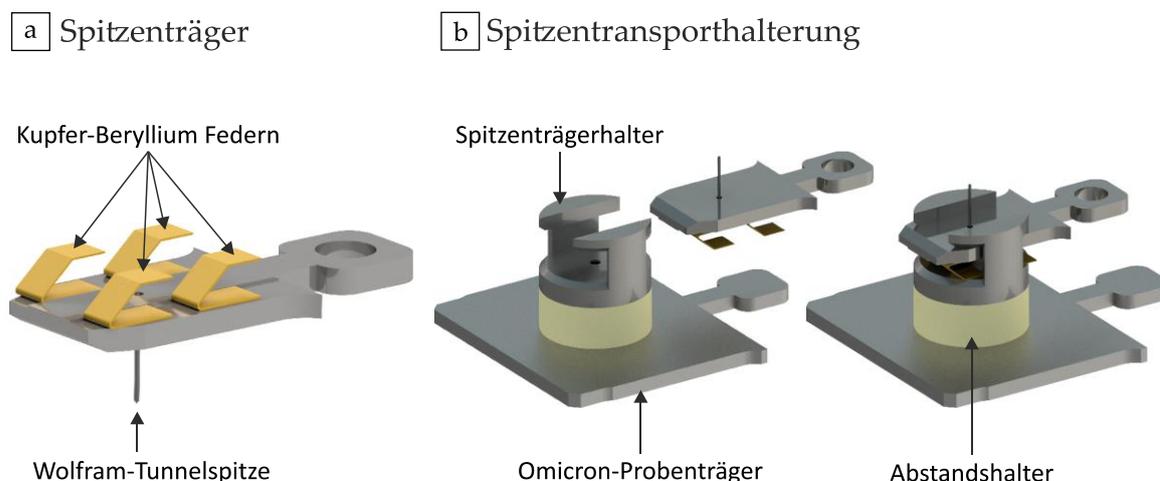


Abbildung 3.6: Technische CAD-Zeichnungen **a)** des Spitzenträgers und **b)** der Spitzentransporthalterung.

3.2.3 Verkabelung und Dämpfung

Der Boden der Basis besteht aus Kupfer und ist Teil der verwendeten Wirbelstrombremse. Den zweiten Teil bilden sechs Magnete unterhalb der Basis, deren Abstand zur Basis über eine Feststellschraube einstellbar ist. In Kombination mit der einzelnen Feder, an der die gesamte Basis hängt, stellt dies eine geeignete Schwingungsdämpfung dar. Der genaue Aufbau ist **Abbildung 10.1** im Anhang zu entnehmen. Die Feder hat Kontakt zum Kühlfinger des Kryostaten und sorgt dadurch auch während des STM-Betriebs für eine Kühlung. Ebendies tun auch die an der Übergabe befestigten Kupferdrähte, die die elektrischen Signale (z.B. Tunnelspannung, Tunnelstrom, Piezospaltungen, Temperaturmessung, ...) zum STM hin und vom STM weg transportieren. Sie sind jeweils paarweise miteinander verdreht (Twisted-Pair-Kabel) und spiralisiert (**Abbildung 3.5**), womit die Störanfälligkeit

der Kabel reduziert wird. Um zu vermeiden, dass die Drähte zu sehr unter mechanischer Spannung stehen und um die Einkopplung mechanischer Störungen zu minimieren, sind sie auf etwa halber Länge an einer Zugentlastung befestigt.

An der Übergabe wechselt das Material der Drähte von Kupfer zu Manganin, wobei sich Manganin-Drähte durch eine schlechte Temperaturleitfähigkeit auszeichnen. Dies ist von Vorteil, da sich diese Drähte im Gegensatz zu den Kupferdrähten nicht im gekühlten Bereich des STM befinden, sondern die elektronische ex-situ Verbindung in Umgebungstemperatur bilden.

3.2.4 Temperaturschildsystem

Wie im nachfolgenden Kapitel genauer beschrieben, wird das STM mit Hilfe eines Durchflussskryostaten auf eine Temperatur von bis zu 8 K gekühlt. Um das STM vor Erwärmung durch thermische Strahlung zu schützen, umgibt es ein Temperaturschildsystem. Für einen genauen Überblick sei auch hier auf **Abbildung 10.1** im Anhang verwiesen. Ein Kühlring, der im Inneren des innersten Schilds befestigt ist, dient als thermischer Kontakt zum Kühlfinger des Kryostaten. Die Basis kann zum Herunterkühlen mit der Feststellschraube an diesen angedrückt werden, wodurch sich die Temperatur der Basis an die Temperatur des Kühlfingers angleicht. In dieser Position ist die Basis zudem fixiert und Spitze und Probe können gewechselt werden. Der innerste Schild besitzt hierzu vorne eine Öffnung. Um im Betrieb auch diese Öffnung schließen zu können, befindet sich um den inneren festen Schild ein weiterer beweglicher Schild. Dieser wiederum ist umgeben von einem festen äußeren Schild, der auch die Feststellschraube umgibt, an dieser Stelle jedoch eine Öffnung hat. So lässt sich die Schraube betätigen, während die Temperaturabschirmung von Spitze und Probe durch die inneren Schilde gewährleistet bleibt. Um letztlich auch diese Öffnung schließen zu können, kann ein äußerer beweglicher Schild genutzt werden.

Der Wechsel von zwei Proben gestaltet sich also wie folgt:

1. Der äußere bewegliche Schild wird geöffnet, die Basis mit Hilfe der Feststellschraube an den Kühlring angedrückt, der innere Schild geöffnet, die Probe entnommen und auf einen Probenparkplatz transferiert.
2. Die neue Probe wird in das STM transferiert, die Feststellschraube gelöst und die Spitze mit Hilfe der Scher-Piezostacks an die Probe grob angenähert. Für eine bessere Sicht auf die Spitze wird hierzu eine Webcam verwendet.

3. Die Basis wird erneut angeschraubt, beide beweglichen Schilde geschlossen und gewartet, bis sich die Proben-temperatur der Kryostat-Temperatur angeglichen hat.
4. Der äußere Schild wird geöffnet, die Schraube gelöst, der äußere Schild wieder geschlossen und der automatisierte Annäherungsvorgang der Spitze an die Probe kann begonnen werden.

Die Basis weist aufgrund ihrer Masse eine hohe thermische Trägheit auf. Dies führt dazu, dass der Kühlvorgang viel Zeit in Anspruch nimmt. Der Vorteil, der sich aus dieser Eigenschaft jedoch ergibt, ist, dass die Proben-temperatur extrem unempfindlich auf Temperaturschwankungen des Kryostaten reagiert. Dies ermöglicht thermisch stabile Messbedingungen.

3.2.5 Kühlsystem

Zur Kühlung des STM wird ein sogenannter Durchflusskryostat vom Typ *LT-3B* der Firma *Advanced Research Systems* verwendet. Seine Funktionsweise ist in **Abbildung 3.7** schematisch dargestellt. Die kryogene Flüssigkeit (Helium oder Stickstoff) wird in einem Dewar mit einer Größe von 100 – 250 l geliefert. Über eine Transferleitung wird dieses mit dem Kryostaten verbunden, an dessen Kühlfinger die STM-Einheit hängt. Über eine Gasflasche kann extern Druck auf das Dewar gegeben werden, sodass ein Überdruck von 0,4 mbar während des Herunterkühlens und von 0,15 mbar während des Messbetriebs aufrechterhalten wird. Hierdurch wird erreicht, dass die kryogene Flüssigkeit durch die Transferleitung zum Reservoir des Kryostaten befördert wird. Innerhalb der Transferleitung verlaufen zwei voneinander getrennte Kreisläufe. Um den äußeren Wärmeeintrag möglichst gering zu halten, umgibt beide als Superisolation ein evakuiertes Hilfsrohr. Die innerste Kapillare befördert die zur eigentlichen Kühlung verwendete kryogene Flüssigkeit zum Reservoir. Hier entzieht diese der STM-Einheit durch Verdampfen Wärme. Anschließend verlässt das nun gasförmige Kältemittel den Kryostaten in die Rückführungsleitung. Um die innere Kapillare zu kühlen, wird sie in der Transferleitung von einer weiteren Kapillaren umgeben, die ebenfalls Kältemittel vom Dewar zum Kryostaten befördert. Sie umgibt die innere Kapillare vollständig bis zum Kryostaten und läuft als einzelne Kapillare wieder zurück, um dort gasförmig die Transferleitung zu verlassen und über eine Rückführungsleitung weitertransportiert zu werden. Um den Fluss durch beide Kapillare regulieren zu können, werden die beiden Rückführungsleitungen durch Regelventile geleitet, bevor

das Gas über die Rückführung abtransportiert wird. Ein sogenanntes „Flow-Meter“ kann zur Kontrolle des Gasflusses genutzt werden.

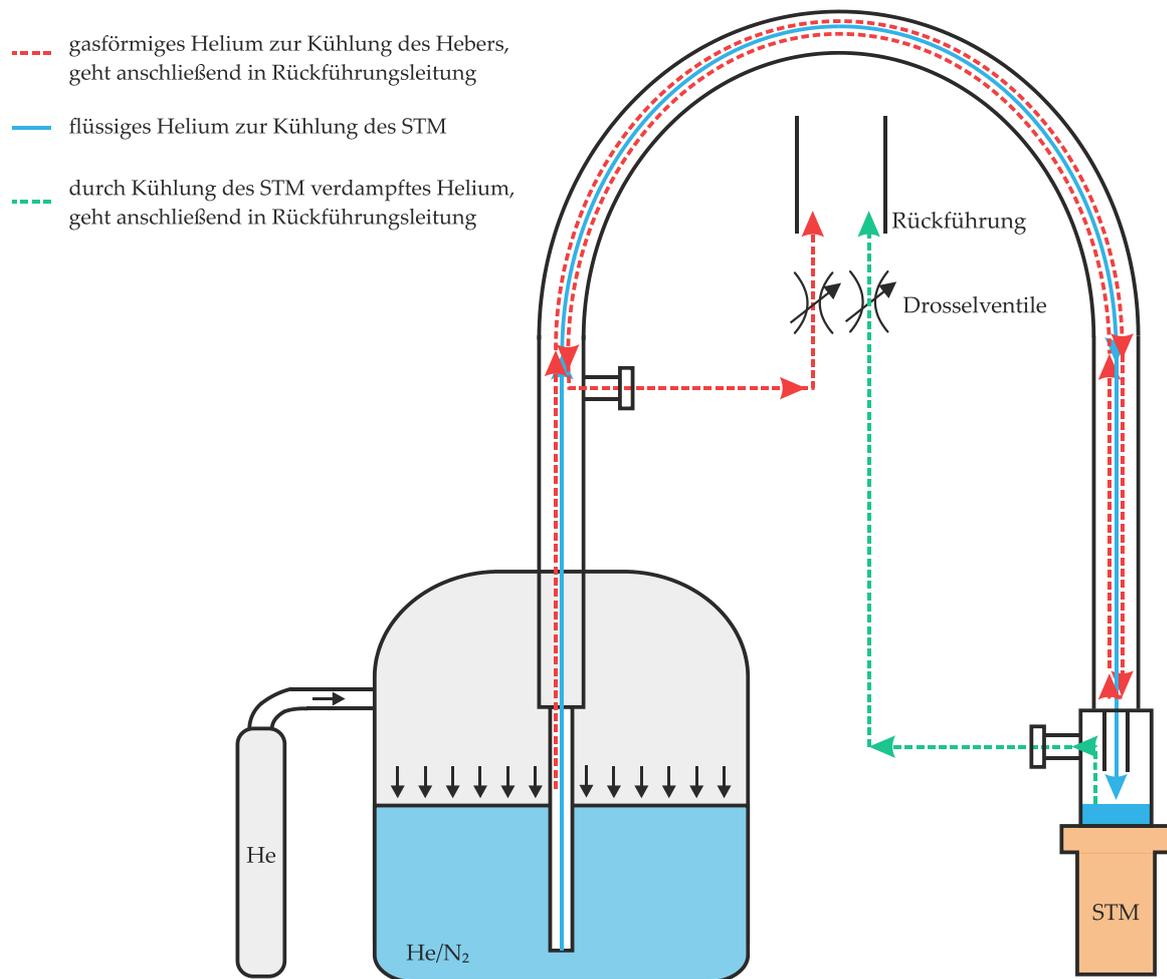


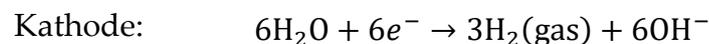
Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Kühlung durch kryogene Flüssigkeiten mittels Durchflusskryostats.

3.3 Spitzenpräparation

Die bei STM-Messungen erzielbare Auflösung hängt maßgeblich von der Qualität der Messspitze ab. Die ideale Spitze sollte atomar scharf sein, sodass der Tunnelstrom zu jeder Zeit der Messung über dasselbe Atom fließt. Besteht die Spitze aus mehreren Mikrospitzen, kann der zum Tunnelstrom maßgeblich beitragende Tunnelkontakt während der Messung zwischen diesen Spitzen wechseln, wodurch beispielsweise eine Stufenkante mehrfach abgebildet wird. Zudem ist das Verhältnis zwischen Apexlänge und -durchmesser so zu wählen, dass einerseits eine scharfe Abbildung möglich ist [35] und andererseits Schwingungseinflüsse so gering wie möglich gehalten werden [36]. Eine zuverlässige und reproduzierbare Spitzenpräparation ist somit entscheidend für gute STM-Messungen.

3.3.1 Elektrochemisches Ätzverfahren

Für Spitzen aus Wolfram hat sich hierzu das elektrochemische Ätzen bewährt (siehe **Abbildung 3.8**). Für die in dieser Arbeit genutzten Tunnelspitzen wird Wolframdraht mit einem Durchmesser von 0,38 mm verwendet. Dieser wird etwa vier Durchmesser tief in eine 4-molare Natriumhydroxid-Lösung (NaOH) eingetaucht. Die Oberflächenspannung des Elektrolyten führt zur Ausbildung eines Meniskus um den Wolframdraht herum. Zusätzlich wird eine Platin-Elektrode (Pt) in die Lauge getaucht und gegenüber dem Wolframdraht auf ein negatives Potential gelegt. Übersteigt die Spannung einen Wert von 1,43 V [36], beginnt der Prozess der Elektrolyse. Es wird eine Redoxreaktion hervorgerufen, die durch folgende Reaktionsgleichungen beschrieben werden kann [37]:



Es kommt somit zur Oxidation der Wolframoberfläche, wodurch sich in der Lauge lösliches Orthowolframat (WO_4^{2-}) bildet. Dieses sinkt entlang des Wolframdrahts nach unten, verringert die OH^- -Konzentration und führt zu einer verminderten Ätzrate unterhalb des Meniskus. Der Materialabtrag am eingetauchten Teil des Wolframdrahts wird dadurch deutlich vermindert. Die OH^- -Konzentration nimmt zudem entlang des Meniskus mit der Höhe ab [37] und verringert wiederum die Ätzrate. In Folge dessen verjüngt der Wolfram-Draht unterhalb des Meniskus an der Stelle, an der die Ätzrate am höchsten ist. Sobald die Einschnürung dünn genug ist, reißt der eingetauchte Teil des Wolframdrahts ab und eine scharfe Spitze entsteht. Die beschriebene anodische Oxidation führt zudem zur Abgabe von Elektronen. Diese werden an der Pt-Elektrode aufgenommen und führen hier zu einer kathodischen Reduktion. In Folge dessen bilden sich hier OH^- -Ionen und gasförmiger Wasserstoff. Um zu vermeiden, dass die im Elektrolyten entstehenden Gasbläschen den Ätzprozess stören, schirmt ein Wellenschutz die Wolfram-Anode ab. Für die Qualität der Spitze ist entscheidend, dass der Ätzprozess stoppt, sobald das untere Ende vom Wolframdraht abreißt. Hierzu nutzt man aus, dass sich der bei der Elektrolyse fließende Strom schlagartig verringert, sobald das untere Stück Draht abfällt. Dies wird durch die in die Spannungsquelle integrierte Eigenbau-Elektronik registriert, die daraufhin die Spannungsquelle abschaltet. Im

Anschluss wird die geätzte Spitze mit entionisiertem Wasser abgespült, um Restprodukte des Ätzprozesses zu beseitigen. Abschließend kann in einem Lichtmikroskop kontrolliert werden, ob der Apex scharf und das Verhältnis zwischen Apexlänge und -durchmesser stimmig ist.

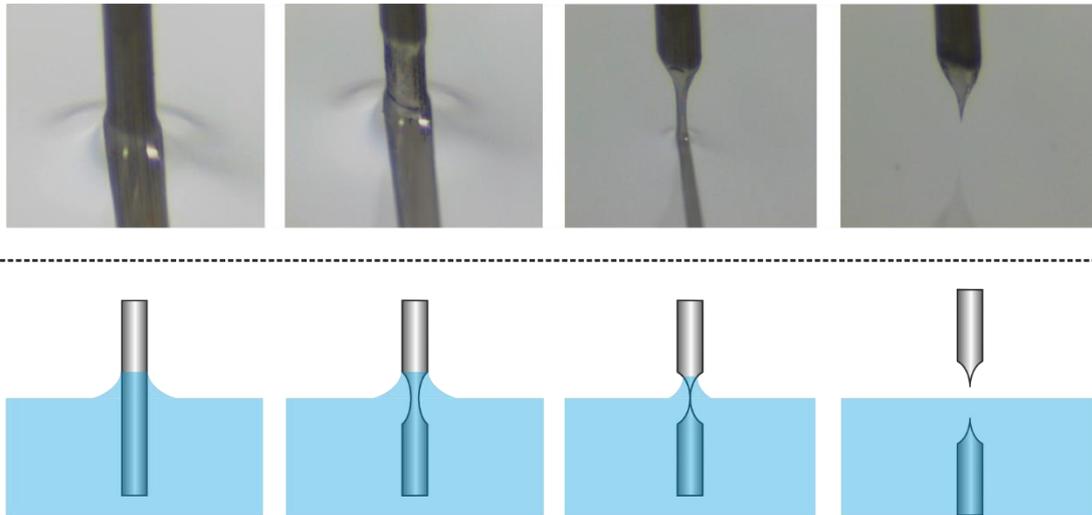


Abbildung 3.8: Veranschaulichung des elektrochemischen Ätzprozesses anhand einer Fotoserie (oben) und schematischen Skizzen (unten). Für eine bessere Sichtbarkeit wurde die Spitze für die Fotoserie vor jeder Aufnahme nach oben aus der Ätzlösung heraus bewegt. (Entnommen aus [38].)

3.3.2 Elektronenstoßheizen

Damit die Spitze für STM-Messungen geeignet ist, muss die beim Ätzen und dem anschließenden Transfer durch Luft entstandene Oxidschicht entfernt werden [36]. Zu diesem Zweck wird die Tunnelspitze mittels Elektronenstoßes geheizt. Hierzu wird der Spitzenträger so in die Nähe eines aus einer Windung bestehenden Filaments gebracht, dass die Wolframspitze in die Windung eintaucht (siehe **Abbildung 3.9**).

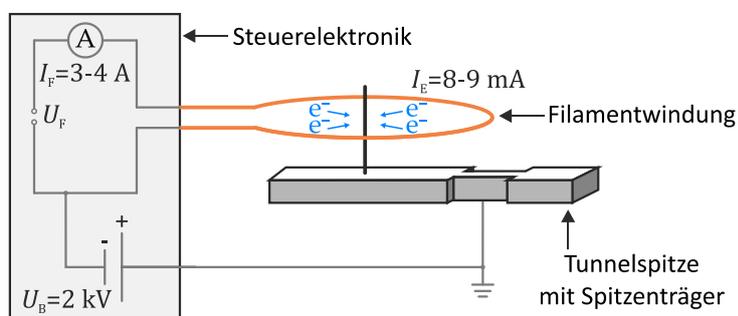


Abbildung 3.9: Schemaskizze des Aufbaus zum Elektronenstoßheizen der Spitze.

Durch eine Hochspannung U_B zwischen Spitzenträger und Filament werden die durch Glühemission austretenden Elektronen auf die Spitze beschleunigt, woraus ein messbarer Emissionsstrom I_E resultiert. Bei der vorliegenden Geometrie haben

sich als Parameter ein Filamentstrom von $I_F = 3 - 4$ A, ein Emissionsstrom von $I_E = 8 - 9$ mA und eine Hochspannung von $U_B = 2$ kV als geeignet herausgestellt, um die Spitze soweit zu erwärmen, dass der Spitzenapex zu glühen beginnt. Hierdurch gelingt es, Oxidschichten von der Spitzenoberfläche zu entfernen. Diese Präparationsmethode kann allerdings auch zu einer Veränderung der Spitzengeometrie führen, weshalb der zuvor beschriebene Ätzprozess nur die grundsätzliche Spitzenform bestimmt.

3.3.3 In-situ Spitzenpräparation

Wird bei der Tunnelmikroskopie festgestellt, dass das Abbildungsvermögen der Spitze nicht ausreichend gut ist, kann diese mittels der Methode der Feldemission in-situ präpariert werden. Hierzu wird die Probe geerdet und die Spitze auf eine Spannung von ca. 200 V gelegt. Bei einem Abstand, der wenige Ångström größer als der Tunnelkontakt ist, kann nun ein Feldemissionsstrom von einigen Mikroampere fließen. Aus diesem Strom resultiert ein Impulsübertrag der Leitungselektronen auf die Metallionen in der Spitze, der durch Elektromigration zu einer Veränderung der Spitzengeometrie führt. Ist der Feldemissionsstrom über längere Zeit (ca. 30 min) stabil, lässt dies auf eine nun stabile Geometrie schließen, die auch im Messmodus eine gute Abbildung liefern wird. Dieses Prozedere kann bei Bedarf beliebig oft wiederholt werden.

Zumeist werden in der Rastertunnelmikroskopie leitfähige Proben untersucht, die durch Adsorptionsschichten oder etwaige Moleküle modifiziert sind. Diese können sich unter Umständen während der Messung von der Probe ablösen und an der Tunnelspitze anhaften. Werden, wie in dieser Arbeit, ultradünne Schichten isolierender Materialien wie Natriumchlorid untersucht, kann eine solche Spitzenmodifikation die elektronische Leitfähigkeit der Spitze negativ beeinflussen und zu einer verschlechterten Abbildung führen. Für die Qualität des Tunnelkontakts sind im Wesentlichen die Atome der Spitze verantwortlich, die der Probe am nächsten sind. Für eine erneute Verbesserung der Abbildung muss dieser Apex somit möglichst von Fremdatomen befreit werden. Eine bewährte Methode ist, einen Spannungspuls von einigen Volt auf die Spitze zu geben und so die Bindung des Fremdatoms an die Spitze zu lösen. Eine andere Möglichkeit ist, durch Annäherung der Spitze an die Probe einen mechanischen Kontakt herzustellen, sodass sich Material der Probe an der Spitze anhaftet. Hierbei spricht man auch vom sogenannten *Dippen*. Im Falle von Natriumchlorid-Inseln auf metallischen Substraten ist dabei darauf zu achten, den Kontakt in einem Bereich der sauberen Metalloberfläche herzustellen.

3.4 Elektronik, Software und Bildverarbeitung

Zur Steuerung der STM-Elektronik sowie der Signalverarbeitung dient eine modular aufgebaute Elektronik, die maßgeblich von Detlef Utzat aus der Arbeitsgruppe Möller (Universität Duisburg-Essen) konzipiert und entwickelt wurde. Der Aufbau in Modulen bietet die Möglichkeit, die bestehende Elektronik für neue Problemstellungen und experimentelle Veränderungen zu erweitern sowie zu optimieren. Für die Kommunikation zwischen Messelektronik und Messsoftware wird eine MK3-Signal Ranger DSP-Messkarte der Firma Soft dB verwendet. Diese digitalisiert die eingehenden Signale, um sie anschließend an die Open Source Software Gnome x Scanning Microscopy (GxSM) [39] weiterzugeben. Diese Messsoftware bietet eine graphische Benutzeroberfläche zur Einstellung der Messparameter sowie zur Erfassung, Visualisierung und Manipulation der aufgenommenen Messsignale.

Die anschließende Datenanalyse und -aufbereitung erfolgt mit den Programmen Windows Scanning x Microscopy (WSxM) [40] und ImageJ [41]. Mit WSxM wurden beispielsweise einige der hier gezeigten Topografiemessungen in der nachträglichen Bildbearbeitung unscharf maskiert, um Detailstrukturen besser hervorzuheben. Hierzu wird ein Duplikat des Bildes angefertigt, das anschließend mit Hilfe eines Gaußfilters geglättet wird. Dieses Duplikat wird nachfolgend vom Originalbild subtrahiert. Bei dem so erhaltenen Bild erscheinen die Kanten geschärft, wodurch Details für das menschliche Auge deutlicher wahrgenommen werden. Die quantitative Höheninformation geht durch diesen Bearbeitungsschritt allerdings verloren. Um periodische Strukturen im Bild zu analysieren, wurde darüber hinaus die sogenannte schnelle Fourier-Transformation (FFT, aus dem Englischen: *fast fourier transform*) verwendet. Diese bietet die Möglichkeit, das Bild vom Realraum in den reziproken Raum zu übersetzen.

Zur Auswertung von Linienprofilen und dI/dV -Spektren wurde die Software OriginPro 2020 [42] verwendet. Für die Erstellung von Schaubildern, Abbildungen und zur Visualisierung der Daten dient das Programm CorelDRAW 2019 [43].

Der Programmcode zur Simulation der Messergebnisse in Kapitel 7.5 wurde in der Programmiersprache Fortran [44] verfasst. Zur anschließenden graphischen Darstellung wurden die Programme GNU Octave [45] und Matlab [46] verwendet. Anpassungen der Schriftarten, Liniendicken sowie ergänzende Kommentare wurden wiederum in CorelDRAW 2019 vorgenommen.

4 Proben und Probenpräparation

4.1 Metallische Substrate

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Substraten handelt es sich um Einkristalle aus Kupfer (Cu), Silber (Ag) und Gold (Au). Die Edelmetalle² kristallisieren in einem kubisch flächenzentrierten (fcc, aus dem Englischen: *face-centered cubic*) Bravais-Gitter. Dieses zeichnet sich dadurch aus, dass neben den Kubusecken auch die Flächenmittelpunkte von einem Atom besetzt sind.

Ist der Abstand zweier Eckatome durch die Gitterkonstante a gegeben, bestimmt sich aus geometrischen Überlegungen der Abstand nächster Nachbarn zu

$$a_{\text{nN}} = \frac{a}{\sqrt{2}}. \quad (4.1)$$

Die niedrig indizierten Oberflächen dieses Kristallgitters bilden große ebene Terrassen, die durch atomare Stufen voneinander getrennt sind und dadurch für das Wachstum von großflächig ungestörten und flachen Ad-Inseln prädestiniert sind. Im Folgenden wird auf die kristallographische Struktur der (111)- sowie (110)-Ebenen näher eingegangen.

4.1.1 (111)-Ebenen eines fcc-Gitters

Entsprechend **Abbildung 4.1** weisen die (111)-Oberflächen der fcc-Gitterstruktur eine hexagonale Anordnung der Atome auf. Den kleinsten Abstand

$$a_1 = a_{[1\bar{1}0]} = a_{\text{nN}} \quad (4.2)$$

haben die Atome dabei in den in 60° zueinanderstehenden $\langle 110 \rangle$ -Richtungen. Da dies gerade die Richtungen der Flächendiagonalen der Elementarzelle sind, ist dieser Gitterparameter identisch zum Abstand nächster Nachbarn a_{nN} des fcc-Gitters. Der Abstand der jeweils parallel zu diesen Richtungen verlaufenden Atomreihen ergibt sich aus geometrischen Überlegungen zu

$$a_2 = a_{[11\bar{2}]} = a_{[1\bar{1}0]} \cdot \cos(30^\circ) = \frac{a}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} = \frac{\sqrt{6}}{4} a. \quad (4.3)$$

Aus [111]-Richtung geschaut, sitzen die oberen drei Atomlagen jeweils „auf Lücke“ zueinander, sodass erst die Atome der vierten Lage wieder so ausgerichtet

² Strenggenommen gehören nur Ag und Au zu den Edelmetallen, Cu zählt zu den sogenannten Halbedelmetallen. Im Folgenden seien mit Edelmetallen jedoch alle drei Elemente gemeint.

sind wie die Atome der ersten Lage. Diese Stapelreihenfolge wird als ABC bezeichnet und bildet die kubisch dichteste Kugelpackung. Der Ebenenabstand lässt sich geometrisch zu

$$h_{[111]} = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad (4.4)$$

herleiten und gibt die Höhe einer atomaren Stufe an.

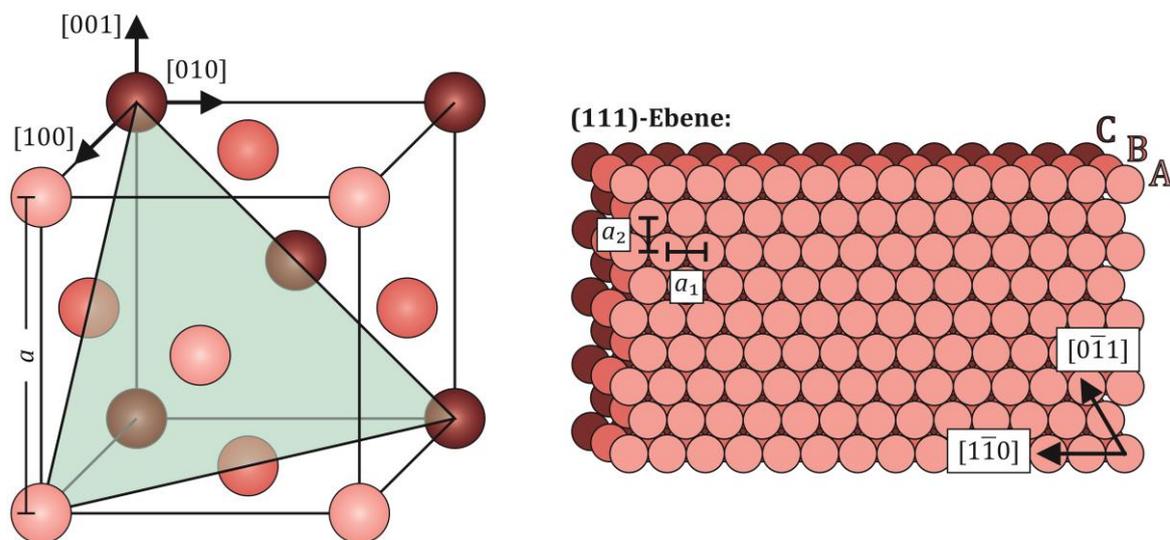


Abbildung 4.1: Darstellung der (111)-Oberfläche einer flächenzentrierten Gitterstruktur mit Gitterkonstanten a . Links: Reduziertes Kugelmodell der Einheitszelle, wobei die (111)-Oberfläche in türkis hervorgehoben ist. Rechts: Aufsicht auf die (111)-Oberfläche, mit den eingezeichneten Gitterparametern a_1 und a_2 . (Nach der Vorlage von [7] erstellt.)

4.1.2 (110)-Ebenen eines fcc-Gitters

Die (110)-Ebene des fcc-Gitters besitzt entsprechend **Abbildung 4.2** eine zweifach rechtwinklige Symmetrie. Die primitive Einheitszelle wird durch die Gittervektoren in $[001]$ - und $[1\bar{1}0]$ -Richtung aufgespannt, wobei sich die Seitenlängen geometrisch über

$$\begin{aligned} a_{[001]} &= a \\ a_{[1\bar{1}0]} &= a_{\text{nN}} = \frac{a}{\sqrt{2}} \end{aligned} \quad (4.5)$$

ergeben. Zur Bestimmung der atomaren Stufenhöhe kann gedanklich die Flächen-diagonale geviertelt werden, um so den Abstand nächster Ebenen aus

$$h_{[110]} = \frac{\sqrt{2}a}{4} = \frac{a}{\sqrt{8}} \quad (4.6)$$

zu erhalten.

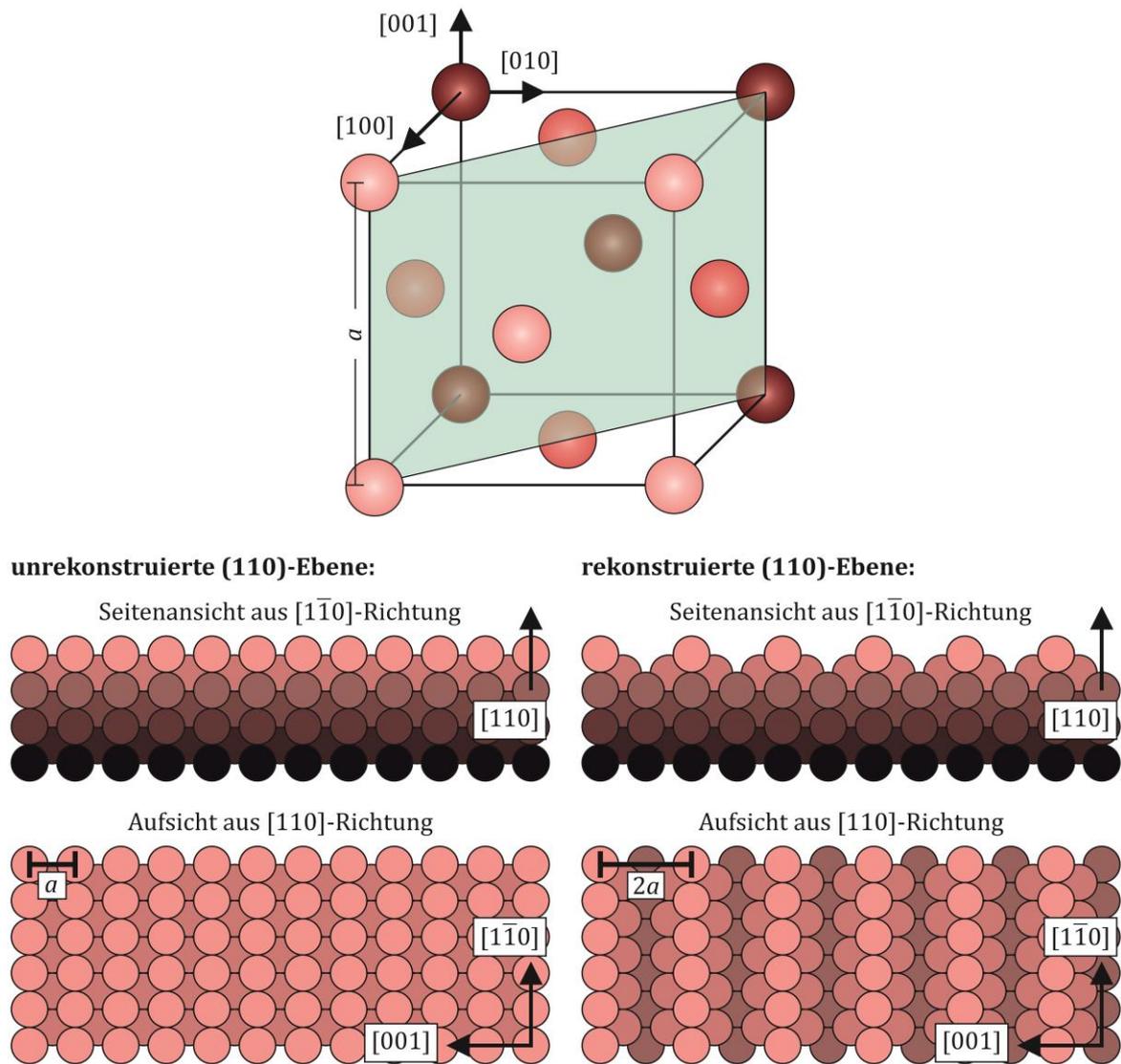


Abbildung 4.2: Darstellung der (110)-Oberfläche einer flächenzentrierten Gitterstruktur mit Gitterkonstanten a . Oben: Reduziertes Kugelmodell der Einheitszelle mit in türkis eingezeichneter (110)-Oberfläche. Unten links: Seitenansicht und Aufsicht auf die unrekonstruierte (110)-Oberfläche, mit der eingezeichneten Gitterkonstanten a . Unten rechts: Seitenansicht und Aufsicht auf die (1x2)-rekonstruierte (110)-Oberfläche, wobei nun die Gitterkonstante in $[001]$ -Richtung durch $2a$ gegeben ist. (Nach der Vorlage von [7] erstellt.)

Einige (110)-Oberflächen, darunter Au(110) [12, 47–49], zeigen eine sogenannte (1x2)-Rekonstruktion, die am besten durch das Modell der „missing-row“ (zu Deutsch: *fehlende Reihe*) beschrieben wird (siehe **Abbildung 4.2**). Im Falle der Goldoberfläche fehlt in der obersten Atomlage in $[001]$ -Richtung jede zweite Atomreihe, weshalb der Abstand der verbliebenen Reihen folglich durch die doppelte Gitterkonstante

$$a_{\text{Rek},[001]} = 2a_{[001]} = 2a \quad (4.7)$$

gegeben ist.

4.1.3 Elektronische Eigenschaften

Die hier verwendeten Substrate zeigen auch in ihren elektronischen Eigenschaften viele Gemeinsamkeiten. Sie gehören der 11. Gruppe des Periodensystems an und haben eine Elektronenkonfiguration der Form $(n - 1)d^{10}ns^1$, mit $n = 4$ für Kupfer, $n = 5$ für Silber und $n = 6$ für Gold. Die d-Orbitale sind somit voll- und das s-Orbital halbbesetzt. Im Falle von Gold ist zusätzlich das 4f-Orbital vollbesetzt. Die Fermi-Fläche im reziproken Raum ist in erster Näherung eine Kugel, die jedoch in den acht $\langle 111 \rangle$ -Richtungen einen „Hals“ bildet, der die hexagonale Zonenfläche berührt und dessen Mittelpunkt dem $\bar{\Gamma}$ -Punkt der Brillouin-Zone entspricht.

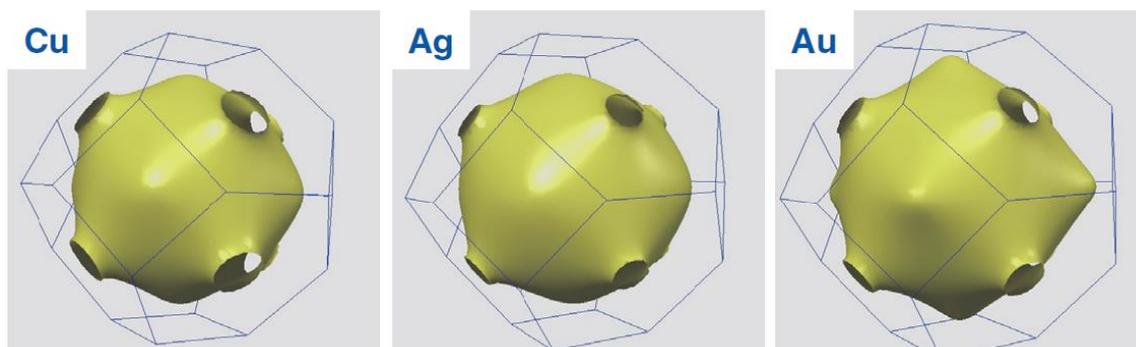


Abbildung 4.3: Fermi-Flächen von Kupfer, Silber und Gold. Die 1. Brillouin-Zone (blaue Linien) entspricht für die fcc-Gitter einem abgestumpften Oktaeder mit 8 sechseckigen und 6 quadratischen Außenflächen (Entnommen aus [17], mit Verweis auf die Originalquelle [50]).

Die (111)-Oberflächen von Kupfer, Silber und Gold besitzen in dieser Bandlücke am $\bar{\Gamma}$ -Punkt ein Oberflächenzustandsband mit parabolischer Dispersion. Die Dispersionsrelation ist entsprechend Gleichung (2.43) gegeben durch

$$E(\mathbf{k}_{\parallel}) = E_0 + \frac{\hbar^2}{2m^*} k_{\parallel}^2, \quad (4.8)$$

wobei sich die Werte der effektiven Massen m^* und Nullpunktsenergien E_0 für die Edelmetalle unterscheiden und **Tabelle 4.1** zu entnehmen sind.

4.1.4 Übersichtstabelle

In **Tabelle 4.1** sind die wesentlichen Eigenschaften der drei in dieser Arbeit verwendeten metallischen Substrate zusammengestellt.

Tabelle 4.1: Zusammenstellung der geometrischen und elektronischen Eigenschaften der verwendeten metallischen Einkristalle. Je nach Messmethode und Probertemperatur können die Probeneigenschaften variieren und von den hier angegebenen Werten abweichen. Die angegebenen Nullpunktenergien der Oberflächenzustandsbänder wurden mithilfe von STS-Messungen bei einer Probertemperatur von 4,6 K bestimmt.

	Silber (111)	Kupfer (111)	Gold (110) – 2x1 rek.
Elementsymbol	Ag (lat.: Argentum)	Cu (lat.: Cuprum)	Au (lat.: Aurum)
Ordnungszahl	47	29	79
Gitterstruktur	fcc	fcc	fcc
Gitterkonstante	$a_{\text{Ag}} = 4,08 \text{ \AA} [51, 52]$	$a_{\text{Cu}} = 3,61 \text{ \AA} [52, 53]$	$a_{\text{Au}} = 4,07 \text{ \AA} [51]$
Abstand nächster Nachbarn	$a_{\text{nN,Ag}} = 2,88 \text{ \AA}$	$a_{\text{nN,Cu}} = 2,55 \text{ \AA}$	$a_{\text{nN,Au}} = 2,88 \text{ \AA}$
Höhe einer atomaren Stufe	$h_{\text{Ag,(111)}} = 2,36 \text{ \AA}$	$h_{\text{Cu,(111)}} = 2,08 \text{ \AA}$	$h_{\text{Au,(110)}} = 1,44 \text{ \AA} [54]$
Austrittsarbeit	4,26 eV [55]	4,65 eV [55]	5,1 eV [55]
Oberflächenzustand am $\bar{\Gamma}$-Punkt	$E_0 = -67 \text{ meV} [14, 56]$ $\frac{m^*}{m_e} = 0,42 [14]$	$E_0 = -445 \text{ meV} [31, 56]$ $\frac{m^*}{m_e} = 0,38 [31, 57]$	-

4.2 Moleküle zur Bildung von Adsichten

4.2.1 Natriumchlorid

Ist im Alltag von Salz (oder präziser: Speisesalz/ Kochsalz) die Rede, so ist damit zumeist Natriumchlorid (NaCl) gemeint. Dieses findet sich in der Natur im Meerwasser gelöst oder in Form von Steinsalz als Fossil. Es stellt einen der wichtigsten Bestandteile der menschlichen Nahrung dar und findet weiterhin Anwendung in der Konservierung von Lebensmitteln und in der Medizin. Mit einer Bandlücke von 8,5 eV ist NaCl darüber hinaus ein sehr guter Isolator, woraus sich auch in der Technik viele Anwendungsgebiete ergeben.

Natriumchlorid-Struktur

NaCl ist wie andere Salze aus Anionen (Cl^-) und Kationen (Na^+) aufgebaut. Diese sind entsprechend der sogenannten kubischen Natriumchlorid-Struktur in einem fcc-Gitter mit zweiatomiger Basis angeordnet. Dies bedeutet, dass die Anionen und Kationen jeweils auf fcc-Gittern liegen, die um die halbe Gitterkonstante in alle drei Raumrichtungen gegeneinander verschoben sind. Die Ionen haben damit 6 nächste Nachbarn der jeweils anderen Sorte, die ein regelmäßiges Oktaeder bilden. Die Gitterkonstante beträgt bei Raumtemperatur $a_{\text{NaCl}} = 5,64 \text{ \AA}$ [58]. Der Abstand nächster Nachbarn bestimmt sich wie beim fcc-Gitter üblich (siehe Kapitel 4.1) zu $a_{\text{nN,NaCl}} = \frac{a_{\text{NaCl}}}{\sqrt{2}} = 3,99 \text{ \AA}$. In dieser Arbeit wird das Wachstum von NaCl auf Cu(111) und Ag(111) untersucht. Das NaCl bildet dabei Inseln mit einer (100)-Orientierung. In **Abbildung 4.4** ist die entsprechende Kristallebene farblich gekennzeichnet. Sie kann durch die konventionelle Einheitszelle, die durch die Gittervektoren in [010]- und [001]-Richtung aufgespannt wird und eine Kantenlänge von a_{NaCl} besitzt, beschrieben werden. Die primitive Einheitszelle ist zu dieser um 45° gedreht und wird durch Gittervektoren in [011]- und $[0\bar{1}1]$ -Richtung aufgespannt. Ihre Kantenlänge entspricht gerade dem nächsten Nachbarabstand $a_{\text{nN,NaCl}}$. Der Abstand zur nächsten Ebene ist gegeben durch die halbe Gitterkonstante

$$\frac{a_{\text{NaCl}}}{2} = 2,82 \text{ \AA} \quad (4.9)$$

und gibt damit auch die Schichthöhe einer monoatomaren NaCl-Stufe vor.

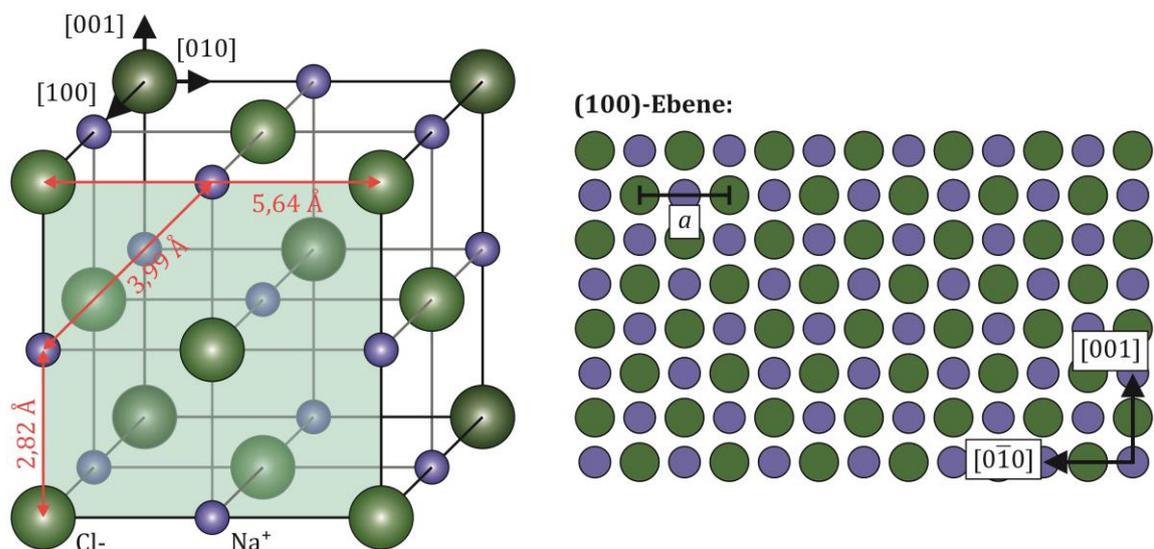


Abbildung 4.4: Darstellung der (100)-Oberfläche der Natriumchlorid-Struktur mit der Gitterkonstanten a . Links: Reduziertes Kugelmodell der Einheitszelle, wobei die (100)-Oberfläche in türkis hervorgehoben ist. Rechts: Aufsicht auf die (100)-Oberfläche mit eingezeichneten Gitterkonstanten a . (Nach der Vorlage von [7] erstellt.)

4.2.2 Buckminsterfullerene (C₆₀)

Buckminsterfullerene besitzen die geometrische Struktur eines abgestumpften Ikosaeders, der in seiner Geometrie an einen Fußball erinnert. Die zwölf Fünfecke und zwanzig Sechsecke werden dabei aus 60 Kohlenstoffatomen gebildet, die jeweils an den Ecken der Polygone sitzen. Die Hexagone bilden dabei entlang ihrer gemeinsamen Kante eine Doppelbindung und entlang der Kante zu einem Pentagon eine Einfachbindung aus. Erstmals wurde dieses spezielle Fulleren von Kroto et al. durch die Verdampfung von Graphen mit Hilfe von Laserstrahlung erzeugt und identifiziert und diese Ergebnisse im Jahr 1985 im Journal Nature veröffentlicht [59].

C₆₀ zeichnet sich gegenüber anderen Fullerenen durch eine besonders hohe Stabilität aus, die daher rührt, dass jedes Fünfeck an fünf Sechsecke grenzt und sich entsprechend keine Kante mit einem anderen Fünfeck teilt [60].

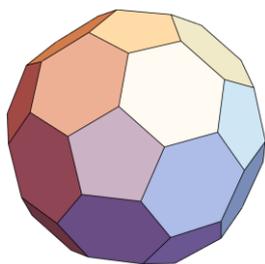


Abbildung 4.5: Darstellung eines abgestumpften Ikosaeders, der sich aus 12 Fünfecken und 20 Sechsecken zusammensetzt und damit der Gestalt eines Fußballs gleicht. Erstellt wurde die Grafik mittels Wolfram Mathematica [32] unter Verwendung der Objektklasse „Polyhedron-Data“.

4.3 Probenpräparation

4.3.1 Reinigung der Einkristalle

Um eine saubere und wohldefinierte Substratoberfläche für nachfolgende Experimente sicherzustellen, werden die Einkristalle in mehreren Zyklen mittels Kathodenzerstäubung (Laborjargon: „Sputtern“) von Fremdatomen befreit und anschließend durch Heizen thermisch ausgeheilt. Zum Sputtern wird Argon-Gas in die Präparationskammer eingelassen, bis ein Druck von 5×10^{-6} mbar erreicht ist. Anschließend werden die Argon-Atome ionisiert und mit einer Beschleunigungsspannung von $U_B = 2,6$ kV auf die Probe beschleunigt. Es hat sich bewährt, den sich ergebenden Ionenstrom von $I_{\text{Ion}} \approx 20$ μA für etwa 30 min aufrechtzuerhalten. Die Probenoberfläche ist nach erfolgreichem Sputtern weitestgehend von Adsorbaten befreit, aber unvermeidbar auch stark aufgeraut. Um erneut eine atomar glatte Oberfläche zu erhalten, wird die Probe anschließend mittels thermischer Strahlung geheizt. Für Ag(111) hat sich eine Maximaltemperatur von $T = 530$ °C bewährt, Au(110) wird auf bis zu $T = 420$ °C erhitzt. Nach Erreichen der Endtem-

peratur wird die Leistung des Filaments langsam heruntergefahren, um den Abkühlungsvorgang zu verzögern. Um eine erneute Verschmutzung der Probe zu vermeiden, wird während des Heizvorgangs ein Kühlkopf in der Nähe der Probe mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Er sorgt einerseits dafür, dass der Manipulator beim Erhitzen der Probe nicht ebenfalls aufgeheizt wird, andererseits dient er zusätzlich als Kühlfalle für desorbierte Fremdatome.

4.3.2 Evaporation des Natriumchlorids

Das Natriumchlorid wird mittels eines Molekülofens innerhalb der Präparationskammer durch Vakuumevaporation auf die Einkristalloberfläche aufgebracht. Der verwendete Molekülofen bietet Platz für vier verschiedene Quarztiegel, die jeweils einzeln über Filamente erhitzt werden können. Um sicherzustellen, dass bei der Erhitzung des NaCl-Tiegels keine Fremdmoleküle aus den anderen Tiegeln sublimieren, wurden alle Tiegel geleert und gereinigt und nur einer der Tiegel mit pulverisiertem NaCl nachgefüllt. Anschließend wurden die Tiegel auch im Ultrahochvakuum noch einmal auf hohe Temperatur gebracht, um restliche Verunreinigungen zu beseitigen. Ein Quadrupol-Massenspektrometer wird verwendet, um die Veränderung des Restgases bei Erhitzung der Öfen zu bestimmen. Da Natriumchlorid hydrophil ist, wird beim Aufheizen des NaCl-Ofens nicht nur das Salz sublimieren, sondern auch Wassermoleküle freiwerden. Wird der Tiegel jedoch über viele Stunden erhitzt, kann die Wassermenge im Restgas deutlich reduziert werden. Durch Auswertung des Restgasspektrums kann darüber hinaus eine Aussage über die Menge an sublimiertem Salz getroffen werden und anhand dessen die präferierte Aufdampfzeit bestimmt werden. Für die bevorzugten Inselgrößen hat sich zuletzt eine Aufdampfzeit von $t = 5$ min auf Ag(111) und $t = 4$ min auf Cu(111) bewährt, wobei der NaCl-Tiegel auf einer Temperatur von $T = 565$ °C gehalten wird. Die Probertemperatur liegt währenddessen bei circa $T = 35$ °C.

4.3.3 Evaporation der Buckminsterfullerene (C_{60})

Die Buckminsterfullerene werden innerhalb der Präparationskammer mittels eines Molekülofens evaporiert und treffen anschließend mit einer gewissen Rate auf den vor dem Ofen platzierten Einkristall auf. Die Temperatur des Ofens beträgt dabei $T = 395$ °C und die Probe befindet sich auf Raumtemperatur. Zur Kontrolle der Aufdampfparameter und einer Abschätzung der Bedeckung wurde das Massenspektrometer verwendet und das Signal bei 720 u ausgewertet. Für eine ausreichend hohe Bedeckung der Fullerene auf dem mit NaCl vorbedampften Ag(111)-Substrat wurde eine Aufdampfzeit von $t = 9$ min gewählt.

5 Kalibrierung des STM

5.1 Wachstum von C_{60} auf Ag(111) und Cu(111)

Bereits in den frühen 90ern des letzten Jahrhunderts wurde das Wachstum von C_{60} auf Ag(111), Au(111) und Cu(111) untersucht [61, 62]. Es konnte hierbei mit Hilfe von STM- und LEED-Messungen (**Abbildung 5.1**) gezeigt werden, dass sich die Fullerene entsprechend der geometrischen Struktur der (111)-Ebene des Substrats ebenfalls hexagonal anordnen. Die genaue Orientierung zum Substratgitter variiert hierbei, wobei sich beispielsweise eine $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ - oder eine $(7 \times 7)R0^\circ$ -Struktur ergeben kann [63, 64]. Der Abstand nächster C_{60} -Moleküle wurde für Kupfer auf 10,2 Å [61] und für Ag(111) auf 10,01 Å [62] bestimmt. Da diese Strukturgröße mit einem Rastertunnelmikroskop leicht auflösbar ist und eine hexagonale Struktur den Vorteil dreier unabhängiger Raumrichtungen aufweist, eignet sich dieses Probensystem ausgezeichnet, um etwaige Verzerrungen in den STM-Bildern zu vermessen und zu beheben. Wie in Kapitel 5.2 gezeigt wird, konnten die Scan-Piezokristalle des für diese Arbeit konstruierten und in Betrieb genommenen STM mit Hilfe dieses Probensystems charakterisiert und zu Verzerrungen führende Abweichungen mit Hilfe der Eigenbau-Elektronik ausgeglichen werden.

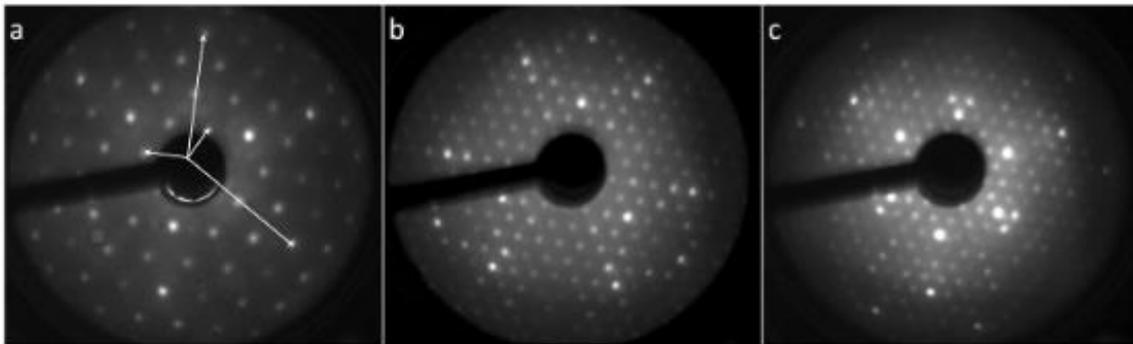


Abbildung 5.1: LEED-Beugungsmuster der durch die Adsorption von C_{60} auf Ag(111) gebildeten $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur für Elektronenenergien von **a)** 101 eV, **b)** 365 eV und **c)** 504 eV bei einer Probentemperatur von 32 K. In a) sind die reziproken Einheitsvektoren des Substrats durch lange Pfeile und die der Adsorptionsschicht durch kurze Pfeile gekennzeichnet. (Entnommen aus [63].)

5.2 Bild-Entzerrung an C₆₀/NaCl/Ag(111)

Zur Kontrolle der Kalibrierung des neu in Betrieb genommenen STM wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von Mohamed Amine Habib-Eddine auf eine bereits vorpräparierte NaCl/Ag(111)-Probe C₆₀-Buckminster-Fullerene, entsprechend der in Kapitel 4.3.3 beschriebenen Methode, aufgedampft. Erste STM-Aufnahmen mit molekularer Auflösung der C₆₀-Moleküle (**Abbildung 5.2a**) weisen mit einer Abweichung von circa 7° gegenüber einer hexagonalen Struktur auf eine bestehende Verzerrung hin. Um diese zu korrigieren, benötigt es einen Streckungsfaktor von 1,14 in y -Richtung (**Abbildung 5.2b**).

Über die maßgeblich von Detlef Utzat (AG Möller) konzipierte Eigenbau-Elektronik kann diese Streckung nicht nur softwareseitig sondern auch elektronisch realisiert werden, indem das durch die Messkarte ausgegebene Spannungssignal des y -Kanals vor der Übertragung an das STM über einen elektronischen Verstärker mit dem Kehrwert von 1,14 multipliziert wird. Im Anschluss aufgenommene STM-Bilder mit molekularer Auflösung zeigen eine hexagonale Struktur mit Innenwinkeln von $(60 \pm 1,5)^\circ$ (**Abbildung 5.3**), also eine weitestgehend unverzerrte Darstellung der intermolekularen Struktur.

Bis hierhin ist jedoch noch keine Angabe einer Größenskala möglich, da weder eine laterale noch eine horizontale Kalibrierung erfolgt ist.

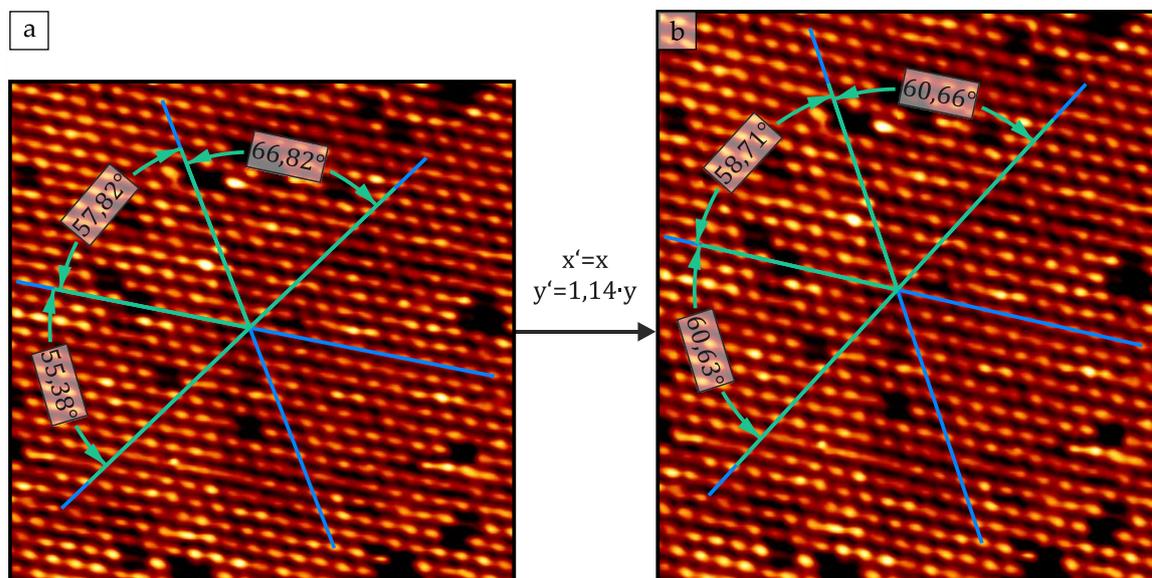


Abbildung 5.2: a) STM-Messung eines Ausschnitts der C₆₀/NaCl/Ag(111)-Probe nach Symmetrisierung der Kalibrierungsfaktoren von x und y . b) Durch einen Streckungsfaktor von 1,14 in y -Richtung können Innenwinkel von circa 60 ° erreicht werden.

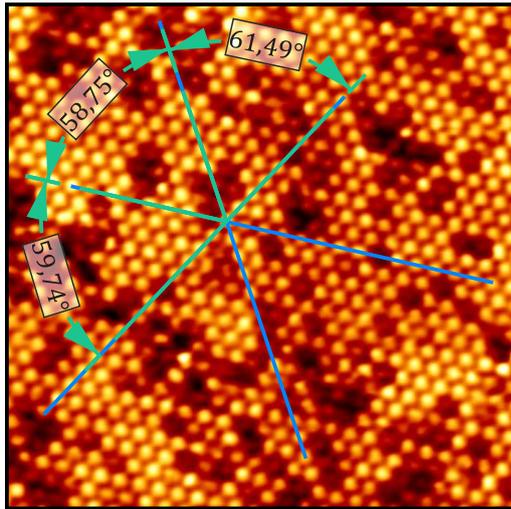


Abbildung 5.3: STM-Messung eines Ausschnitts der $C_{60}/NaCl/Ag(111)$ -Probe nach erfolgreicher Entzerrung ($U_T = 1\text{ V}$; $I_T = 0,05\text{ nA}$; $T_{STM} = RT.$).

5.3 Laterale und horizontale Kalibrierung

Das Verhalten der Piezoelemente ist empfindlich von der Temperatur abhängig: Je höher die Temperatur ist, desto geringer muss die angelegte Spannung sein, um die gleiche Auslenkung zu erzielen. Nach erfolgter Entzerrung der STM-Aufnahmen muss folglich die Längen- und Höhenskala für verschiedene Probertemperaturen kalibriert werden.

5.3.1 Laterale Kalibrierung für 80 K und 300 K

Zur lateralen Kalibrierung werden die intermolekularen Abstände der Buckminsterfullerene bei gleicher Kalibrierung, aber verschiedenen Probertemperaturen (**Abbildung 5.3:** $T_{STM} = 300\text{ K}$, **Abbildung 5.4:** $T_{STM} = 80\text{ K}$), vermessen und mit dem Literaturwert $d_{\text{Literatur}} = 10,01\text{ \AA}$ [62] verglichen.

Aus den so bestimmten Kalibrierungsfaktoren

$$k_{RT,xy} = \frac{d_{\text{Literatur}}}{d_{\text{Messwert}}} = 4 \pm 0,3 \quad (5.1)$$

für Raumtemperatur und

$$k_{80K,xy} = \frac{d_{\text{Literatur}}}{d_{\text{Messwert}}} = 1,6 \pm 0,1 \quad (5.2)$$

für 80 K lässt sich, wie in **Abbildung 5.4** geschehen, für die Messungen eine Längenskala angeben.

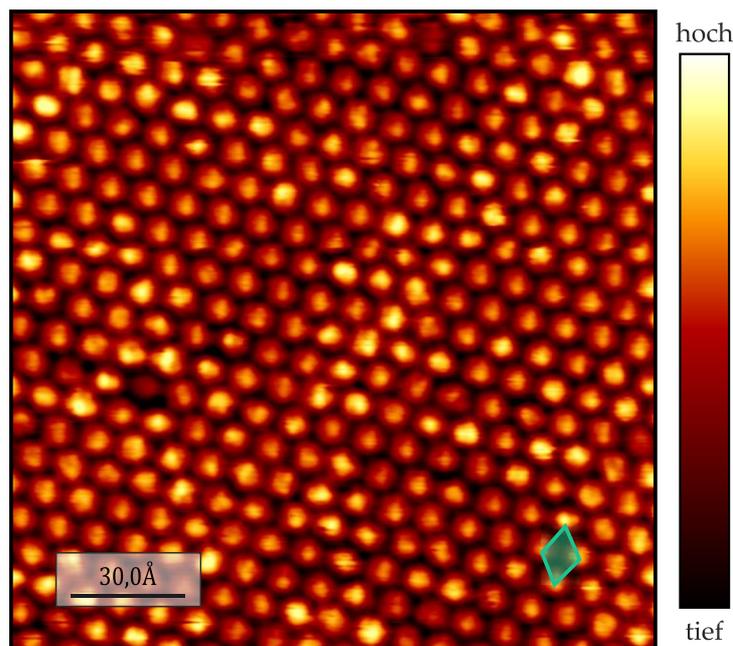


Abbildung 5.4: STM-Aufnahme ($(17 \times 17) \text{ nm}^2$) einer mit C_{60} -Molekülen bedeckten $\text{NaCl}/\text{Ag}(111)$ -Oberfläche. ($U_T = 0,8 \text{ V}$; $I_T = 0,5 \text{ nA}$; $T_{\text{STM}} = 80 \text{ K}$.)

Die Kalibrierung bei einer Probertemperatur von 80 K wurde bei der späteren Charakterisierung des Wachstums von Natriumchlorid auf $\text{Au}(110)$ wiederholt. Hierzu wurde zunächst die saubere $\text{Au}(110)$ -Probe mit dem Rastertunnelmikroskop untersucht, um anschließend die Probe mit NaCl zu bedampfen. **Abbildung 5.5a** zeigt einen Bereich der sauberen $\text{Au}(110)$ -Probe, wobei das Bild mit Hilfe von WSxM unscharf maskiert wurde, um die Strukturdetails besser herauszustellen. Für Details zu dieser Bearbeitungsmethode sei auf Kapitel 3.4 verwiesen. Die Reihen der (1×2) -missing-row Rekonstruktion sind deutlich sichtbar und führen in der schnellen Fouriertransformation des Bildes zu zwei diskreten Punkten mit einem Abstand von $0,377 \text{ \AA}^{-1}$. Dies entspricht im Realraum einer Periodizität von $(0,377/2)^{-1} \text{ \AA} = 5,31 \text{ \AA}$. Gemittelt über zwölf Einzelmessungen, in denen der Probenausschnitt abwechselnd von oben nach unten und von unten nach oben abgerastert wurde, ergibt sich $d_{\text{Messwert}} = (5,37 \pm 0,1) \text{ \AA}$ und damit in guter Übereinstimmung mit der Kalibrierung an den Buckminsterfullerenen ein Kalibrierungsfaktor von

$$k'_{80\text{K},xy} = \frac{d_{\text{Literatur}}}{d_{\text{Messwert}}} = \frac{8,16 \text{ \AA}}{5,37 \text{ \AA}} = 1,52 \pm 0,03. \quad (5.3)$$

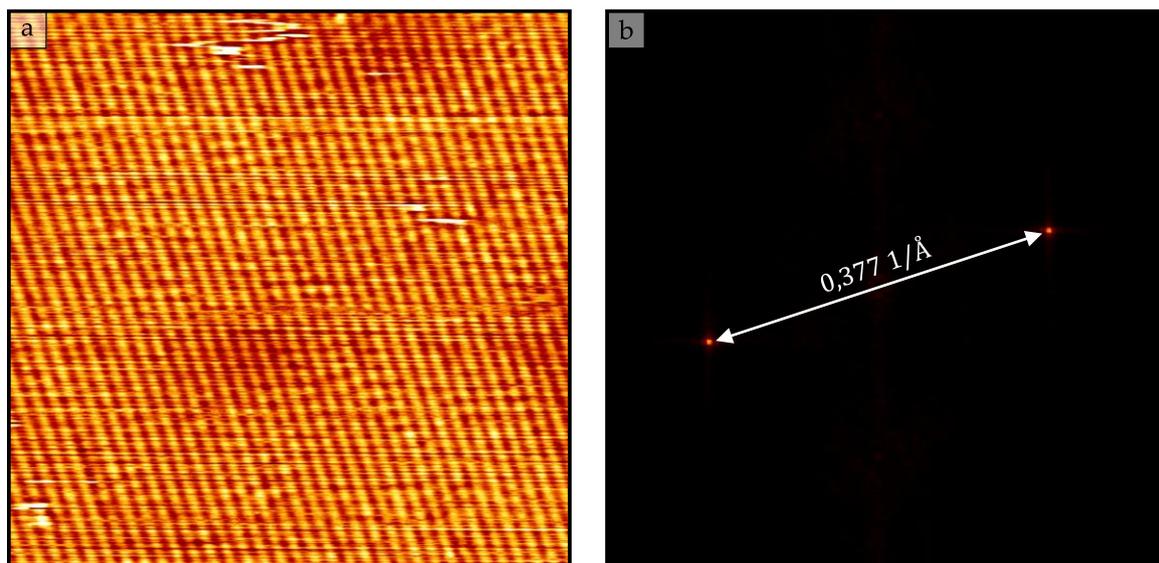


Abbildung 5.5: **a)** Topografie eines Bereichs der sauberen Au(110)-Oberfläche. Das Bild wurde in der Nachbearbeitung unscharf maskiert, um die (1x2)-Rekonstruktionlinien hervorzuheben. **b)** Die Fouriertransformation von a) gibt den Abstand der Reihen an, worüber die Längenskala anschließend kalibriert werden kann. ($U_T = 0,8$ V; $I_T = 0,5$ nA; $T_{STM} = 80$ K.)

5.3.2 Vertikale Kalibrierung für 80 K

Die Höhenkalibrierung des verwendeten STM ist auf eine Proben­temperatur von 8 K angepasst.

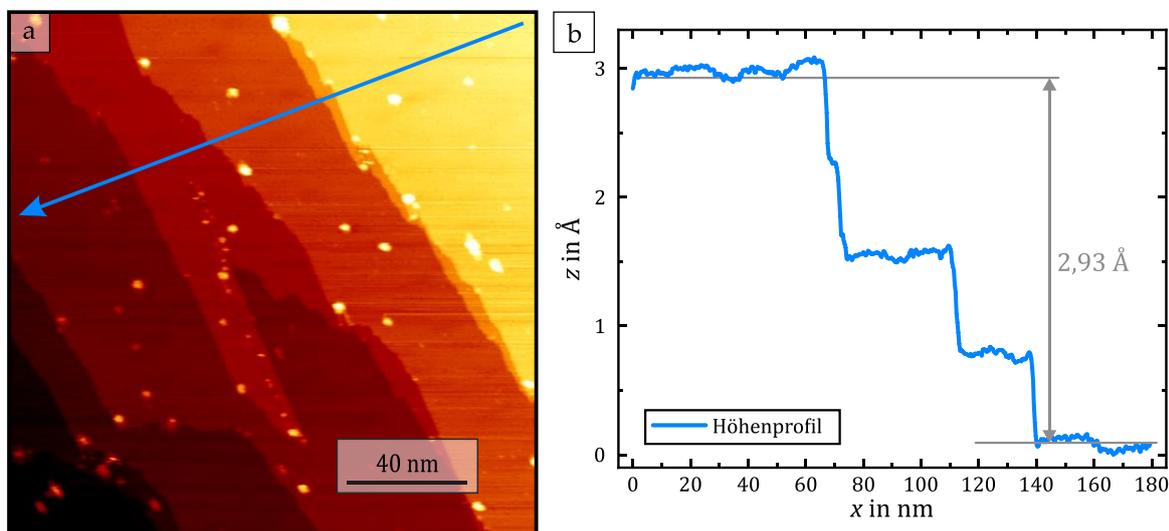


Abbildung 5.6: **a)** Topografie eines (175×175) nm² großen Bereichs der Au(110)-Oberfläche. Die Vielzahl der atomaren Stufenkanten kann durch Vermessung von Höhenprofilen (**b)**) zur horizontalen Kalibrierung genutzt werden. ($U_T = 2$ V; $I_T = 0,05$ nA; $T_{STM} = 80$ K.)

Zur Kalibrierung der z-Skala für eine Proben­temperatur von 80 K wurde anhand eines Linienprofils über vier Au(110)-Stufenkanten die Höhe einer Stufe entsprechend **Abbildung 5.6** zu $\frac{2,93}{4} \text{ \AA} = (0,732 \pm 0,05) \text{ \AA}$ bestimmt. Durch Vergleich mit

dem Literaturwert von $h_{\text{Au},(110)} = 1,44 \text{ \AA}$ [54] ergibt sich daraus ein Kalibrierungsfaktor von

$$k_{80\text{K},z} = \frac{1,44 \text{ \AA}}{0,732 \text{ \AA}} = 1,97 \pm 0,13. \quad (5.4)$$

5.3.3 Laterale Kalibrierung für 8-17 K

Auch wenn das in dieser Arbeit verwendete STM tiefste Temperaturen von 8 K bis 9 K erreichen kann, sind einige Messreihen nichtsdestotrotz bei leicht erhöhten Temperaturen (maximal 17 K) aufgenommen worden. Wie in Abschnitt 5.1 bereits für Messungen bei Raumtemperatur und 80 K gesehen wurde, ist die Längskalibrierung an die verschiedenen Probertemperaturen anzupassen. Folglich muss das STM bei ansteigenden Temperaturen nachkalibriert werden. Hierzu wurde die Wellenlänge der auf dem Silbersubstrat gestreuten Elektronen im Oberflächenzustand verwendet. Der Oberflächenzustand von Ag(111) ist bereits in der Vergangenheit ausführlich sowohl mit Methoden der Rastertunnelmikroskopie sowie mit der Photoelektronenspektroskopie untersucht worden [14, 30, 65–70]. Entsprechend wohl bekannt ist auch die Dispersionsrelation $E(k)$. Hierüber kann die theoretisch vorhersagbare Periodizität d_T der gestreuten Elektronenwellen berechnet und mit der experimentell bestimmten Periodizität d_E verglichen werden, worüber sich ein Kalibrierungsfaktor bestimmen lässt. Dies sei hier am Beispiel einer Messserie exemplarisch gezeigt (**Abbildung 5.7**). Alle folgenden Messungen sind entsprechend kalibriert worden.

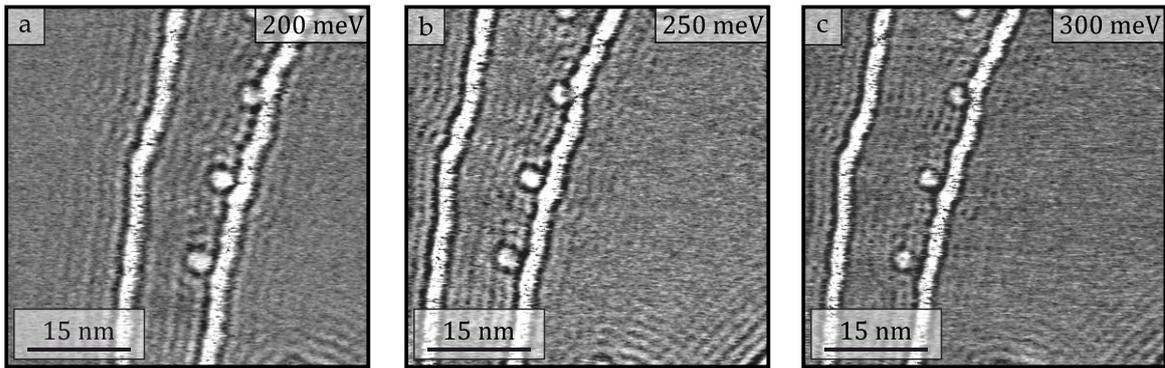


Abbildung 5.7: Ortsaufgelöstes dI/dV -Signal über zwei Ag(111)-Stufenkanten für drei Energien (a-c). Die Längenskala ist bereits mit dem in diesem Abschnitt bestimmten Kalibrierungsfaktor korrigiert. ($(53 \times 53) \text{ nm}^2$; $I_T = 0,5 \text{ nA}$; $U_{\text{mod}} = 15 \text{ mV}$, $T_{\text{STM}} \approx 8 \text{ K}$.)

Unter Beachtung, dass die Periodizität q der lokalen Zustandsdichte gegenüber der Periodizität k der Wellenfunktion verdoppelt ist (Gleichung (2.74)), kann die Periodizität im Realraum durch Übergang in den reziproken Raum und Einsetzen der Dispersionsrelation aus

$$d_T = \frac{2\pi}{q} = \frac{2\pi}{2k} = \frac{\pi}{k} = \frac{\pi}{\frac{1}{\hbar}\sqrt{2m^*(E - E_0)}} \quad (5.5)$$

berechnet werden (siehe **Tabelle 5.1**). Die Werte für die reduzierte Masse $m^* = (0,42 \pm 0,02) m_e$ und die Energie der Bandunterkante des Oberflächenzustands $E_0 = (-67 \pm 3) \text{ meV}$ sind der Literatur entnommen [14]. In den gezeigten Messungen wurde die Periodizität für drei verschiedene Spannungen anhand von jeweils sechs Linienprofilen an verschiedenen Stellen ausgewertet und gemittelt. Darüber wurde d_E bestimmt und durch Bildung des Quotienten $k_{BK} = \frac{d_{\text{Theorie}}}{d_{\text{Messwert}}}$ der Kalibrierungsfaktor berechnet. Der angegebene Fehler für den Kalibrierungsfaktor wurde hierbei über

$$\begin{aligned} \Delta k &= \left| \frac{\partial k}{\partial d_{\text{Messwert}}} \right| \cdot \Delta d_{\text{Messwert}} + \left| \frac{\partial k}{\partial d_{\text{Theorie}}} \right| \cdot \Delta d_{\text{Theorie}} \\ &= \left| \frac{d_{\text{Theorie}}}{(d_{\text{Messwert}})^2} \right| \cdot \Delta d_{\text{Messwert}} + \left| \frac{1}{d_{\text{Messwert}}} \right| \cdot \Delta d_{\text{Theorie}} \end{aligned} \quad (5.6)$$

bestimmt. Der Fehler des theoretisch berechneten Wertes resultiert dabei aus der durch die Modulationsspannung vorgegebenen endlichen Energieauflösung ($\Delta E = eU_{\text{mod}} = 15 \text{ meV}$) und den aus der Literatur entnommenen Unsicherheiten von m^* und E_0 . Er wird bestimmt über $\Delta d_T = \left| \frac{\partial d_T}{\partial E} \right| \Delta E + \left| \frac{\partial d_T}{\partial E_0} \right| \Delta E_0 + \left| \frac{\partial d_T}{\partial m^*} \right| \Delta m^*$. Der Fehler des Messwertes sei aus der Ungenauigkeit der Distanzbestimmung mit $\Delta d = 0.1 \text{ nm}$ gegeben.

Tabelle 5.1: Bestimmung des Kalibrierungsfaktors durch Messung der auf Ag(111) gestreuten Elektronenwellen.

Energie in meV	d_{Theorie} in nm	d_{Messwert} in nm	Kalibrierungsfaktor $\frac{d_{\text{Theorie}}}{d_{\text{Messwert}}}$
200	$1,83 \pm 0,11$	$2,26 \pm 0,1$	$0,81 \pm 0,08$
250	$1,68 \pm 0,09$	$2,09 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,07$
300	$1,56 \pm 0,08$	$1,94 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,06$

Für die Untersuchungen der auf Cu(111) gewachsenen NaCl-Inseln liegen keine dI/dV-Messungen auf dem reinen Kupfersubstrat vor. Deshalb wurden die auf NaCl-Inseln gestreuten Elektronenwellen vermessen und der aus der Literatur bekannte Wert für die reduzierte Masse $m^* = (0,46 \pm 0,04) m_e$ [4] sowie die in dieser Arbeit bestimmte Bandunterkantenenergie des Grenzflächenzustands

$E_0 = (-250 \pm 10)$ meV (siehe nachfolgendes Kapitel 6.4.2) verwendet. Hierüber lässt sich mittels Gleichung (5.5) die theoretische Periodizität d_T bestimmen und der Kalibrierungsfaktor d_E/d_T berechnen. Die Energieauflösung wird mit $\Delta E = eU_{\text{mod}} = 50$ meV abgeschätzt. In **Tabelle 5.2** sind die zugehörigen Ergebnisse aufgelistet.

Tabelle 5.2: Bestimmung des Kalibrierungsfaktors durch Messung der auf NaCl/Cu(111) gestreuten Elektronenwellen.

Energie in meV	d_{Theorie} in nm	d_{Messwert} in nm	Kalibrierungsfaktor $\frac{d_{\text{Theorie}}}{d_{\text{Messwert}}}$
100	$1,53 \pm 0,19$	$2,0 \pm 0,1$	$0,77 \pm 0,14$
300	$1,22 \pm 0,12$	$1,6 \pm 0,1$	$0,76 \pm 0,09$

6 Probencharakterisierung

Die isolierenden Eigenschaften prädestinieren Salz als Entkopplungsschicht für einzelne Moleküle, die sonst einer starken elektronischen Wechselwirkung mit dem leitenden Substrat unterliegen würden. Entsprechend ausführlich wurde das Wachstum in der Vergangenheit auf verschiedenen metallischen Substraten untersucht. Als Beispiele können Ag(110) [71], Ag(111) [6, 72–75], Al(111) [76], Au(110) [6, 7], Au(111) [77, 78], Cu(100) [79, 80], Cu(110) [81] und Cu(111) [4, 82–87] genannt werden. Aus Messungen der Leitfähigkeit ist bekannt, dass die Bandlücke des NaCl-Volumenkristalls bereits bei einer Bilage vollständig ausgebildet ist. Sind die Salz-Schichten auf einem leitenden Substrat dünn genug (bis zu 6 Atomlagen), ist es trotzdem möglich, durch die Schichten hindurch einen Tunnelstrom zu messen. Dies ermöglicht die Charakterisierung des NaCl-Inselwachstums mittels STM.

Die in dieser Arbeit gezeigten STM-Bilder wurden mit Tunnelspannungen im Bereich der Bandlücke von NaCl aufgenommen. Nichtsdestotrotz werden die NaCl-Inseln als Erhöhungen gemessen. Die gemessene Höhe ist dabei kleiner als die theoretisch vorhergesagte geometrische Höhe [83]. Für ein tieferes Verständnis dieses Sachverhalts sind in **Abbildung 6.1** die Energieschemata für den Tunnelprozess zwischen Metallsubstrat und Spitze ausschließlich durch eine Vakuumbarriere der Breite $d = d_{\text{Vak},0}$ (**Abbildung 6.1a**) sowie durch eine Vakuumbarriere der Breite $d_{\text{Vak},1}$ und eine dünne isolierende Schicht der Dicke d_{NaCl} (**Abbildung 6.1b**) gegenübergestellt. Zunächst nimmt man dabei an, dass die Breite der reinen Vakuumbarriere identisch ist zu der Breite der zusammengesetzten Barriere ($d = d_{\text{Vak},0} = d_{\text{Vak},1} + d_{\text{NaCl}}$). Aufgrund der dielektrischen Eigenschaften von NaCl ist das elektrische Feld im Bereich der isolierenden Schicht deutlich geringer als in der Vakuumbarriere (siehe auch [88]). Dies reduziert insgesamt die mittlere Höhe der Potentialbarriere, wodurch die Wellenfunktionen in der Barriere langsamer abklingen. Folgerichtig erhöht sich die Tunnelwahrscheinlichkeit und damit einhergehend auch der Tunnelstrom. Im Modus des konstanten Stroms stellt sich in der Folge ein größerer Abstand $d' = d + \Delta d$ zwischen Tunnelspitze und Metallsubstrat ein (**Abbildung 6.1c**). Allerdings bleibt die Dicke der Vakuumbarriere $d_{\text{Vak},2}$ etwas kleiner als die ohne NaCl-Schicht ($d_{\text{Vak},0}$). Die Distanz Δd , um die die Spitze dabei nach oben bewegt wird, tritt im Topografiebild als scheinbare Inselhöhe auf. Dieser Wert gibt aufgrund der reduzierten Barrierenhöhe die Inselhöhe jedoch nicht richtig wieder. Erst bei einer Tunnelspannung, bei der die Bandlücke überwunden wird, also auch im NaCl unbesetzte Zustände zur Verfügung stehen,

kann aus der gemessenen Inselhöhe eine Aussage über die geometrische Schichthöhe getroffen werden, denn in diesem Fall wird die Tunnelbarriere ausschließlich durch die Vakuumbarriere gebildet.

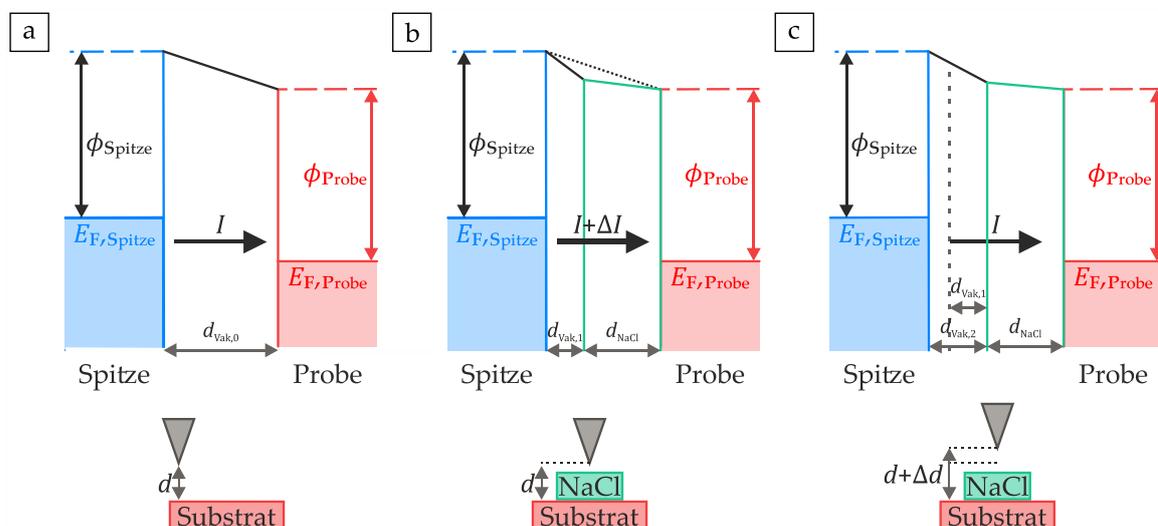


Abbildung 6.1: Energiediagramm der Tunnelbarriere **a)** für eine elektrisch leitende Spitze über einem leitenden Substrat, wobei die Barrierenbreite durch den Abstand $d = d_{vak,0}$ zwischen Spitze und Probe bestimmt wird; **b)** für eine elektrisch leitende Spitze über einer Probe mit isolierender NaCl-Adsorptionsschicht der Dicke d_{NaCl} . Das NaCl reduziert als Dielektrikum die mittlere Höhe der Vakuumbarriere und führt dadurch bei gleichbleibendem Abstand $d = d_{vak,0} = d_{vak,1} + d_{NaCl}$ zwischen Spitze und Substrat zu einem erhöhten Tunnelstrom. **c)** Im Modus des konstanten Stroms stellt sich ein Abstand $d' = d_{vak,2} + d_{NaCl} = d_{vak,1} + d_{NaCl} + \Delta d = d + \Delta d$ zwischen Spitze und Probe ein. Die Abstandsänderung Δd kann als scheinbare Höhe der NaCl-Insel interpretiert werden.

6.1 Wachstum von NaCl auf Cu(111)

Entsprechend der in Kapitel 4.3 beschriebenen Präparationsschritte wurde auf die gereinigte Cu(111)-Probe Natriumchlorid aufgedampft. Dieses Probensystem ist bereits in der Vergangenheit vielseitig untersucht worden. Erste LEED-Messungen [84] konnten beispielsweise dazu genutzt werden, die Gitterkonstante des Natriumchlorid-Films auf Cu(111) zu $(0,547 \pm 0,005)$ nm zu bestimmen. Sie ist damit kleiner als die Gitterkonstante des Volumenkristalls, die 0,564 nm beträgt. Die LEED-Messungen zeigen weiterhin eine (100)-Terminierung des NaCl-Films. Atomar aufgelöste AFM-Messungen [84–86] ermöglichen darüber hinaus die Charakterisierung der NaCl-Inselkanten sowie die Erkenntnis, dass sowohl bei AFM- wie auch bei STM-Messungen nur die Chloridionen als Erhebung erscheinen, wie es auch für andere Substrate bekannt ist [89]. Somit ist der kleinste Abstand der sichtbaren Ionen entsprechend **Abbildung 4.4** durch den Abstand nächster Nachbarn $a_{\text{N,NaCl}}$ und nicht durch die halbierte Gitterkonstante gegeben.

6.1.1 Inselwachstum

Abbildung 6.2a zeigt exemplarisch eine Übersichtsaufnahme der mit ultradünnen NaCl-Filmen bedeckten Cu(111)-Oberfläche. Um trotz der aus den vielen Stufenkanten resultierenden Höhendifferenz auch die kleinen Höhenunterschiede innerhalb der Natriumchlorid-Inseln in ein- und demselben Bild mit bloßem Auge erkennen zu können, ist in der anschließenden Bildbearbeitung die Ableitung der Topografie gebildet worden. Die NaCl-Bedeckung auf diesem $4 \mu\text{m}^2$ großen Teil der Probenoberfläche lässt sich zu circa 18 % abschätzen, wobei insgesamt drei voneinander separierte Inseln vorliegen. Die Fläche der kleinsten Insel beträgt dabei circa $(50 \times 100) \text{ nm}^2$ und die der größten Insel über $(700 \times 1000) \text{ nm}^2$. Jede der Inseln überwächst entsprechend dem „carpet mode“ [90] mindestens eine Stufenkante des Kupfersubstrats. Entsprechend lässt sich unter der Annahme, dass die NaCl-Insel in **Abbildung 6.2b** sieben Stufenkanten überwächst, die Höhe einer Kupferstufenkante aus dem blauen Linienprofil in **Abbildung 6.2c** zu

$$h_{\text{Cu}(111)} = \frac{14,4 \text{ \AA}}{7} = (2,6 \pm 0,1) \text{ \AA} \quad (6.1)$$

bestimmen. Aus dem grünen Höhenprofil in **Abbildung 6.2d** ergibt sich im Einklang mit früheren Arbeiten [6, 7, 83, 91] für die erste Wachstumsschicht NaCl eine Höhe von $(3,3 \pm 0,1) \text{ \AA}$. Wie in der Einleitung dieses Kapitels angeführt, handelt es sich hierbei nur um eine scheinbare Schichtdicke, die kleiner ist als die tatsächliche geometrische Höhe. Da $(3,3 \pm 0,1) \text{ \AA}$ den geometrischen Wert der einfachen

Stufenhöhe von $2,82 \text{ \AA}$ (Gleichung (4.9)) bereits überschreitet, kann gefolgert werden, dass das Wachstum bereits als Doppellage beginnt. Auf diese Doppellage wachsen weitere Ad-Inseln auf, die entsprechend dem blauen Höhenprofil in **Abbildung 6.2c** eine scheinbare Höhe von $(1,3 \pm 0,1) \text{ \AA}$ aufweisen und somit mit großer Sicherheit aus NaCl-Monolagen gebildet werden. Unter dieser Annahme wurden in **Abbildung 6.2b** den einzelnen Schichten die Zahl der NaCl-Monolagen (ML) zugeordnet.

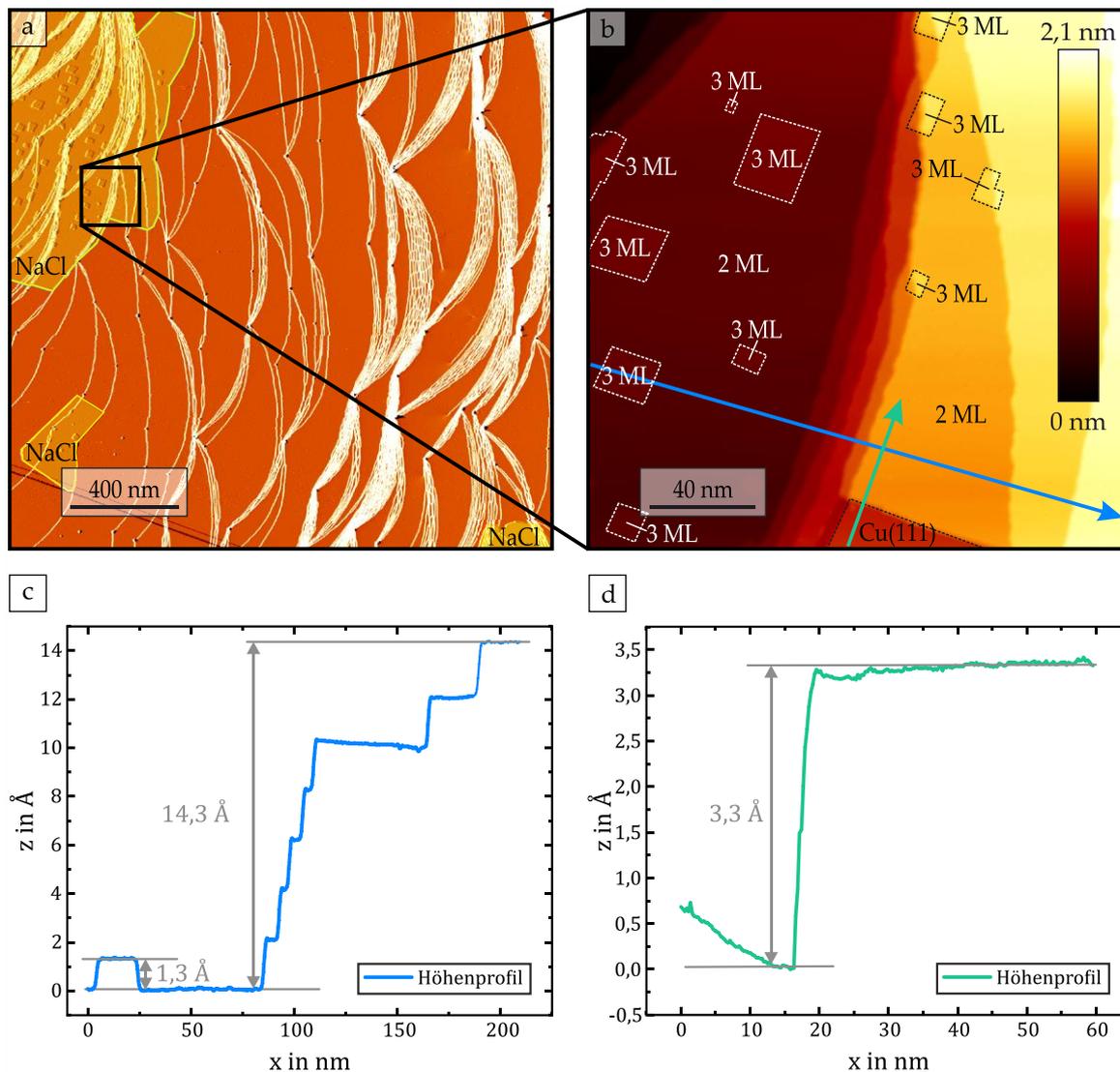


Abbildung 6.2: **a)** Übersichtsaufnahme eines $4 \mu\text{m}^2$ großen Ausschnitts einer mit NaCl bedampften Cu(111) Probenoberfläche. Das Bild wurde in der nachträglichen Bildbearbeitung differenziert, um auch Details sichtbar zu machen. Es sind drei örtlich getrennte NaCl-Inseln erkennbar. **b)** zeigt eine Nahaufnahme ($0,04 \mu\text{m}^2$) eines Ausschnitts der oberen linken Insel aus a) in nichtdifferenzierter Darstellung. Die Zahl der NaCl-Monolagen sowie Bereiche des unbedeckten Kupfersubstrats sind markiert. **c), d)** Höhenprofile entlang der in b) eingezeichneten Pfeile geben die Höhe der 2 ML und 3 ML dicken NaCl-Inseln sowie die Gesamthöhe von sieben Stufenkanten des Cu(111)-Substrats wieder. ($U_T = 0,5 \text{ V}$; $I_T = 0,5 \text{ nA}$; $T_{\text{STM}} \approx 8 \text{ K}$.)

6.1.2 Ausbildung eines Verspannungsgitters

Entsprechend dem in Kapitel 4.1.1 gezeigten Kristallmodell wird die (111)-Oberfläche eines fcc-Kristalls entsprechend der kubisch dichtesten Kugelpackung aus hexagonal angeordneten Atomen gebildet. Die (100)-terminierten Natriumchlorid-Inseln weisen hingegen eine quadratische Einheitszelle auf. Beim Wachstum richten sie sich entlang einer der kristallographischen Richtungen des Silbersubstrats aus. Die Bildung einer kommensurablen Schicht ist für die idealen unverzerrten Gitter jedoch nicht möglich. Für kleine Inseln kann die auftretende mechanische Spannung ausgehalten werden. Ab einer gewissen Inselgröße bildet sich hingegen ein Übergitter aus. Die resultierende Überstruktur wird als Moiré-Muster aus parallelen Streifen in STM-Messungen sichtbar. Man spricht hierbei auch von einer langreichweitigen Komensurabilität in einer Dimension [74].

In **Abbildung 6.3b** und **d** sind Ausschnitte der in **Abbildung 6.3a** gezeigten Aufnahme in differenzierter Form dargestellt, wodurch auch Merkmale mit geringer Korruption für das Auge wahrnehmbar sind. Die Fouriertransformation (**Abbildung 6.3c**) wurde an der in **Abbildung 6.3d** gezeigten STM-Messung durchgeführt und zeigt sechs diskrete Punkte. Diese lassen sich der atomar aufgelösten quadratischen Natriumchlorid-Struktur (hellblaue Markierungen) und dem eindimensionalen periodischen Verspannungsgitter (hellgrüne Markierungen), verursacht durch das inkommensurable Wachstum, zuordnen. Der Abstand der Ionen ergibt sich aus der Fouriertransformation abhängig von der Raumrichtung zu

$$d_1 = \frac{2}{0,494} \text{ \AA} = (4,05 \pm 0,1) \text{ \AA} \quad (6.2)$$

$$d_2 = \frac{2}{0,473} \text{ \AA} = (4,23 \pm 0,1) \text{ \AA}.$$

Aus früheren Arbeiten ist bekannt, dass in STM-Messungen nur die Chloridionen als Erhebungen auftreten. Durch Vergleich mit dem Literaturwert von $d_{\text{Literatur}} = 3,99 \text{ \AA}$ als Abstand nächster sichtbarer Nachbarn ergibt sich daraus eine prozentuale Abweichung von circa 5 %. Die Abweichung kann ihren Ursprung in einer nicht perfekten Kalibrierung haben oder ein Hinweis auf eine echte Gitterverzerrung sein. Um eine gesicherte Aussage über die hier zu

$$p = \frac{2}{0,167 \text{ \AA}} = (11,98 \pm 0,3) \text{ \AA} \quad (6.3)$$

bestimmte Periodizität p des eindimensionalen Verspannungsgitters machen zu können, wurde in der späteren Auswertung für die jeweilige Messung eine Kalibrierung anhand der im dI/dV -Signal sichtbaren stehenden Wellen mit bekannter

Wellenlänge durchgeführt. Die in **Abbildung 6.3** dargestellten STM-Aufnahmen zeigen auf den NaCl-Inseln eine erhöhte Adsorbatdichte. Diese ist auf eine unreine NaCl-Quelle zurückzuführen. Die in **Abbildung 6.2** gezeigten Messungen sind hingegen entstanden, nachdem der NaCl-Tiegel für eine genügend lange Zeit auf hoher Temperatur gehalten wurde und im Massenspektrometer die Abnahme der nicht zum NaCl zugehörigen Massen beobachtet werden konnte.

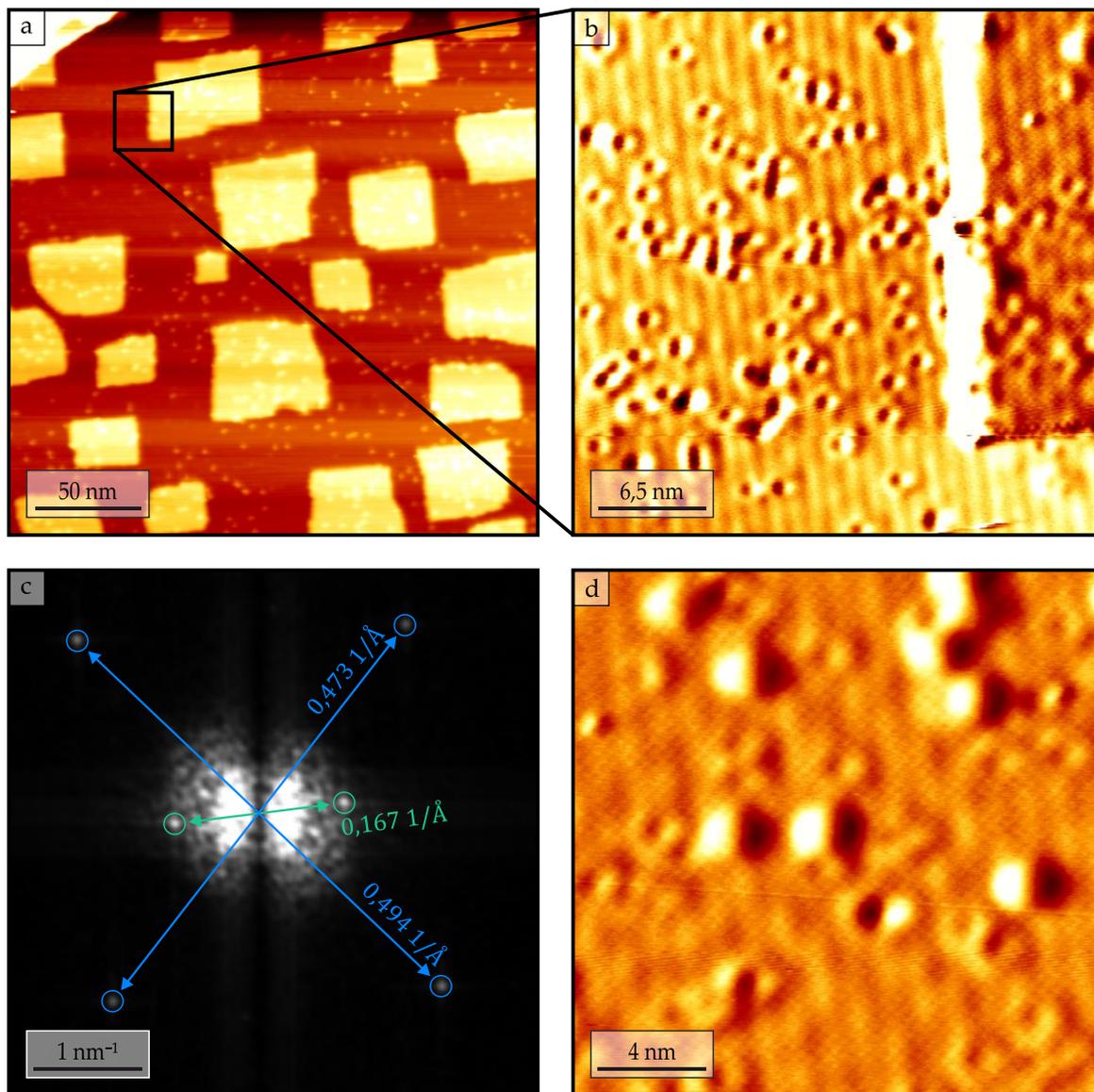


Abbildung 6.3: **a)** Übersichtsaufnahme ($(250 \times 250) \text{ nm}^2$) einer mit NaCl bedeckten Cu(111) Oberfläche. In diesem Ausschnitt liegen ausschließlich Bereiche der Cu-Oberfläche vor, die mindestens mit 2 ML NaCl bedeckt sind. Die nahezu rechtwinkligen Ad-Inseln werden aus 3 ML NaCl gebildet. **b)** Nahaufnahme (1024 nm^2) der in a) markierten Inselkante in differenzierter Darstellung. **c)** Fouriertransformation des in **d)** gezeigten Ausschnitts aus b). In der Fouriertransformation finden sich die Periodizitäten der NaCl-Struktur sowie des Verspannungsgitters wieder. ($U_T = 1,0 \text{ V}$; $I_T = 0,5 \text{ nA}$; $T_{\text{STM}} \approx 8 \text{ K}$.)

6.2 Wachstum von NaCl auf Ag(111)

Entsprechend der in Kapitel 4.3 beschriebenen Präparationsschritte wurde auf die gereinigte Ag(111)-Probe Natriumchlorid aufgedampft. **Abbildung 6.4** zeigt exemplarisch zwei nachfolgend entstandene STM-Übersichtsaufnahmen.

6.2.1 Inselwachstum

Das Wachstum von NaCl auf Ag(111) zeichnet sich durch die Ausbildung von (100)-terminierten Inseln aus, die bevorzugt an den Stufenkanten des Substrats nukleieren. Hierbei wachsen sie entweder mit einer unpolaren Kante entlang der Silber-Stufe oder mit einer polaren Kante im „carpet mode“ über sie hinweg. Die Ag(111)-Stufenkanten können hierbei durch die NaCl-Inseln umgebaut werden [72, 75]. Dies führt zu Knicken innerhalb der Stufe, die für Ag(111) untypisch sind. Die Kantenlänge der NaCl-Inseln beträgt in den hier gezeigten Messungen einige 10 nm. Am Ende von Stufenkanten wachsende NaCl-Inseln zeigen hingegen mit Kantenlängen von bis zu 200 nm wesentlich größere Ausdehnungen. Im Vergleich zum Wachstum auf Cu(111) ist die Fläche jedoch tendenziell geringer und die Inseln homogener auf der Oberfläche verteilt.

Die Höhenprofile in **Abbildung 6.4** ergeben im Einklang mit den in **Tabelle 4.1** genannten Literaturwerten eine Stufenhöhe von

$$h_{\text{Ag}(111)} = (2,4 \pm 0,1) \text{ \AA} \quad (6.4)$$

für das Silbersubstrat. Für die erste Wachstumsschicht NaCl ergibt sich, übereinstimmend mit der Literatur [72], eine Höhe von

$$h_{2 \text{ ML}} = (3,5 \pm 0,1) \text{ \AA}. \quad (6.5)$$

Die gemessene Höhe überschreitet somit den geometrischen Wert der einfachen Stufenhöhe. Bei der ersten Wachstumsschicht wird es sich folglich, ebenso wie für Cu(111) diskutiert, um eine Doppellage handeln. Auf dieser Schicht kann das Wachstum einer dritten Monolage NaCl beobachtet werden. Diese bildet auf Inseln mit großer lateraler Ausdehnung rechtwinklige Ad-Inseln. Auf den kleineren Inseln wird hingegen das Wachstum einer geschlossenen dritten Schicht beobachtet. Die scheinbare Höhe dieser dritten Lage bestimmt sich zu

$$h_{3 \text{ ML}} = (1,1 \pm 0,1) \text{ \AA}. \quad (6.6)$$

Vereinzelt kann auf der dritten Monolage wiederum schon das Wachstum einer vierten Lage beobachtet werden. Entsprechend der vorangegangenen Argumente wurden in **Abbildung 6.4** die einzelnen NaCl-Lagen kenntlich gemacht.

Atomar aufgelöste STM-Messungen in anderen Arbeiten zeigen einen Abstand nächster Chloridionen von $(0,395 \pm 0,006)$ nm und $(0,390 \pm 0,008)$ nm [74]. Dies entspricht einer leichten Kompression gegenüber dem Wert von 0,399 nm des Volumenkristalls.

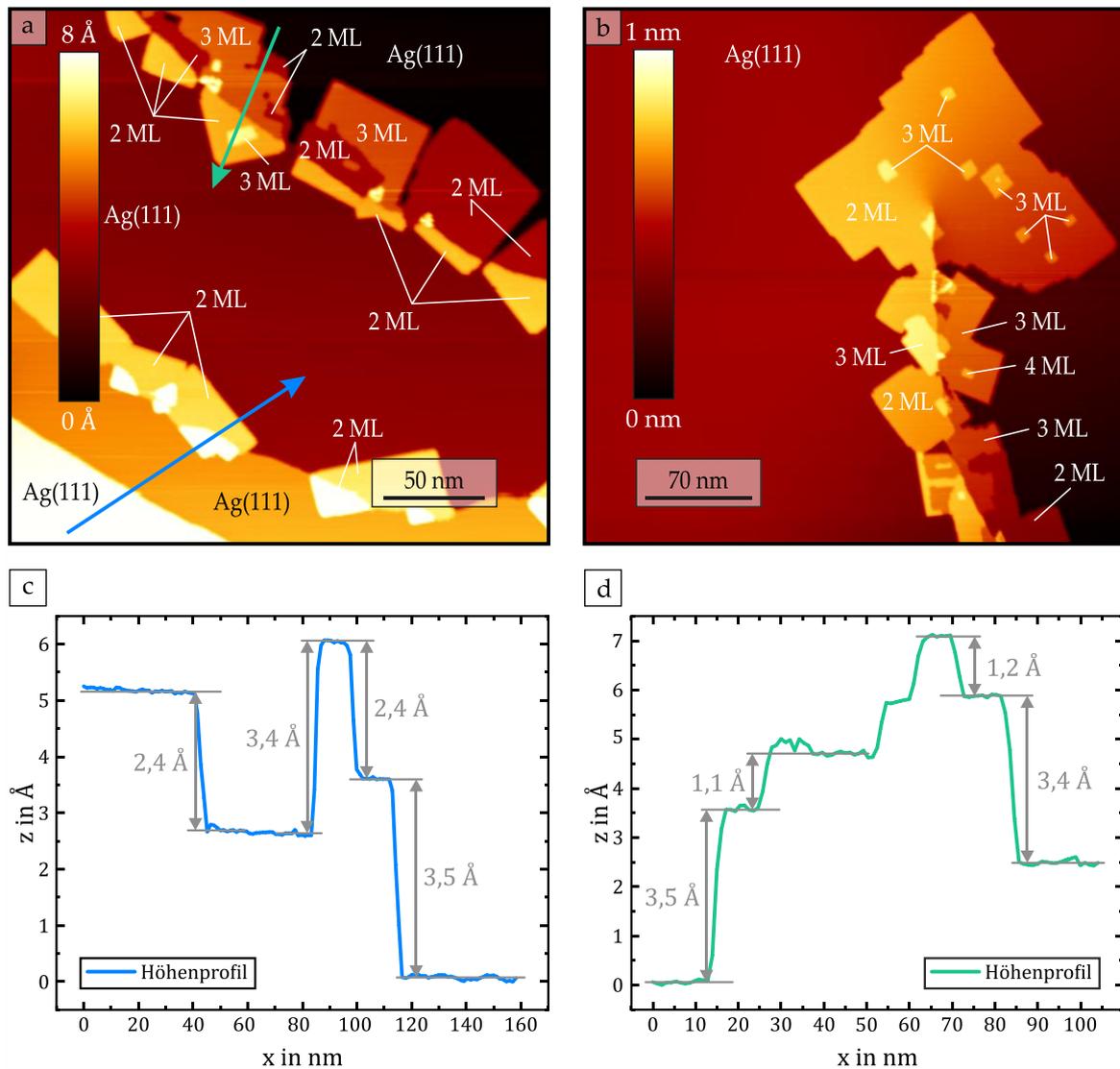


Abbildung 6.4: Topografieaufnahmen der mit NaCl bedeckten Ag(111)-Oberfläche. **a)** An den Stufenkanten des Substrats nukleieren NaCl-Inseln unterschiedlicher Höhe ((270×270) nm²). **b)** Eine Stufenkante des Substrats ist vollständig mit NaCl-Inseln bedeckt. Das Ende dieser Stufe ist mit einer Insel dekoriert, deren Flächeninhalt etwa fünfmal so groß ist wie der der restlichen Inseln ((350×350) nm²). **c), d)** Höhenprofile, die zu den in a) eingezeichneten Pfeilen gehören, geben Aufschluss über die Schichthöhen der NaCl-Inseln. Dies ermöglicht die Indizierung der einzelnen Schichtdicken in a) und b). ($U_T = 1$ V; $I_T = 0,02$ nA; $T_{\text{STM}} \approx 8$ K.)

6.2.2 Ausbildung eines Verspannungsgitters

Ebenso wie bei Cu(111) sind auch bei Ag(111) die Oberflächenatome hexagonal angeordnet. Folglich führt auch in diesem Fall das Wachstum der rechtwinkligen Natriumchlorid-Inseln auf eine inkommensurable Struktur und in Folge dessen zu

mechanischen Verspannungen. Auch hier kann diese Spannung durch die Ausbildung eines Verspannungsgitters gelöst werden, das sich als Moiré-Streifenmuster in STM-Topografiemessungen zeigt [4]. Wie in **Abbildung 6.5** zu sehen ist, können sich die Moiré-Muster je nach Inselgröße und Längenverhältnis der Inselkanten in Ausrichtung und Periodizität unterscheiden. Die beobachtbaren Periodizitäten liegen hierbei in der Größenordnung von 1,5 nm bis 3 nm.

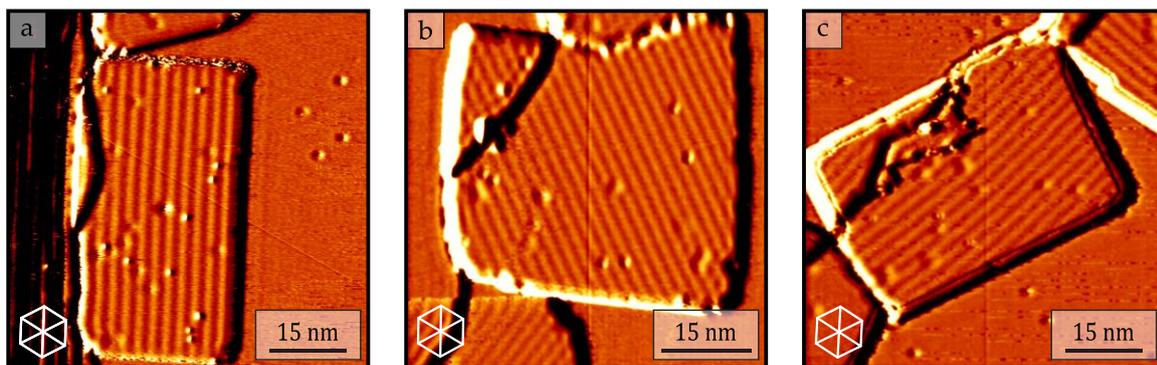


Abbildung 6.5: Topografie dreier NaCl-Inseln auf Ag(111). Die durch das Wachstum entstandenen eindimensionalen Verspannungsgitter bilden Reihen unterschiedlicher Periodizität und verschiedener Ausrichtung gegenüber den kristallographischen Hauptachsen des Silbersubstrats (jeweils gekennzeichnet durch die weißen Hexagone). ($U_{\text{mod}} = 15 \text{ mV}$; $T_{\text{STM}} \approx 8 \text{ K}$; für **a**): $U_{\text{T}} = 0,23 \text{ V}$; $I_{\text{T}} = 0,5 \text{ nA}$; für **b**): $U_{\text{T}} = 0,3 \text{ V}$; $I_{\text{T}} = 0,5 \text{ nA}$; für **c**): $U_{\text{T}} = 0,25 \text{ V}$; $I_{\text{T}} = 0,8 \text{ nA}$.)

6.3 Wachstum von NaCl auf Au(110)

Anders als für Ag(111) und Cu(111) gibt es über das Wachstumsverhalten von Natriumchlorid auf Au(110) bisher wenige Arbeiten. Große Bekanntheit erlangte dieses Probensystem durch die von T. L. Cocker et al. durchgeführten Ultrakurzzeitmessungen mittels des damals neuartigen Konzepts eines THz-STM. Die Kombination der ortsaufgelösten STM-Messung mit Pump-Probe THz-Pulsen ermöglichte die in Femtosekunden zeitaufgelöste Abbildung der Molekülschwingungen einzelner auf NaCl/Au(110) aufgebrachtener Pentacen-Moleküle. Bei den dort gezeigten Messungen wurde unterschieden zwischen Natriumchlorid-Inseln, die auf einer rekonstruierten und auf einer unrekonstruierten Au(110)-Oberfläche gewachsen sind. Weiterführend wurde das Wachstum jedoch nicht analysiert. An dieser Stelle setzt die in der Arbeitsgruppe Möller entstandene Dissertationsschrift von Ebru Ekici [6] und meine Masterarbeit [7] an. **Abbildung 6.6a** zeigt die im Rahmen dieser Arbeiten entstandene LEED-Aufnahme einer sauberen Au(110)-Probe. Der Abstand zwischen den Spots in [001]-Richtung entspricht gerade dem reziproken Abstand der missing-row Rekonstruktion der Au(110)-Oberfläche.

Durch Evaporation von NaCl bilden sich, wie aus der entsprechenden LEED-Aufnahme in **Abbildung 6.6b** hervorgeht, neue Spots in $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Diese hier blau umkreisten Spots lassen auf eine neu entstandene periodische Oberflächenstruktur schließen, die senkrecht zu den Reihen der Oberflächenrekonstruktion von Au(110) steht.

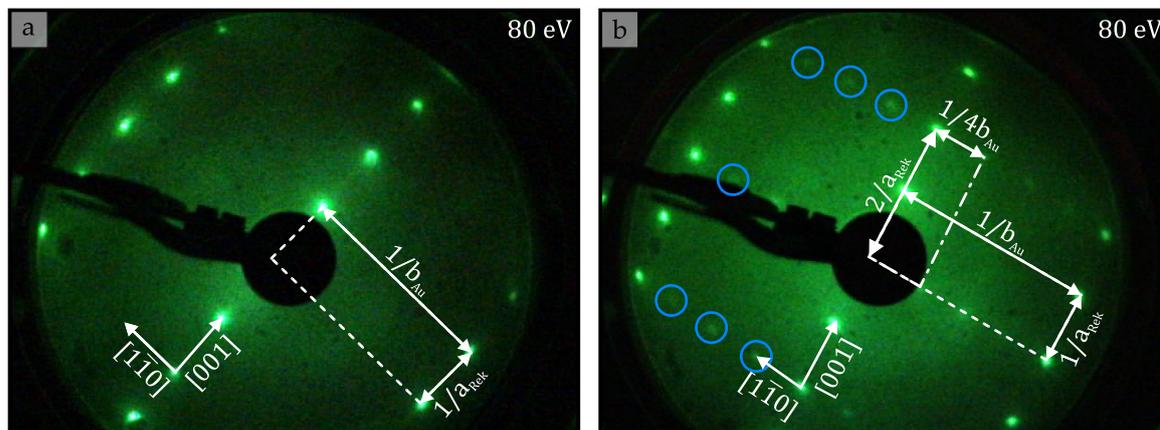


Abbildung 6.6: LEED-Aufnahme **a**) der sauberen Au(110)-Oberfläche und **b**) der mit NaCl bedeckten Au(110)-Oberfläche. Die Evaporation führt zur Entstehung neuer LEED-Spots (blau markiert), die senkrecht zu den Spots der (1×2) -missing-row Rekonstruktion angeordnet sind. Die Elektronenenergie beträgt jeweils 80 eV. (Überarbeitet aus [6, 7].)

Die STM-Aufnahmen in **Abbildung 6.7** sind im Rahmen dieser Arbeit mit dem neu konstruierten STM entstanden und zeigen auch in der Topografie zwei verschiedene Oberflächenstrukturen. Einerseits existieren auf der Oberfläche Bereiche ebener Terrassen, die durch Stufenkanten voneinander getrennt sind (mit ① gekennzeichnet). Andererseits wachsen auf diesen Terrassen Ad-Inseln (②) mit einer Fläche von einigen 10 nm^2 . Innerhalb der Inseln gibt es Bereiche (③) mit einer geringeren Schichthöhe, die entweder in der Insel eingeschlossen sind oder zum Rand der Insel reichen. Die beiden in **Abbildung 6.7b, c** gezeigten Messungen wurden zur Erhöhung des Kontrasts unscharf maskiert (siehe Kapitel 3.3). Hierdurch treten für das menschliche Auge Kanten und Strukturen deutlicher hervor, wodurch sowohl auf den Terrassen als auch auf den Inseln Reihen zu erkennen sind, die verschiedene Periodizitäten aufweisen und in erster Näherung senkrecht aufeinander stehen.

Nach [6] werden die Terrassen durch das Au(110)-Substrat gebildet und nur die Ad-Inseln bestehen aus Natriumchlorid. Folglich entsprechen die Reihen auf den Terrassen der (1×2) -Rekonstruktion der Gold-Oberfläche. Die Reihen auf den Inseln stellen hingegen eine sich beim Inselwachstum ergebende Überstruktur dar.

Ein in dieser Arbeit vorgestelltes geometrisches Modell kann eine solche Überstruktur erklären. Unter der Annahme zweier verschiedener Wachstumsarten auf rekonstruierter und unrekonstruierter Goldoberfläche [5] wurden in [7] hingegen zwei Modelle entwickelt, die beide Reihenstrukturen durch Überstrukturen von Natriumchlorid auf dem Goldsubstrat erklären können. Demnach könnten die Terrassen ebenfalls von NaCl bedeckt sein und eine der (1x2)-Rekonstruktion ähnelnde Überstruktur bilden. Die Inseln wären wie gehabt aus Natriumchlorid.

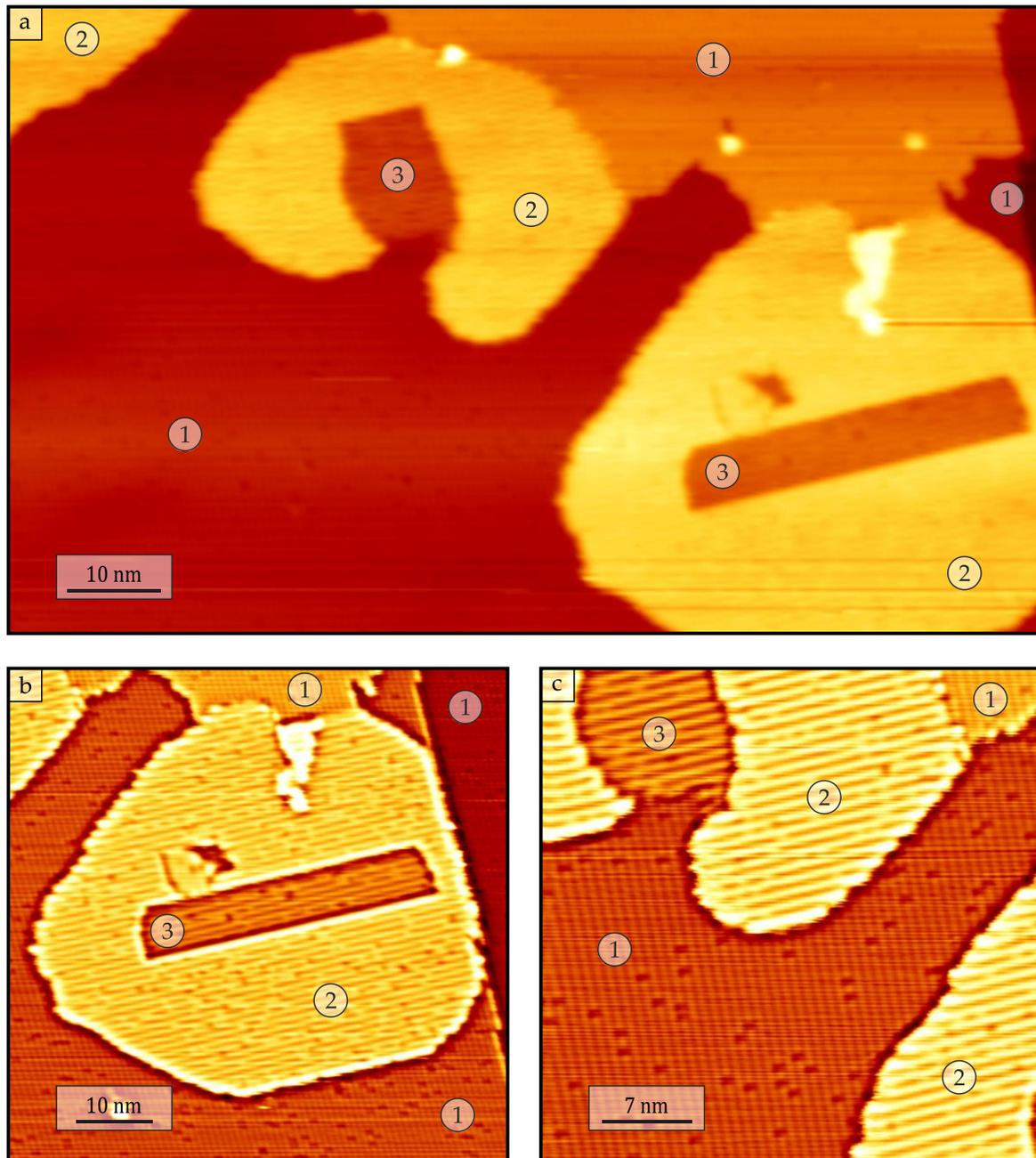


Abbildung 6.7: **a)** Übersichtsaufnahme ($(110 \times 65) \text{ nm}^2$) der mit NaCl bedeckten Au(110)-Probe. Die Ausschnitte in **b)** ($(63 \times 63) \text{ nm}^2$) und **c)** ($(39 \times 39) \text{ nm}^2$) sind unscharf maskiert (siehe Text für ausführliche Erläuterung) dargestellt. ($U_T = 1 \text{ V}$; $I_T = 0,1 \text{ nA}$; $T_{\text{STM}} = 80 \text{ K}$.)

Die Analysen beider Arbeiten basieren auf den gleichen STM-Messungen, die mit einem Vorgänger-Rastertunnelmikroskop aufgenommen wurden. Durch eine defekte Scanpiezoeinheit traten bei den alten STM-Messungen Verzerrungen auf, die nachträglich entzerrt werden mussten. Entsprechend fehleranfällig gestaltet sich die Interpretation der Messdaten. Zur Verifizierung der Ergebnisse wurden die Präparationsschritte deshalb für diese Arbeit wiederholt und die Oberfläche mit dem neu konstruierten STM vermessen (siehe bspw. **Abbildung 6.7**). Um eine möglichst genaue Kalibrierung sicherzustellen, wurden vor Evaporation des Natriumchlorids die in Kapitel 5 beschriebenen Kalibrierungsschritte an der sauberen Au(110)-Oberfläche durchgeführt.

6.4 Eigenschaften von Grenzflächenzuständen

6.4.1 Aktueller Forschungsstand

Aus vergangenen Arbeiten ist bekannt, dass der Oberflächenzustand der (111)-Oberflächen der hier vorgestellten Substrate durch Adsorptionsschichten hindurch als Grenzflächenzustand weiterexistieren kann, jedoch bezüglich der Fermienergie energetisch verschoben ist. Im Falle der Adsorption von Alkalimetallen, wie Barium, geschieht diese Verschiebung zu negativeren Energien und lässt sich mit der Absenkung der Austrittsarbeit durch die Adsorptionsschicht erklären, denn die dadurch verursachte Absenkung des Potentials führt zu einer Verschiebung des Zustands zu tieferen Energien. Auch die Adsorption von Edelgasen oder isolierenden Schichten wie MgO und NaCl führt zur Ausbildung eines Grenzflächenzustands. Doch obwohl auch diese Schichten eine Verringerung der Austrittsarbeit und des Potentials verursachen, erfolgt die Verschiebung des Oberflächenzustands zu höheren Energien. Eine der ersten Arbeiten, in der diese Beobachtung gemacht wurde, stammt von Hövel et al. [92]. Hier wird die Modifikation des Oberflächenzustands der Ag(111)-Oberfläche durch eine monoatomare Schicht Xenon mittels Rastertunnelspektroskopie untersucht, wobei eine Energieerhöhung um 119 meV gegenüber dem Oberflächenzustand sowie eine modifizierte effektive Masse gemessen wurden. Gleiches konnte auch bei der Adsorption von NaCl auf Cu(111) [4], Ag(111) [73] und Au(111) [77, 78] beobachtet werden. Der Betrag der Verschiebung ist dabei substratabhängig.

Eine Erklärung für den vermeintlichen Widerspruch liefern Repp et al. [82] durch Berücksichtigung von Abschirmladungen im Metall. Diese führen zu einer Potentialabsenkung wenige Ångström vor der Oberfläche. Die hinzukommende NaCl-

Schicht schwächt dieses attraktive Potential aufgrund der eigenen Polarisierbarkeit ab, wodurch die Potentialveränderung zwischen der mit NaCl bedeckten und der reinen Metall-Probe direkt vor der Oberfläche positiv ist. Wie in Kapitel 2.6 gezeigt wurde, ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Elektronen im Oberflächenzustand (bzw. hier im Grenzflächenzustand) direkt an der Grenzfläche am höchsten. Entsprechend entscheidet die Potentialveränderung direkt an der Grenzfläche über die Energieverschiebung des Oberflächenzustands, die somit, wie auch im Experiment zu beobachten, zu höheren Energien erfolgt. Unter Berücksichtigung der Absenkung des Potentials durch Anwesenheit der NaCl-Schicht sowie der Ausbildung eines Bildladungspotentials und seiner Abschwächung durch die Polarisierung der NaCl-Schicht lässt sich ein Gesamtpotential aufstellen. Hieraus konnten Repp et al. mit Hilfe des sogenannten „Phase-accumulation“-Modells die Energie der Bandunterkante des Grenzflächenzustands von NaCl auf Cu(111) näherungsweise bestimmen und die Energieverschiebung um (230 ± 30) meV gegenüber dem Oberflächenzustand erklären.

Lauwaet et al. [77] untersuchen in ihren Experimenten NaCl auf Au(111) und beobachten ebenfalls eine Erhöhung der Energie des Grenzflächenzustands gegenüber dem Oberflächenzustand. Die Verschiebung beträgt für die fcc-Region 260 meV und für die hcp-Region 210 meV. Zur Erklärung und Berechnung nehmen auch sie an, dass das Potential insgesamt durch die NaCl-Schicht abgesenkt wird, jedoch der ionische Film gleichzeitig als abstoßendes Potential auf den Oberflächenzustand wirkt. Zudem erweitern sie das Modell von Repp insoweit, als dass das atomare Potential der isolierenden Schicht in die Rechnung explizit miteinbezogen wird. Hieraus ergeben sich zusätzliche Maxima in den Wellenfunktionen des Grenzflächenzustands an den Positionen der einzelnen NaCl-Schichten.

Auch für andere Systeme, wie PTCDA/Ag(111) [93], NaCl/Ag(111) [74] ($\Delta E = 155$ meV) und Ferrocen/Cu(111) [94], konnte eine solche Verschiebung des Shockley-Oberflächenzustands zu höheren Energien beobachtet werden und auf die Polarisierbarkeit der Moleküle zurückgeführt werden.

6.4.2 Messung der differentiellen Leitfähigkeit auf NaCl/Ag(111) und NaCl/Cu(111)

Zur Vermessung des Oberflächen- und Grenzflächenzustands wurde, entsprechend der in Kapitel 2.3 gezeigten Zusammenhänge, die lokale Zustandsdichte mittels differentieller Leitfähigkeitsmessungen (dI/dV -Signal) bestimmt. Die Messungen mittels Punktspektroskopie (**Abbildung 6.8**) wurden bei ausgeschalteter

elektronischer Regelung aufgenommen und zeigen die zu erwartende energetische Verschiebung der Grenzflächenzustände gegenüber der Oberflächenzustände sowohl für Silber als auch für Kupfer. Im Falle von NaCl/Ag(111) ergibt sich die energetische Position der Unterkante des Grenzflächenzustandsbandes zu (92 ± 5) meV und für NaCl/Cu(111) zu (-250 ± 10) meV.

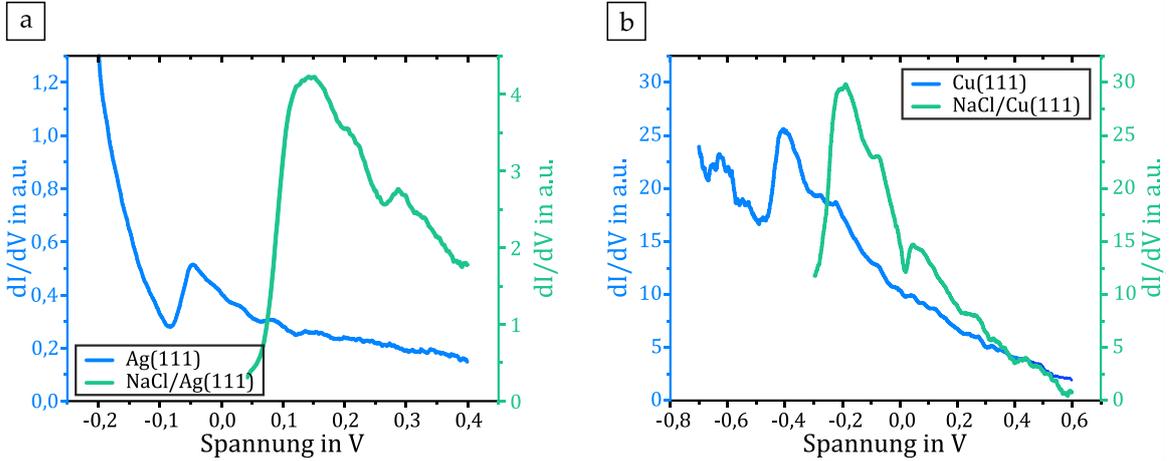


Abbildung 6.8: dI/dV-Punktspektren, die die energetische Verschiebung zwischen Grenzflächenzustand und Oberflächenzustand am Beispiel von **a)** NaCl auf Ag(111) und **b)** NaCl auf Cu(111) zeigen. (Für a): $U_{\text{mod}} = 5$ mV; $I_T = 0,2$ nA; für b): $U_{\text{mod}} = 10$ mV; $I_T = 2$ nA; jeweils bei $T_{\text{STM}} \approx 8$ K.)

Die energetische Verschiebung des Oberflächenzustands wird auch bei der ortsaufgelösten Messung des dI/dV-Signals sichtbar. Entsprechend der in Kapitel 2.6.4 beschriebenen Theorie streuen die Elektronen im Oberflächenzustand an Defekten auf der Oberfläche. Das sich ergebende stehende Wellenfeld ergibt aufgrund der isotropen Ausbreitung der Wellen im k -Raum einen Kreis, der durch die Fouriertransformation des dI/dV-Bildes (**Abbildung 6.9b** und **d**) sichtbar gemacht werden kann. Aus der Dispersionsrelation des quasifreien Elektronengases folgt wiederum der Zusammenhang

$$k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m^*(E - E_0)}. \quad (6.7)$$

Entsprechend der in **Abbildung 6.8** gezeigten dI/dV-Spektren ist der Grenzflächenzustand gegenüber dem Oberflächenzustand zu höheren Energien verschoben. Folglich ist nach Gleichung (6.7) ein kleinerer Wellenvektor k und somit nach $\lambda = 2\pi/k$ eine größere Wellenlänge λ zu erwarten, wenn von einer vergleichbaren effektiven Masse ausgegangen wird. Eben dies kann bei den in **Abbildung 6.9** gezeigten Messungen beobachtet werden. Die Überlagerung der jeweiligen Fouriertransformationen in **Abbildung 6.9e** zeigt beim Vergleich des reinen Silbersubstrats und des mit NaCl bedeckten deutlich den verringerten Kreisradius.

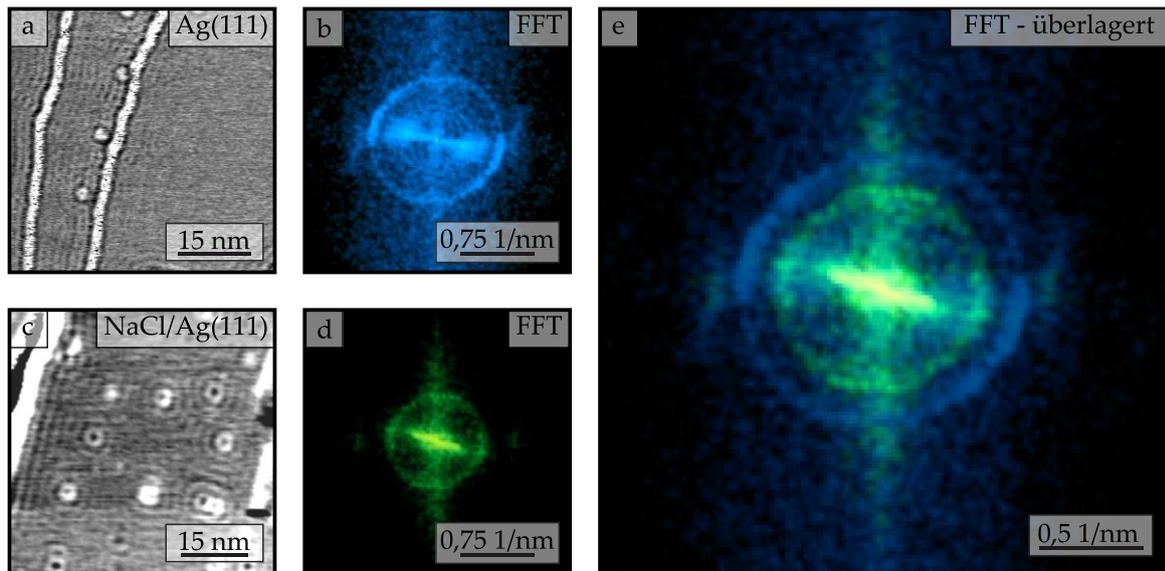


Abbildung 6.9: a), c) dI/dV-Messungen auf einer sauberen Ag(111)-Probe ($(52 \times 52) \text{ nm}^2$) und auf einer NaCl-Insel auf dem Ag(111)-Substrat ($(48 \times 48) \text{ nm}^2$). b), d) zeigen die zugehörigen Fouriertransformationen. Die überlagerte Darstellung in e) verdeutlicht die unterschiedlichen Kreisradien. ($T_{\text{STM}} \approx 8 \text{ K}$; $U_{\text{T}} = 0,3 \text{ V}$; für a): $I_{\text{T}} = 0,5 \text{ nA}$; $U_{\text{mod}} = 15 \text{ mV}$; für c): $I_{\text{T}} = 0,2 \text{ nA}$; $U_{\text{mod}} = 25 \text{ mV}$.)

Auch die Stärke des dI/dV-Signals variiert zwischen dem reinen Ag(111)-Substrat und den mit NaCl bedeckten Bereichen, wie aus der Übersichtsaufnahme in **Abbildung 6.10** hervorgeht, in der Topographie und dI/dV-Signal gegenübergestellt sind. Bei der hier gewählten Farbskala, in der ein hohes dI/dV-Signal weiß und ein niedriges dI/dV-Signal schwarz dargestellt werden, erscheinen bei einer Tunnelspannung von 200 mV die NaCl-Inseln gegenüber dem Substrat hell.

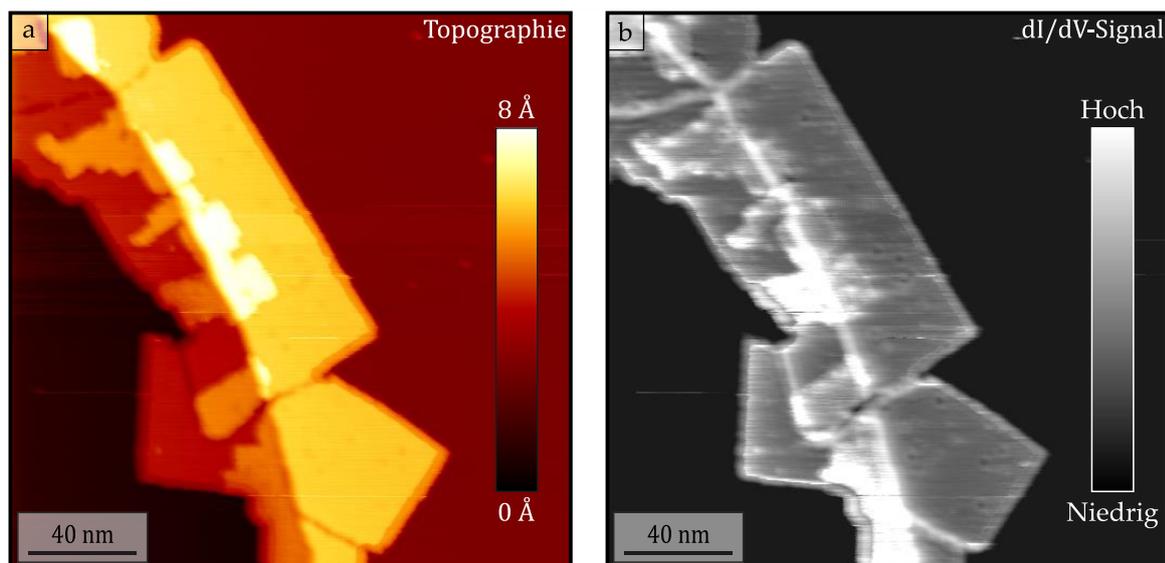


Abbildung 6.10: Der Vergleich von a) Topographie und b) dI/dV-Signal zeigt den durch die energetische Verschiebung von Oberflächenzustand zu Grenzflächenzustand verursachten Kontrast im dI/dV-Signal zwischen Ag(111)-Substrat und NaCl-Inseln. ($(200 \times 200) \text{ nm}^2$; $U_{\text{T}} = 0,2 \text{ V}$; $I_{\text{T}} = 1 \text{ nA}$; $U_{\text{mod}} = 10 \text{ mV}$; $T_{\text{STM}} \approx 8 \text{ K}$.)

7 2D-Systeme in 1D-Potentialen

Die in diesem Kapitel gezeigten experimentellen Ergebnisse dienen als Grundlage für ein in Vorbereitung befindliches Manuskript [95] zur Veröffentlichung in einer Fachzeitschrift. Das Modell zur theoretischen Beschreibung des Problems (Kapitel 7.5) wurde in Zusammenarbeit mit L. Brendel, R. Robles, N. Lorente und R. Möller entwickelt und ist ebenfalls Teil des Manuskripts.

7.1 Aktueller Forschungsstand

Die Bewegung der Elektronen im Shockley-Oberflächenzustandsband parallel zur Oberfläche kann adäquat durch das Modell freier Elektronen beschrieben werden. Die zugehörige Dispersionsrelation ist nach Kapitel 2.6.1 durch $E(\mathbf{k}_{\parallel}) = E_0 + \hbar k_{\parallel}^2 / 2m^*$ gegeben. Probensysteme wie die (111)-Oberflächen der Edelmetalle Silber, Gold und Kupfer, die einen Shockley-Oberflächenzustand besitzen, können demzufolge als Modellsysteme dienen, um äußere Einflüsse auf das freie Elektronengas experimentell zu untersuchen. Aufgrund der starken Lokalisierung der Elektronen an der Oberfläche nehmen dabei insbesondere oberflächennahe Veränderungen Einfluss auf die Dispersionsrelation. Wie in Kapitel 6.4 diskutiert wurde, können zum Beispiel dünne Adsorptionsschichten aus Natriumchlorid eine energetische Verschiebung des Oberflächenzustands bewirken, der in diesem Fall als Grenzflächenzustand bezeichnet wird. Auch geometrische Veränderungen der Oberfläche können Einfluss auf die Elektronen im Oberflächenzustand nehmen. Insbesondere periodische Strukturen finden hierbei große Beachtung, da solche Oberflächen den idealen Spielraum bieten, um quasifreie Elektronen in schwachen periodischen Potentialen an der Probenoberfläche zu untersuchen. In der Fachliteratur finden sich zahlreiche solcher periodischen Oberflächenstrukturen, von denen einige exemplarisch hier genannt seien. Die reine Substratoberfläche kann beispielsweise Rekonstruktionen zeigen, die ein periodisches Übergitter formen. Für Au(111) handelt es sich um die sogenannte Fischgräten-Rekonstruktion, die auch nach Adsorption atomarer NaCl-Schichten bestehen bleibt und zur Korugation der Adsorptionsschichten führt [78]. Auch „vicinal surfaces“³, wie Au(23 23 21) [3], die sich durch stark gestufte Oberflächen auszeichnen, können Rekonstruktionlinien senkrecht zu den Stufenkanten zeigen. Aufgrund der gerin-

³ Als vicinal surfaces (aus dem Englischen: *benachbarte Oberflächen*) werden Substratoberflächen bezeichnet, deren Flächennormale nur wenig von einer kristallografischen Hauptachse abweicht.

gen Breite der einzelnen Terrassen kann die periodische Struktur dabei als eindimensionales Array behandelt werden. Die Adsorption einer Monolage Silber auf Cu(111) führt bei geeigneten Substrattemperaturen zur Bildung dreieckiger Überstrukturen [96–98] und wie in den Kapiteln 6.1 und 6.2 am Beispiel von NaCl auf Ag(111) und Cu(111) gezeigt wurde, kann auch das inkommensurable Wachstum von ultradünnen Adsorptionsschichten (z.B. NaCl [4, 73], NTCDA [99], PTCDA [100] oder MgO [2]) auf den Einkristalloberflächen zur Bildung eindimensionaler periodischer Verspannungsgitter führen. Auf die Elektronen im Oberflächen- beziehungsweise Grenzflächenzustand wirken solche Gitter wie schwache periodische Potentiale. Solche Potentiale führen für ein eindimensionales Elektronensystem entsprechend dem Modell quasifreier Elektronen zur Entartung der Energie-Eigenwerte am Rand der ersten Brillouin-Zone und dadurch zur Entstehung von Bandlücken. Arbeiten an den genannten und artverwandten Systemen konnten entsprechende Bandlücken durch Methoden wie die Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie oder die winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie experimentell nachweisen [2–4, 96, 97, 99–101]. Auch die theoretische Berechnung der Dispersionsrelation des Shockley-Oberflächenzustands mittels Dichtefunktionaltheorie stützt diese Erkenntnis [99].

Durch die ortsaufgelöste Messung des dI/dV -Signals kann die lokale Zustandsdichte (LDOS) auch als Funktion des Ortes abgebildet werden. Gemäß dem Modell quasifreier Elektronen (Kapitel 2.5) führt ein (eindimensionales) periodisches Potential bei einem rein eindimensionalen Elektronensystem an der Zonengrenze zu zwei stehenden Bragg-Wellen, die um π gegeneinander phasenverschoben sind (Gleichung (2.33)) und als Modulation in der LDOS sichtbar werden. Die Energie an der Zonengrenze bestimmt sich entsprechend der Dispersionsrelation des freien Elektronengases aus $E(\pi/p) = E_0 + \frac{\hbar^2}{2m^*} \cdot \left(\frac{\pi}{p}\right)^2$ und ist folglich von der Periodizität p des periodischen Potentials, der reduzierten Elektronenmasse m^* sowie der Grundzustandsenergie E_0 abhängig. Bei dieser Energie liegt im eindimensionalen Fall die diskutierte Bandlücke vor. Für Energien weit entfernt von der Bandlücke ist nach diesem Modell keine Modulation der LDOS zu erwarten.

Wird das Elektronensystem nun auf zwei Dimensionen erweitert, das Potential aber eindimensional belassen, ist, wie in Kapitel 7.5.2 noch ausführlich diskutiert wird, ein Verschwinden der Modulation oberhalb der Energie der eindimensionalen Zonengrenze zu erwarten. Diskrepant zu dieser Vorhersage zeigen Messungen der lokalen Zustandsdichte auf der mit MgO modifizierten Au(111)-Oberfläche sowohl nahe der Zonengrenze als auch für größere Energien das eindimensionale

Verspannungsgitter mit energieunabhängiger Periodizität [2]. Der Idee einer Dispersionskurve folgend wurde die Energie als Funktion des vermeintlichen k -Vektors dargestellt, was für Energien oberhalb der Zonengrenze zu einer vertikalen Linie führt. Dies würde einem maximalen Wellenvektor der senkrecht zu den Streifen propagierenden Elektronen entsprechen. Außerdem wird an der Zonengrenze die Öffnung einer Bandlücke beobachtet. In einer Arbeit, in der das inkommensurable Wachstum von NaCl auf Cu(111) studiert wird, wird ebenfalls die Entstehung einer Bandlücke gemessen und oberhalb dieser Energie in der lokalen Zustandsdichte eine in der Energie unveränderliche periodische Struktur beobachtet [4, 83]. Zur Erklärung wird in [83] die Separierbarkeit des Systems angeführt. Verlaufen die Streifen des Verspannungsgitters senkrecht zur x -Richtung, könne immer ein $k_y \neq 0$ gefunden werde, sodass die Energie der x -Komponente an der Bandlückenoberkante liegt. Die zugehörige stehende Welle besitzt somit die Periodizität des Verspannungsgitters. Diese Überlegung würde einerseits nur für Energien oberhalb der Zonengrenze gültig sein und andererseits die Beiträge aller anderen Paare von k_x und k_y außer Acht lassen. Ob eine solche Annahme zu rechtfertigen und als Erklärung gültig ist, gilt es zu diskutieren. Weiterhin stellt sich die Frage, inwieweit die Erklärung zur Entstehung einer Bandlücke aus dem eindimensionalen Fall in den zweidimensionalen Fall übertragen werden kann und weshalb in früheren Arbeiten auch im zweidimensionalen Fall eine Bandlücke beobachtet werden konnte.

7.2 Probensystem: NaCl/Ag(111)

Um den Einfluss eines eindimensionalen periodischen Potentials auf einen zweidimensionalen Grenzflächenzustand zu untersuchen, wurden für die nachfolgend gezeigten Messungen zwei auf dem Ag(111)-Substrat gewachsene NaCl-Inseln gewählt, die aufgrund des inkommensurablen Wachstums ein Verspannungsgitter aus parallelen Reihen zeigen.

7.2.1 Ortsaufgelöste Abbildung der Topografie

Die erste NaCl-Insel ist in **Abbildung 7.1a** gezeigt. Sie überwächst zu einem kleinen Teil eine der Silber-Stufenkanten. Die Verspannungsreihen schließen mit einer der kristallographischen Hauptachsen des Substrats einen Winkel von circa 30° ein und haben, wie aus dem in **Abbildung 7.1b** gezeigten Linienprofil ersichtlich wird, zueinander einen Abstand von $(2,3 \pm 0,1)$ nm.

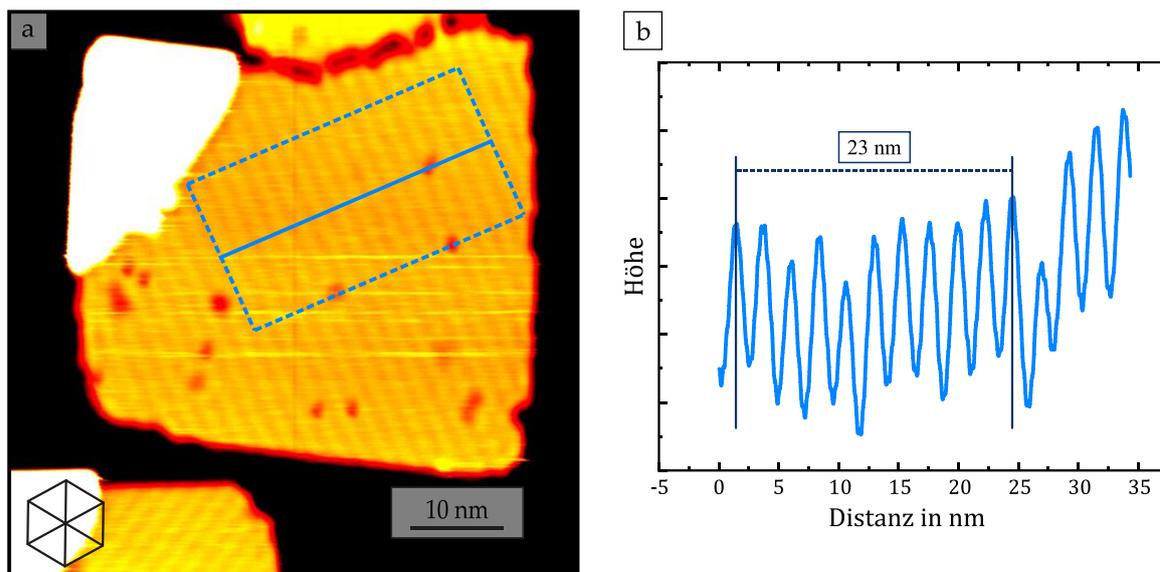


Abbildung 7.1: **a)** Topografie ($(63 \times 63) \text{ nm}^2$) einer NaCl-Insel, die teilweise an der oberen linken Ecke eine Ag(111)-Stufenkante überwächst. Im Inneren sind die Reihen des 2D-Verspannungsgitters zu erkennen. Das Hexagon zeigt die 3 kristallographischen Hauptachsen von Ag(111). **b)** Das über 550 Linien gemittelte Linienprofil gibt die Distanz von 10 Reihen zu 23 nm an, womit sich eine Periodizität von 2,3 nm ergibt. ($U_T = 0,32 \text{ V}$; $I_T = 0,5 \text{ nA}$; $U_{\text{mod}} = 15 \text{ mV}$; $T_{\text{STM}} \approx 8 \text{ K}$.)

Wird die Tunnelspannung variiert, verändert sich auch die gemessene Korrugationstiefe der Verspannungsreihen (**Abbildung 7.2**). Bei Erhöhung der Energie erhöht sich zunächst auch die Modulationstiefe, um zwischen 0,26 eV und 0,27 eV mit circa $(1,6 \pm 0,2) \text{ pm}$ ihr Maximum zu erreichen. Die Tiefe meint hier den Abstand zwischen einem Minimum und einem Maximum, also den Spitze-Tal-Wert der Modulation. Zu höherer Energie wird sie wieder kontinuierlich verringert und erreicht im betrachteten Energiebereich bei 0,37 eV mit $(0,4 \pm 0,2) \text{ pm}$ ihren Minimalwert. In der späteren Auswertung wird die Korrugationstiefe für beliebige Energien E benötigt. Es ist somit ein funktionaler Zusammenhang $\Delta z(E)$ gesucht.

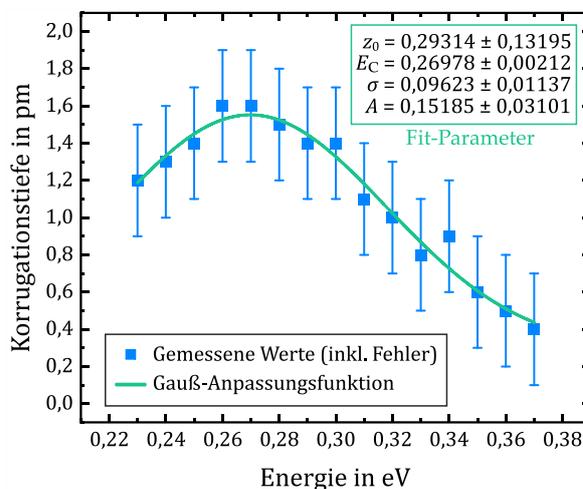


Abbildung 7.2: Aufgetragen ist die Korrugationstiefe der Verspannungsreihen als Funktion der Energie. An die Messwerte ist eine Gaußfunktion (Gl. (7.1)) mit den im Kasten angegebenen Parametern angepasst worden.

Eine besonders einfache Beschreibung gelingt beispielsweise durch eine Gaußfunktion der Form

$$\Delta z(E) = z_0 + \frac{A}{\sigma \cdot \sqrt{\pi/2}} e^{-2\left(\frac{E-E_c}{\sigma}\right)^2}. \quad (7.1)$$

wie die grüne Linie in **Abbildung 7.2** zeigt. Die zugehörigen Anpassungsparameter sind gegeben durch

$$\begin{aligned} z_0 &= 0,29314 \pm 0,13195 \\ E_c &= 0,26978 \pm 0,00212 \\ \sigma &= 0,09623 \pm 0,01137 \\ A &= 0,15185 \pm 0,03101. \end{aligned} \quad (7.2)$$

Die Funktion erreicht in guter Übereinstimmung mit den Messwerten ihren maximalen Wert von circa 1,5 pm bei einer Energie von circa 0,27 eV.

Die zweite im Anschluss ausführlich charakterisierte Insel ist in **Abbildung 7.3a** gezeigt. Sie wächst auf der unteren Terrasse entlang einer der Stufenkanten des Silbersubstrats. Die Reihen des Verspannungsgitters sind parallel zu den Inselkanten ausgerichtet und haben nach **Abbildung 7.3b** zueinander einen Abstand von $(2,55 \pm 0,1)$ nm. Die Periodizität ist somit größer als die der ersten Insel.

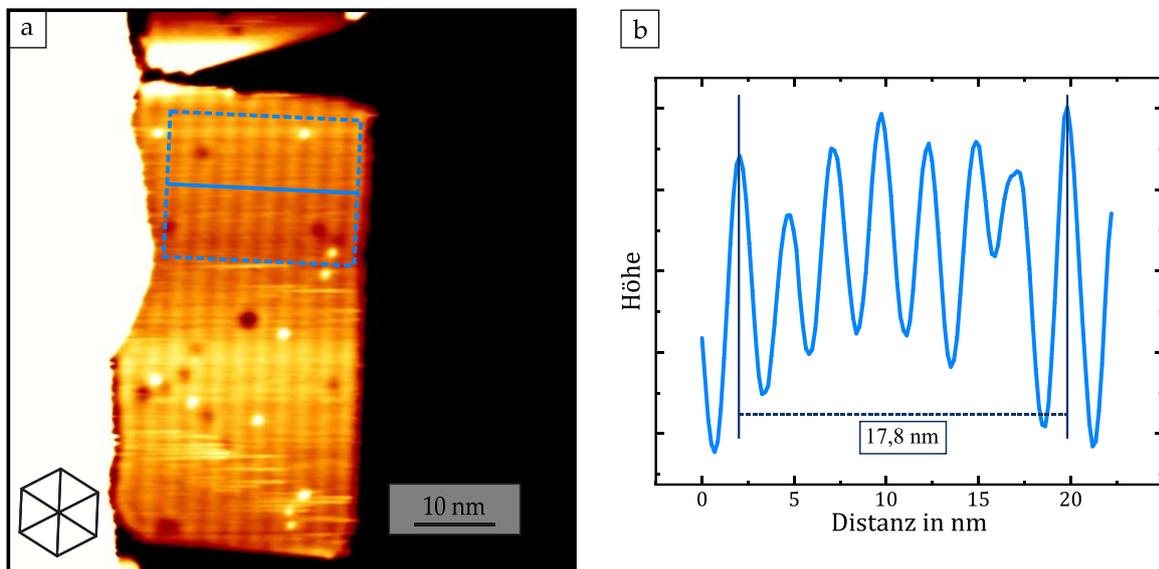


Abbildung 7.3: a) Topografie ($(68 \times 68) \text{ nm}^2$) einer NaCl-Insel, die entlang einer Stufenkante auf der unteren Terrasse des Ag(111)-Substrats wächst. Im Inneren sind die Reihen eines 2D-Verspannungsgitters zu erkennen. Das Hexagon zeigt die 3 kristallographischen Hauptachsen von Ag(111). **b)** Aus dem Linienprofil lässt sich die Periodizität durch Vermessung des Abstands von sieben Reihen bestimmen. ($U_T = 0,28 \text{ V}$; $I_T = 0,5 \text{ nA}$; $U_{\text{mod}} = 15 \text{ mV}$; $T_{\text{STM}} \approx 8 \text{ K}$.)

7.2.2 Ortsaufgelöste Abbildung des dI/dV -Signals

In **Abbildung 7.4** und **Abbildung 7.5** sind ortsaufgelöste Messungen der differentiellen Leitfähigkeit auf den Natriumchlorid-Inseln bei verschiedenen Tunnelspannungen gezeigt. In der jeweils linken Kachel ist die Messung im Realraum abgebildet und in der rechten Kachel die zugehörige nachträglich berechnete Fouriertransformation (FFT) gezeigt. Im Falle der ersten Insel wurde die Spannung in 0,01 V Schritten von 0,23 V auf 0,43 V erhöht. Für die zweite Insel wurde dieselbe Schrittweite gewählt, jedoch ein Spannungsbereich von 0,19 V bis 0,28 V betrachtet. Zur Hervorhebung der Merkmale auf den NaCl-Inseln wurde in beiden Fällen eine kontrastoptimierte Darstellung gewählt, weshalb in jedem Bild eine eigene Grauskala verwendet wird. Zum quantitativen Vergleich der Absolutwerte sowie der Variation des gemessenen dI/dV -Signals sind im Anhang (**Abbildung 10.3** und **Abbildung 10.4**) die entsprechenden Messungen mit einer Grauskala gezeigt, die die normierte differentielle Leitfähigkeit wiedergibt. Bei der Berechnung der Fouriertransformationen wurden Ebenenmasken verwendet, um die Beiträge, die von der NaCl-Insel stammen, von denen des Silbersubstrats zu trennen. Im Falle der ersten Insel (**Abbildung 7.4**) beinhaltet die Fouriertransformation nur noch die Beiträge der NaCl-Insel (hellblaues Signal). Für die zweite Insel (**Abbildung 7.5**) wurde die vorliegende Punktsymmetrie ausgenutzt, die erlaubt ohne Informationsverlust nur eine Hälfte des k -Raums darzustellen. So können die Signale der NaCl-Insel und des Ag(111)-Substrats in ein- und demselben Bild nebeneinander gezeigt werden, wobei das blaue Signal der NaCl-Insel und das rote Signal dem Silbersubstrat zuzuordnen sind. Die qualitative Darstellung des dI/dV -Signals zeigt im Inneren der Inseln eine prägnante und dominierende eindimensionale periodische Modulation, die für alle Energien exakt dieselbe Periodizität beibehält und sowohl in Periodizität als auch in Ausrichtung mit den in der Topografie gemessenen Verspannungsreihen übereinstimmt. Sie führt folgerichtig in der Fouriertransformation der NaCl-Inseln (hellblau und dunkelblau) zu zwei diskreten Punkten, die zur Hervorhebung rot beziehungsweise blau umkreist sind. Die Intensität der Punkte verändert sich bei Variation der Energie, ihre Position und damit auch der Abstand zum Ursprung bleibt jedoch unverändert. Sie liegen für die zweite Insel auf der horizontalen Achse durch den Ursprung, wobei in der hier gewählten reduzierten Darstellung nur einer der beiden Punkte sichtbar ist. Für die erste Insel schließt die Verbindungslinie zwischen den beiden Punkten einen Winkel von circa 25° zur horizontalen Achse durch den Ursprung ein. In der Nähe von Defekten und Inselkanten bilden sich zusätzlich aufgrund von Streuung stehende Wellen aus, die ebenfalls zu einer Modulation des dI/dV -Signals führen.

Im Falle der Punktdefekte resultiert dies in einem konzentrischen stehenden Wellenbild mit dem Punktdefekt im Zentrum. Die Modulation besitzt dabei eine in der Energie veränderliche Periodizität. Dem diskreten FFT-Signal im Beitrag der NaCl-Insel ist daher eine kreisförmige Ring-Struktur überlagert, deren Radius mit ansteigender Energie wächst und einer Energiekontur im k -Raum entspricht.

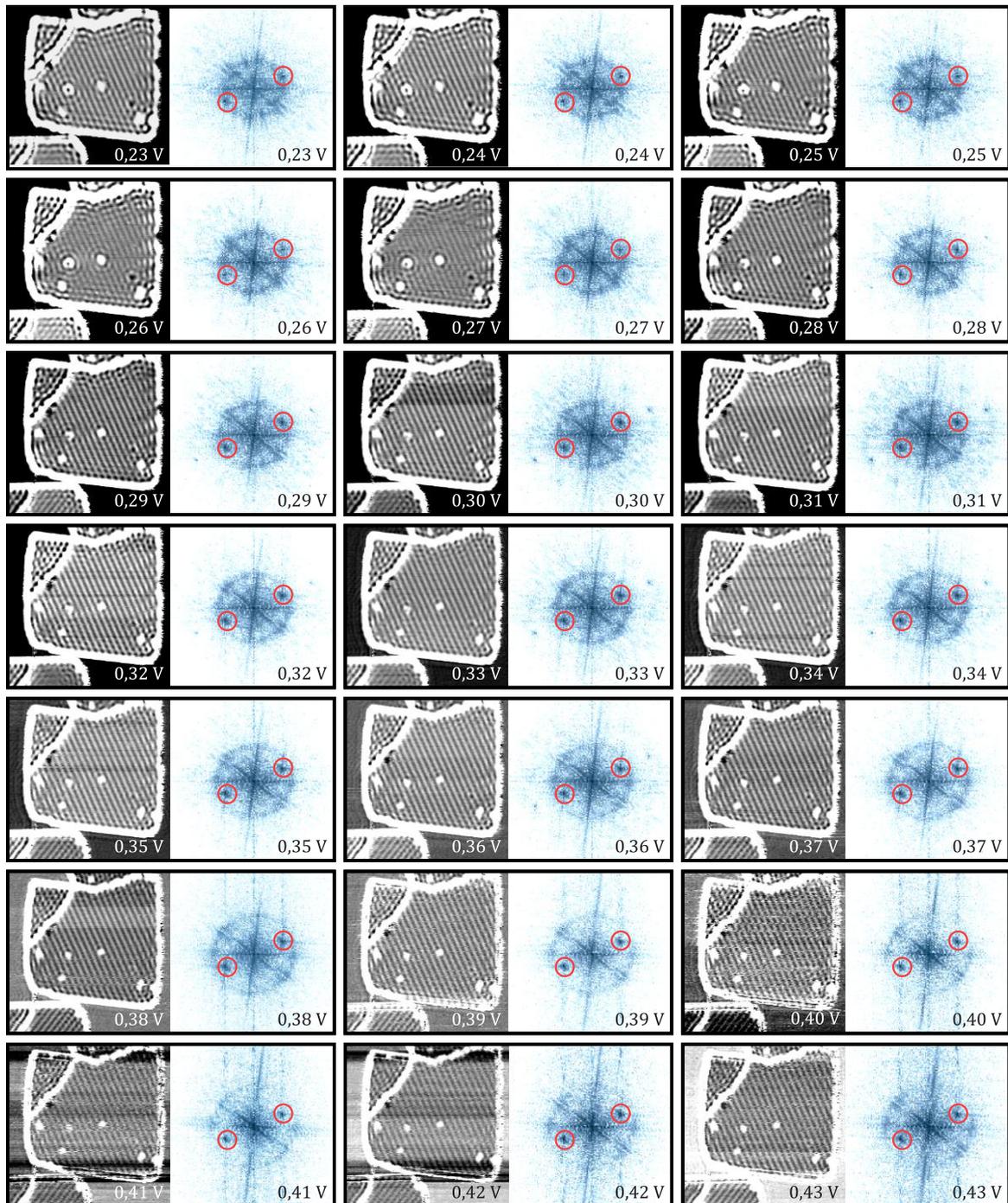


Abbildung 7.4: dI/dV Messungen ($(63 \times 63) \text{ nm}^2$) bei 21 verschiedenen Spannungen. Das jeweils linke Bild jeder Kachel zeigt das gemessene Signal im Realraum und das rechte Bild die zugehörige Fouriertransformation. In Letzterem wird deutlich, dass die Position der diskreten Punkte, die hier rot umkreist sind, energieunabhängig ist. ($I_T = 0,5 \text{ nA}$; $U_{\text{mod}} = 15 \text{ mV}$; $T_{\text{STM}} \approx 8 \text{ K}$.)

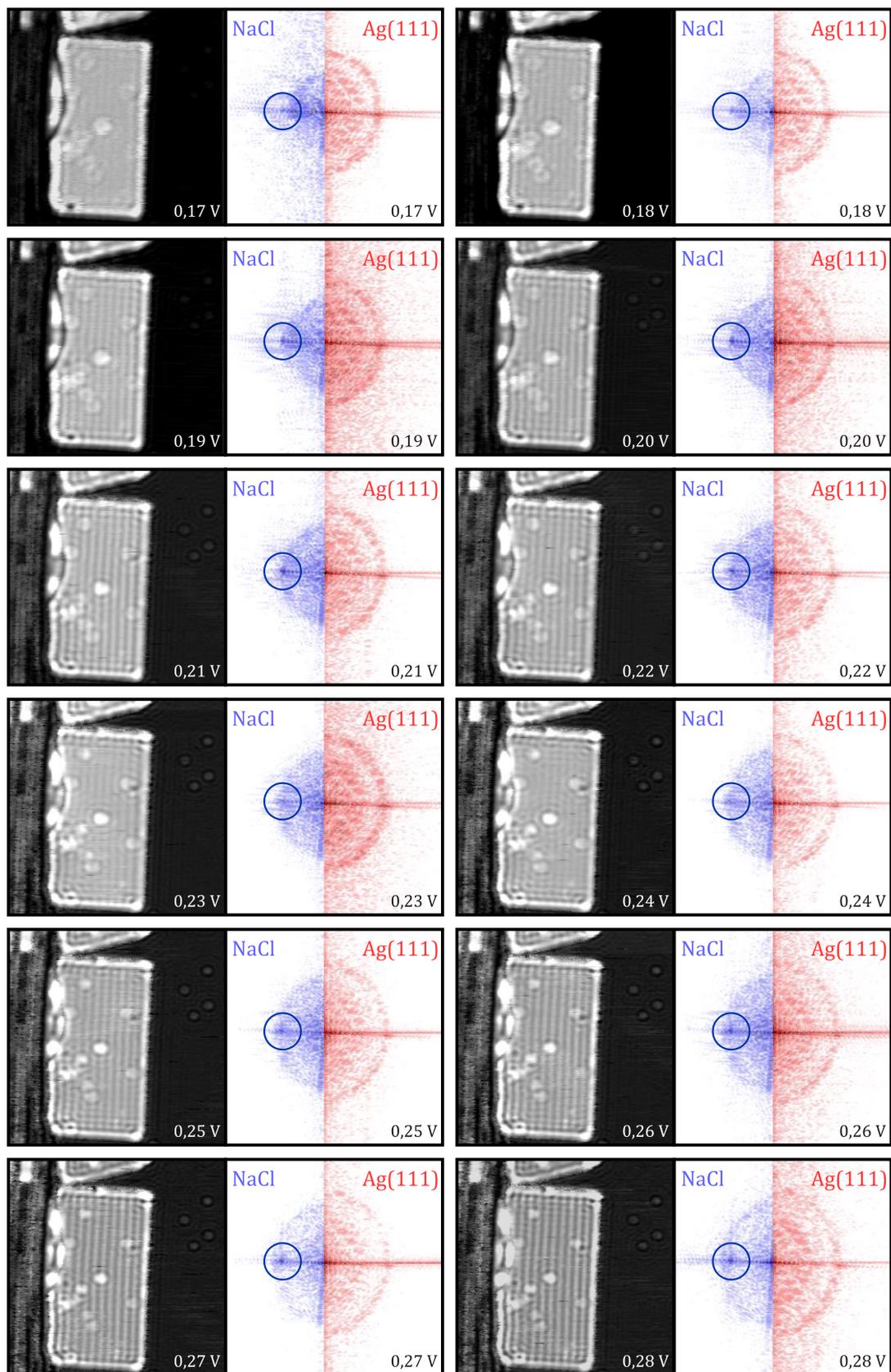


Abbildung 7.5: dI/dV Messungen ($(68 \times 68) \text{ nm}^2$) bei 12 verschiedenen Spannungen. Das jeweils linke Bild jeder Kachel zeigt das gemessene Signal im Realraum und das rechte Bild die zugehörige Fouriertransformation. In Letzterem wird deutlich, dass die Position der diskreten Punkte, die hier blau umkreist sind, energieunabhängig ist. ($I_T = 0,5 \text{ nA}$; $U_{\text{mod}} = 15 \text{ mV}$; $T_{\text{STM}} \approx 8 \text{ K}$.)

7.2.3 Charakterisierung der durch Streuung verursachten Modulation der LDOS auf Ag(111)

Für eine genauere Analyse des FFT-Signals der Ag(111)-Oberfläche (rotes Signal in der jeweils rechten Kachel in **Abbildung 7.5**) ist es in **Abbildung 7.6c** für eine Energie von 270 meV noch einmal vollständig dargestellt. Eine Streckung um 10 % in horizontaler Richtung ist nötig, um die leichte elliptische Verzerrung auszugleichen. Daneben ist ein Ausschnitt der dI/dV -Messung auf dem Silbersubstrat gezeigt (**Abbildung 7.6b**). Wie auch schon für NaCl diskutiert, bilden die vier hier zu sehenden Punktdefekte Streuzentren für die Elektronenwellen, woraus jeweils ein konzentrisches stehendes Wellenbild mit dem Punktdefekt im Zentrum resultiert. Im FFT-Signal führt dies zu einer ringförmigen Struktur, deren Radius mit ansteigender Energie anwächst. Wie bereits in Abschnitt 6.4.2 diskutiert wurde und auch in **Abbildung 7.5** deutlich wird, hat dieser Ring aufgrund der energetischen Verschiebung zwischen Grenzflächen- und Oberflächenzustand einen größeren Radius als der Kreis im FFT-Signal der NaCl-Insel. Zusätzlich zum äußeren Ring zeigt das FFT-Signal von Ag(111) auch in dessen Inneren einen kreisförmigen Bereich, dessen Radius im Rahmen der hier möglichen Beobachtungsgenauigkeit energieunabhängig ist. Zur Mitte nimmt die Signalstärke dabei ab. Beide Strukturen sind in **Abbildung 7.6c** noch einmal durch zwei blaue gestrichelte Kreise hervorgehoben. Der Radius des äußeren Kreises bestimmt sich dabei zu $k = (0,19 \pm 0,03) \frac{1}{\text{\AA}}$ und der der inneren Scheibe zu $k = (0,1 \pm 0,03) \frac{1}{\text{\AA}}$.

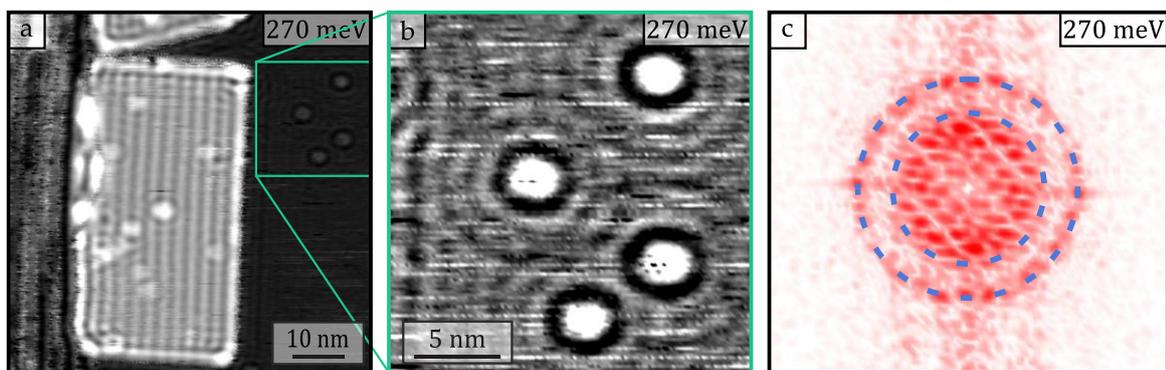


Abbildung 7.6: **a)** dI/dV -Messung der auf Ag(111) gewachsenen NaCl-Insel bei einer Tunnelspannung von 270 meV. **b)** Der gewählte Ausschnitt zeigt vier Defekte auf dem Ag(111)-Substrat, die konzentrische Streuwellen verursachen. **c)** Das zugehörige FFT-Bild zeigt zwei separierbare Anteile: eine Ringstruktur mit großem Radius und innenliegend eine ausgefüllte Kreisscheibe mit kleinerem Radius. ($I_T = 0,5 \text{ nA}$; $U_{\text{mod}} = 15 \text{ mV}$; $T_{\text{STM}} \approx 8 \text{ K}$.)

Es gilt zunächst zu beachten, dass in erster Näherung (Gl. (2.17)) für die differentielle Leitfähigkeit unter der Annahme kleiner Spannungen der Zusammenhang

$$\frac{d}{dV} [I(V)] \propto e \cdot \text{LDOS}(eV) \cdot T(eV, V, z) \quad (7.3)$$

gilt. Mit V ist hierbei nach Konvention die Tunnelspannung gemeint. Die differentielle Leitfähigkeit ist somit proportional zur lokalen Zustandsdichte bei der Energie eV und dem Transmissionsfaktor $T(eV, V, z)$, der entsprechend der WKB-Näherung für planare Elektroden nach Gleichung (2.19) durch

$$T(E, eV, z) \propto \exp\left(-2z \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left(\bar{\phi} + \frac{eV}{2} - E\right)}\right) = \exp(-2\kappa z) \quad (7.4)$$

gegeben ist. Eine örtliche Variation des Abstandes z zwischen Spitze und Probe führt entsprechend der exponentiellen Abhängigkeit folglich auf eine veränderte differentielle Leitfähigkeit. Wie in [14] vorgeschlagen wird, kann die differentielle Leitfähigkeit von der Variation in z bereinigt werden, indem durch den Transmissionsfaktor dividiert wird. Diese Größe gibt dann nach Gleichung (7.3) in guter Näherung die lokale Zustandsdichte bei der Energie eV wieder.

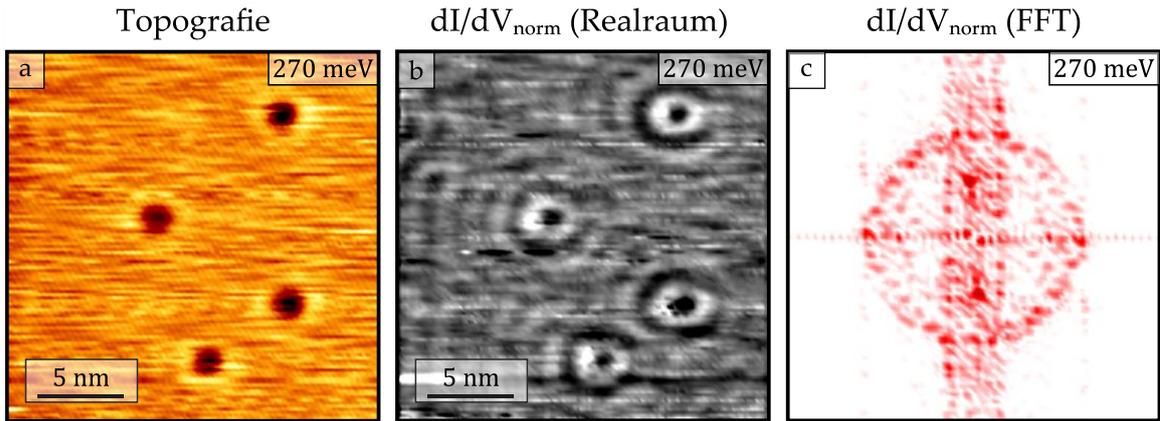


Abbildung 7.7: **a)** Topografie des in Abbildung 7.6a gezeigten Ausschnitts des Ag(111)-Substrats. **b)** Zugehöriges dI/dV -Bild, das entsprechend der Erklärung im Text mit dem Transmissionsfaktor normiert wurde. **c)** Im Anschluss an die Normierung berechnetes FFT-Bild. ($I_T = 0,5$ nA; $U_T = 0,27$ V; $U_{\text{mod}} = 15$ mV; $T_{\text{STM}} \approx 8$ K.)

Unter der Annahme einer vollkommen flachen Probenoberfläche kann die Topografie (**Abbildung 7.7a**) als reine Variation des Spitzen-Proben-Abstands verstanden werden. Hierüber kann für jeden Ort der passende Transmissionsfaktor T berechnet werden. Dividiert man das dI/dV -Signal durch diesen Faktor erhält man die in **Abbildung 7.7b** dargestellte normierte dI/dV -Messung, wobei $\kappa = 0,01$ pm⁻¹ verwendet wurde. **Abbildung 7.7c** zeigt die zugehörige Fouriertransformation. Der Vergleich zwischen dieser Fouriertransformation und der in

Abbildung 7.6c gezeigten offenbart als wesentlichen Unterschied die fehlende innere ausgefüllte Kreisscheibe. Es liegt somit der Schluss nahe, dass dieser innere Kreis im FFT-Signal nicht durch die Zustandsdichte bei einer Energie von eV bestimmt wird, sondern die Variation des Spitzen-Proben-Abstands wiedergibt, die sich aus einem örtlich veränderlichen Tunnelstrom ergibt. Der äußere Kreis bleibt hingegen trotz Normierung bestehen. Zur Analyse der Modulation, die durch diesen verbliebenden (äußeren) Ring in der Fouriertransformation des dI/dV -Signals wiedergegeben wird, wurde dieser Beitrag für verschiedene Tunnelspannungen herausgefiltert und einzeln zurück in den Realraum transformiert. Wie die Auftragung in **Abbildung 7.8** zeigt, ist die Periodizität der Modulation stark energieabhängig. Wird die Tunnelspannung und damit die Energie der tunnelnden Elektronen erhöht, nimmt die Periodizität der stehenden Wellen ab. Folgerichtig erhöht sich im Signal der LDOS die Zahl der Intensitätsminima zwischen den beiden rechten Adsorbaten von fünf (**Abbildung 7.8a**) auf sechs (**Abbildung 7.8c**). Dieses Verhalten ist für Elektronen im Oberflächenzustand zu erwarten, die an Defekten an der Oberfläche streuen. Vergrößert sich die Energie, vergrößert sich entsprechend der Dispersionsrelation des Oberflächenzustands auch ihr k -Vektor und die Wellenlänge nimmt ab.

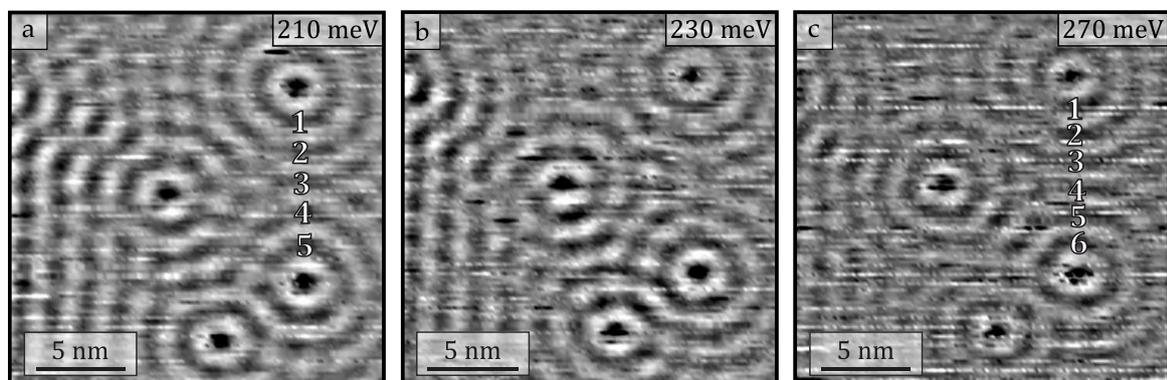


Abbildung 7.8: Fouriergefiltertes dI/dV -Signal eines Probenbereichs des Ag(111)-Substrats mit vier Streuzentren für drei verschiedene Energien, wobei nur die Anteile des äußeren Kreises aus **Abbildung 7.6c** zurücktransformiert wurden. ($I_T = 0,5 \text{ nA}$; $U_{\text{mod}} = 15 \text{ mV}$; $T_{\text{STM}} \approx 8 \text{ K}$.)

7.2.4 Charakterisierung der durch Streuung verursachten Modulation der LDOS auf NaCl(100)

Zur Auswertung der Modulation im dI/dV -Signal der NaCl-Inseln sei zunächst nur der Anteil betrachtet, der aus der Streuung an Defekten resultiert. Hierzu werden aus den Fouriertransformationen in **Abbildung 7.5** die diskreten Punkte herausgenommen und das Bild anschließend in den Realraum zurücktransformiert.

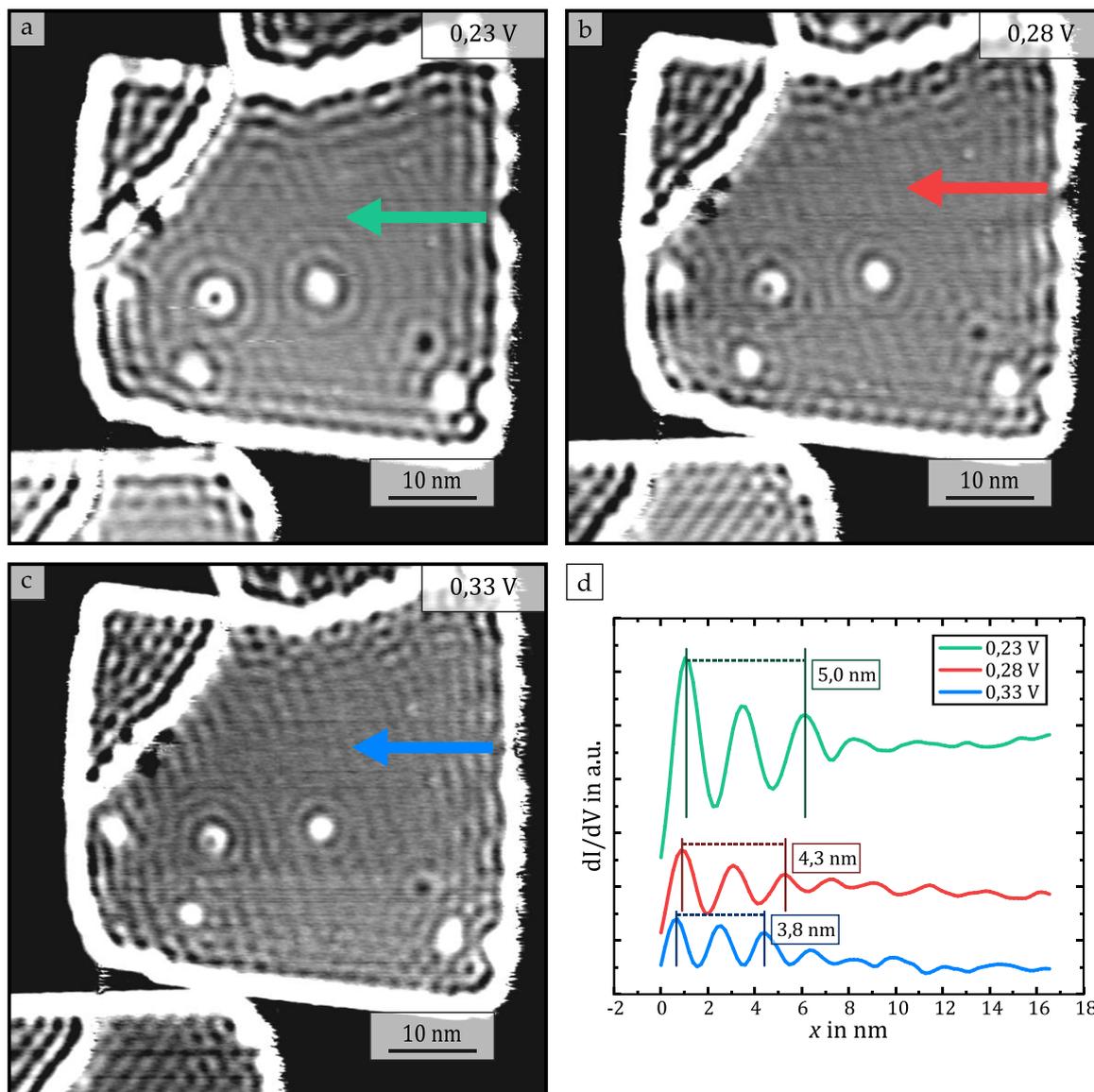


Abbildung 7.9: a-c) FFT-gefilterte dI/dV -Messungen ($(63 \times 63) \text{ nm}^2$) bei drei verschiedenen Tunnelspannungen, in denen die Periodizität des Verspannungsgitters herausgenommen wurde. d) Aus den zugehörigen Linienprofilen lässt sich die Periodizität der stehenden Wellen bestimmen, deren Amplitude mit dem Abstand zur Barriere abklingt. ($I_T = 0,5 \text{ nA}$; $U_{\text{mod}} = 15 \text{ mV}$; $T_{\text{STM}} \approx 8 \text{ K}$.)

In **Abbildung 7.9** sind beispielhaft für drei Spannungen die so erzeugten Bilder gezeigt. Die Farbskala wurde hierbei erneut für jedes Bild einzeln kontrastoptimiert gewählt. Betrachtet man das stehende Wellenfeld in der Nähe der zwei nebeneinanderliegenden Punktdefekte in der Mitte der Insel, lässt sich bereits durch Abzählen der Intensitätsmaxima erkennen, dass sich die Wellenlänge bei Erhöhung der Energie verringert. So erhöht sich die Anzahl der Maxima von fünf bei 0,23 V auf sechs bei 0,28 V und sieben bei 0,33 V. Für eine genauere Analyse wurden für alle Spannungen Linienprofile von der rechten Inselkante zur Mitte gezogen. Die entsprechenden Graphen sind in **Abbildung 7.9d** gezeigt.

Die Abstände zwischen zwei Intensitätsmaxima ergeben sich für die Beispielspannungen zu

$$d(0,23 \text{ V}) = \frac{5,0 \text{ nm}}{2} = 2,5 \text{ nm}$$

$$d(0,28 \text{ V}) = \frac{4,3 \text{ nm}}{2} = 2,15 \text{ nm} \quad (7.5)$$

$$d(0,33 \text{ V}) = \frac{3,8 \text{ nm}}{2} = 1,9 \text{ nm}.$$

Über Gleichung (2.74) kann aus den gemessenen Abständen der Wellenvektor k ermittelt werden:

$$k(0,23 \text{ V}) = \frac{\pi}{d(0,23 \text{ V})} = \frac{\pi}{2,5 \text{ nm}} = 1,26 \text{ nm}^{-1}$$

$$k(0,28 \text{ V}) = \frac{\pi}{d(0,28 \text{ V})} = \frac{\pi}{2,15 \text{ nm}} = 1,46 \text{ nm}^{-1} \quad (7.6)$$

$$k(0,33 \text{ V}) = \frac{\pi}{d(0,33 \text{ V})} = \frac{\pi}{1,9 \text{ nm}} = 1,65 \text{ nm}^{-1}.$$

Entsprechend wurden auch die Werte von k für die anderen in **Abbildung 7.4** gezeigten Spannungen bestimmt.

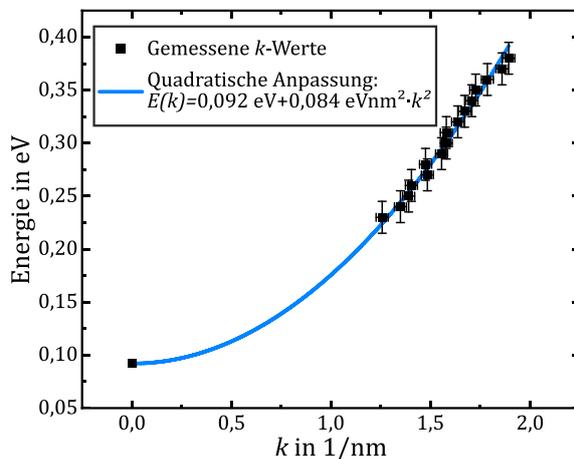


Abbildung 7.10: Graphische Auftragung des Betrags vom k -Vektor der an Defekten gestreuten Elektronenwellen gegen die durch die Tunnelspannung vorgegebene Energie. Der Wert von $E(k = 0 \text{ nm}^{-1})$ wurde mittels dI/dV -Punktspektroskopieaufnahmen ermittelt.

Trägt man die Energie gegen die so bestimmten k -Werte auf, erhält man beispielsweise für Tunnelspannungen von 0,23 V bis 0,38 V das in **Abbildung 7.10** gezeigte Diagramm. Eine aus diesen Daten ermittelte quadratische Anpassungskurve der Form $E(k) = A + B \cdot k^2$ ($A, B = \text{konst.}$) ist in blau eingezeichnet. Da die Wellenlänge bei der Nullpunktsenergie des Grenzflächenzustands divergiert, wurde diese stattdessen über Punktspektroskopieaufnahmen (**Abbildung 6.8**) zu 92 meV

bestimmt und damit der Ordinatenabschnitt festgelegt. Hieraus ergibt sich der folgende funktionale Zusammenhang:

$$E(k_{\parallel}) = 0,092 \text{ eV} + 0,084 \text{ eVnm}^2 \cdot k_{\parallel}^2. \quad (7.7)$$

Für die Dispersionsrelation gilt $E(k_{\parallel}) = E_0 + \frac{\hbar^2}{2m^*} k_{\parallel}^2$ (Gleichung (2.43)), womit sich die effektive Masse zu

$$\begin{aligned} m^* &= \frac{\hbar^2}{2 \cdot 0,084 \text{ eVnm}^2} \\ &= \frac{(1,054 \cdot 10^{-34} \text{ Js})^2}{2 \cdot 0,084 \cdot 10^{-18} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Jm}^2} \\ &= 4,13 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \\ &\approx 0,45 \cdot m_e \end{aligned} \quad (7.8)$$

bestimmt. Hierbei wurde die Elektronenmasse $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ verwendet. Nimmt man bei der Bestimmung der Periodizität einen Fehler von 0,1 nm an, so führt dies auf einen Fehler von $\Delta m^* = 0,03 m_e$, womit die effektive Masse durch $m^* = (0,45 \pm 0,03)m_e$ gegeben ist.

Die Amplitude der in **Abbildung 7.9** gezeigten Linienprofile nimmt nach Gleichung (2.73) entsprechend

$$\text{LDOS} \propto \left(1 - e^{-\frac{2x}{L_{\Phi}} J_0(2k_0 x)} \right) \quad (7.9)$$

mit wachsendem Abstand zur Stufenkante ab. Der Wellenvektor bestimmt sich zu $k_0 = \sqrt{\frac{2 \cdot m^*}{\hbar^2} (E - E_0)} = \sqrt{\frac{2 \cdot 0,45 \cdot m_e}{\hbar^2} (280 \text{ meV} - 92 \text{ meV})} = 1,49 \text{ nm}^{-1}$, wobei die effektive Masse aus Gleichung (7.8) und eine Bandunterkantenenergie von $E_0 = 92 \text{ meV}$ verwendet wurde. Dem gemessenen dI/dV -Signal bei einer Spannung von 280 meV ist in **Abbildung 7.11** die theoretisch berechnete lokale Zustandsdichte in Abhängigkeit vom Abstand gegenübergestellt. Vergleicht man die berechneten Ergebnisse für verschiedene Phasenrelaxationslängen mit der Messung, ergibt sich für $L_{\Phi} = 10 \text{ nm}$ die beste Übereinstimmung. Insbesondere die Zahl der ausgeprägten Maxima wird hier am besten wiedergegeben.

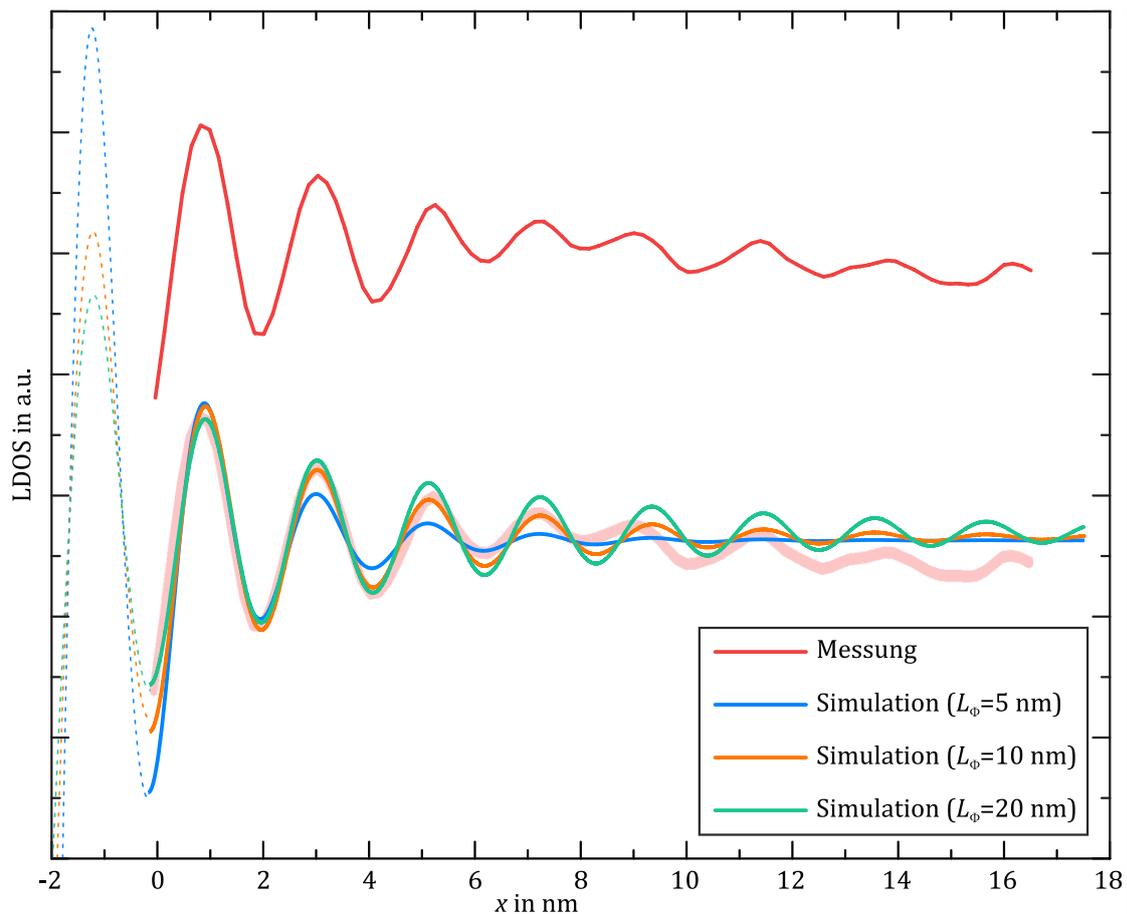


Abbildung 7.11: Gegenüberstellung des gemessenen dI/dV -Signals (rot) und der simulierten LDOS bei einer Spannung von 280 meV und Phasenrelaxationslängen von 5 nm (blau), 10 nm (orange) und 20 nm (grün). Für einen besseren Vergleich ist hinter die Simulationen in blasserem Rot die Messung gelegt.

7.2.5 Charakterisierung der durch das Verspannungsgitter verursachten Modulation der LDOS

Charakterisierung mittels dI/dV -Punktspektroskopie

Im Folgenden sei die eindimensionale Modulation der LDOS, die durch das Verspannungsgitter verursacht wird und eine von der Energie unabhängige Periodizität zeigt, mittels dI/dV -Punktspektren näher untersucht. Die Punktspektroskopie bietet die Möglichkeit, die differentielle Leitfähigkeit auf einem großen Energiebereich zu messen, wobei die Energieauflösung durch die Messgeschwindigkeit, die Integrationszeit des Lock-in-Verstärkers und die Zahl der Messpunkte bestimmt ist. In den hier gezeigten Spektren wurden jeweils 400 Punkte aufgezeichnet. Zum Vergleich: Die Messreihe aus **Abbildung 7.4** umfasst 21 Energien. Um eine gute Messqualität zu erhalten, wurden an jeder Stelle zehn Punktspektren gemessen und aus diesen jeweils ein gemittelttes Spektrum berechnet. Durch Variation der

Messposition kann dann eine Aussage über die Ortsabhängigkeit der lokalen Zustandsdichte getroffen werden. Die örtliche Auflösung bestimmt sich dabei durch den Abstand der diskreten Messpunkte.

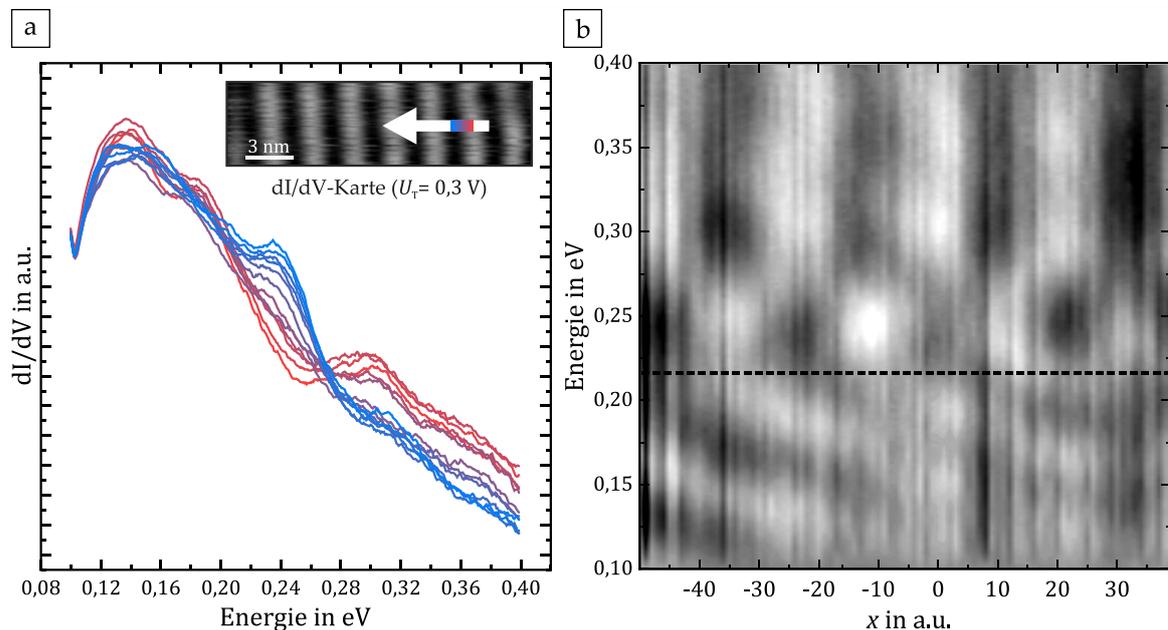


Abbildung 7.12: **a)** 12 Punktspektren, die ortsabhängig die differentielle Leitfähigkeit als Funktion der angelegten Tunnelspannung zeigen. Die eingefügte dI/dV -Karte zeigt die Orte der ersten (rot) und letzten (blau) Messung an, dazwischenliegende Positionen werden durch den Farbverlauf der Spektren wiedergegeben. **b)** Dichtedarstellung des dI/dV -Signals als Funktion der Spannung und des Ortes über drei räumliche Minima und vier Maxima. Zur Kontrastverbesserung wurde von jedem Spektrum das über alle Messungen gemittelte Spektrum subtrahiert. ($I_T = 0,5$ nA; $U_{\text{mod}} = 7$ mV; $T_{\text{STM}} \approx 8$ K.)

In **Abbildung 7.12a** sind beispielhaft zwölf Spektren gezeigt, die entlang einer Linie senkrecht zu den Streifen der eindimensionalen Modulation der ersten charakterisierten Insel gemessen wurden. Die Farbkodierung ist dabei als örtlicher Verlauf von rot zu blau zu lesen. Wie der bei einer Tunnelspannung von 0,3 V aufgenommenen eingefügten dI/dV -Karte zu entnehmen ist, fand dabei ein Wechsel von einem Maximum zu einem Minimum statt. Insgesamt wurden in dieser Messreihe dreieinhalb örtliche Perioden vermessen (weißer Pfeil in dI/dV -Karte). Trägt man die zugehörigen Spektren als Funktion des Aufnahmeortes und der Energie auf, erhält man die in **Abbildung 7.12b** gezeigte zweidimensionale Dichtedarstellung. Die Graustufenskala gibt dabei die Größe der differentiellen Leitfähigkeit an, wobei weiß das maximale und schwarz das minimale Signal repräsentiert. Um den Signalabfall zu höheren Energien zu kompensieren und dadurch die Modulation besser herauszustellen, wurde von den in dieser Form dargestellten Spektren jeweils das über alle Messungen gemittelte Spektrum subtrahiert. Bei einer Energie

zwischen 0,26 eV und 0,27 eV kann ein Wechsel von Intensitätsminimum zu Intensitätsmaximum und vice versa beobachtet werden. Im Falle eines eindimensionalen Elektronensystems erwartet man an dieser Stelle, an der in der Modulation der lokalen Zustandsdichte ein solcher Phasensprung von π auftritt, wie eingangs diskutiert, eine Bandlücke.

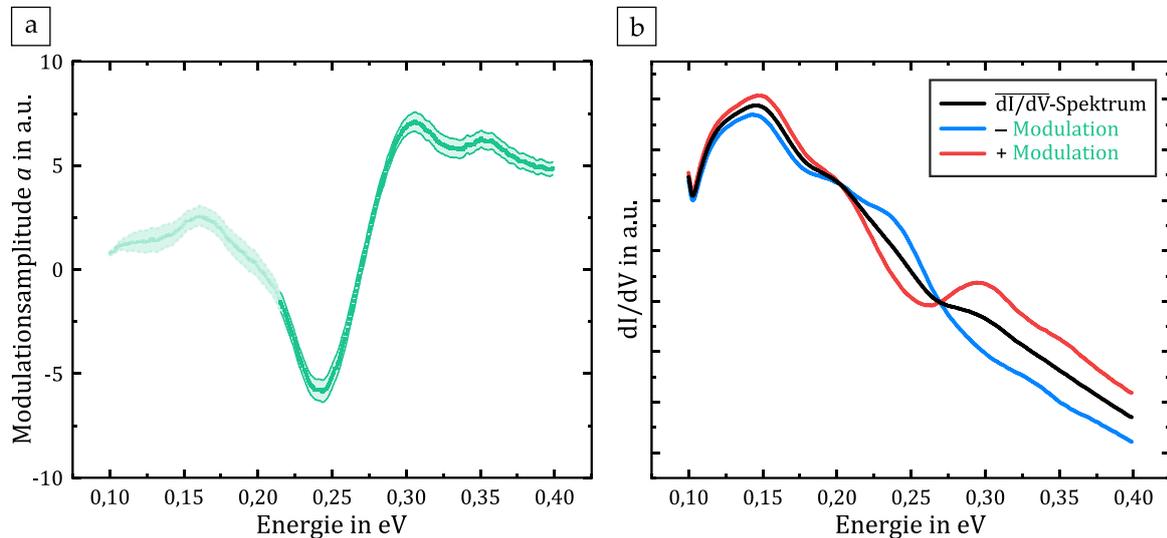


Abbildung 7.13: a) Dargestellt ist die Modulationsamplitude der berechneten Anpassungsfunktionen als Funktion der Energie. **b)** Die schwarze Kurve zeigt ein über alle gemessenen dI/dV -Spektren gemitteltes Spektrum, von dem einmal die in a) gezeigte Modulation subtrahiert (blaue Kurve) und einmal hinzuaddiert (rote Kurve) wurde.

Um die Energieabhängigkeit der Modulationsamplitude zu bestimmen, wurde für jede Energie eine Anpassungsfunktion der Form

$$\frac{dI}{dV}(x, E) = a(E) \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{p}x + \varphi\right) \quad (7.10)$$

berechnet. Die Phase φ wurde dabei so gewählt, dass für eine Energie oberhalb des Phasensprungs bei $x = 0$ gerade ein Maximum im Signal vorliegt. Dies entspricht im einfachen NFE-Modell der Lage eines Potentialmaximums. Die Periode p bestimmt sich aus der Periodizität der Modulation und bleibt im Rahmen der Messgenauigkeit für alle Energien konstant. Der einzige freie Anpassungsparameter ist somit die Amplitude a , die, anders als in der Standarddefinition einer Amplitude üblich, sowohl positive als auch negative Werte annehmen kann. Sie gibt Aufschluss über die Modulationstiefe und Phase und ist in **Abbildung 7.13a** gegen die Energie aufgetragen. Der bereits diskutierte Phasensprung von π bei einer Energie zwischen 0,26 eV und 0,27 eV führt bei festgehaltener Phase zu einem Vorzeichenwechsel der Amplitude. Oberhalb dieser Energie bleibt sie bis zu einer Energie von 0,4 eV näherungsweise konstant. Bei einer Energie von circa 0,24 eV besitzt die

Amplitude ein klares Extremum und wird bei weiterer Verringerung der Energie betragsmäßig kontinuierlich kleiner. Der nachfolgende leichte Anstieg geht erneut mit einem Vorzeichenwechsel einher. Wie in **Abbildung 7.12b** deutlich wird, ist unterhalb einer Energie von etwa 0,22 eV (gestrichelte schwarze Linie) keine in der Energie stabile Modulation zu beobachten. Folglich ist auch der Vorzeichenwechsel nicht als erneuter Phasensprung einer ortsfesten Modulation zu interpretieren. Die zugehörigen Werte sind daher in **Abbildung 7.13a** nur gestrichelt dargestellt. Wird nun vom über alle gemessenen dI/dV -Spektren gemittelten Spektrum (schwarze Kurve in **Abbildung 7.13b**) die Funktion der Modulationsamplitude addiert beziehungsweise subtrahiert, erhält man den roten beziehungsweise blauen Graphen in **Abbildung 7.13b**. Sie entsprechen dem dI/dV -Signal als Funktion der Energie auf einem Maximum beziehungsweise Minimum des Verspannungsgitters. Wie aus dem gemittelten Spektrum deutlich wird, liegt im Falle des zweidimensionalen Systems bei der Energie des Phasensprungs keine Bandlücke im eigentlichen Sinne vor, da diese per Definition mit einem deutlichen Signalabfall in der Zustandsdichte einhergehen müsste. Folglich kann die Bezeichnung Bandlücke ausschließlich für den Analogieschluss hinsichtlich eines Phasensprungs von π verwendet werden.

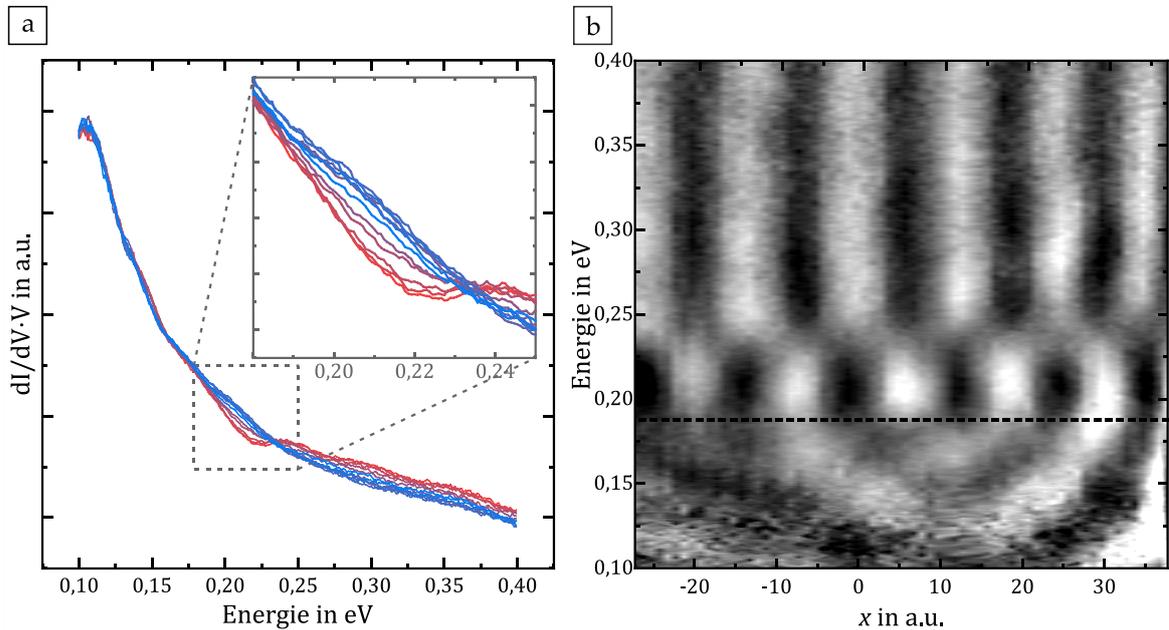


Abbildung 7.14: **a)** 11 Punktspektren, die ortsabhängig die differentielle Leitfähigkeit als Funktion der angelegten Tunnelspannung zeigen. Zur Kompensation der Regelung auf einen konstanten Strom wurden die Spektren mit der Spannung multipliziert. **b)** Dichtedarstellung des $dI/dV \cdot V$ -Signals als Funktion der Energie und des Ortes über drei räumliche Minima und vier Maxima. ($I_T = 0,5 \text{ nA}$; $U_{\text{mod}} = 7 \text{ mV}$; $T_{\text{STM}} \approx 8 \text{ K}$.)

Wie zuvor am Beispiel der ersten Insel gezeigt, wurden auch an der zweiten Insel Messungen mittels dI/dV -Punktspektroskopie durchgeführt. Anders als bislang sind die nachfolgend gezeigten Aufnahmen bei eingeschalteter elektronischer Regelung, also konstant gehaltenem Strom, entstanden. Dies führt, wie in Abschnitt 2.4.1 diskutiert, bei Erhöhung der Spannung zu einer Vergrößerung des Abstandes zwischen Spitze und Probe und dadurch zu einer Verringerung der Stärke des dI/dV -Signals. Zur Kompensation dieses Messeffekts wurde das gemessene Signal jeweils mit der Tunnelspannung multipliziert. In **Abbildung 7.14a** ist beispielhaft anhand von elf Spektren der Übergang von einem Potentialmaximum zu einem Potentialminimum gezeigt. Insgesamt wurden in dieser Messreihe 64 Punktspektren mit in guter Näherung äquidistantem Abstand senkrecht zum Verspannungsgitter aufgenommen. Als Funktion des Ortes und der Energie aufgetragen, ergibt sich daraus wiederum die in **Abbildung 7.14b** gezeigte Dichtedarstellung.

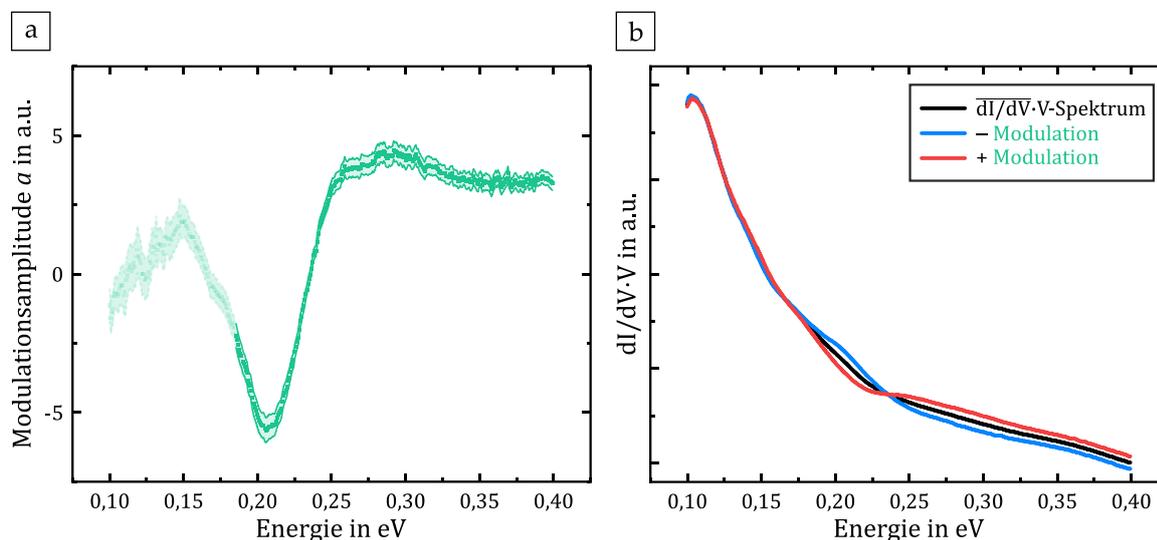


Abbildung 7.15: **a)** Dargestellt ist die Modulationsamplitude der berechneten Anpassungsfunktionen als Funktion der Energie. **b)** Die schwarze Kurve zeigt ein über alle gemessenen dI/dV -Spektren gemitteltes Spektrum, von dem einmal die in a) gezeigte Modulation subtrahiert (blaue Kurve) und einmal hinzuaddiert (rote Kurve) wurde. Um die elektronische Regelung auf einen konstanten Stromwert zu kompensieren, wurden die Spektren jeweils mit der Spannung multipliziert.

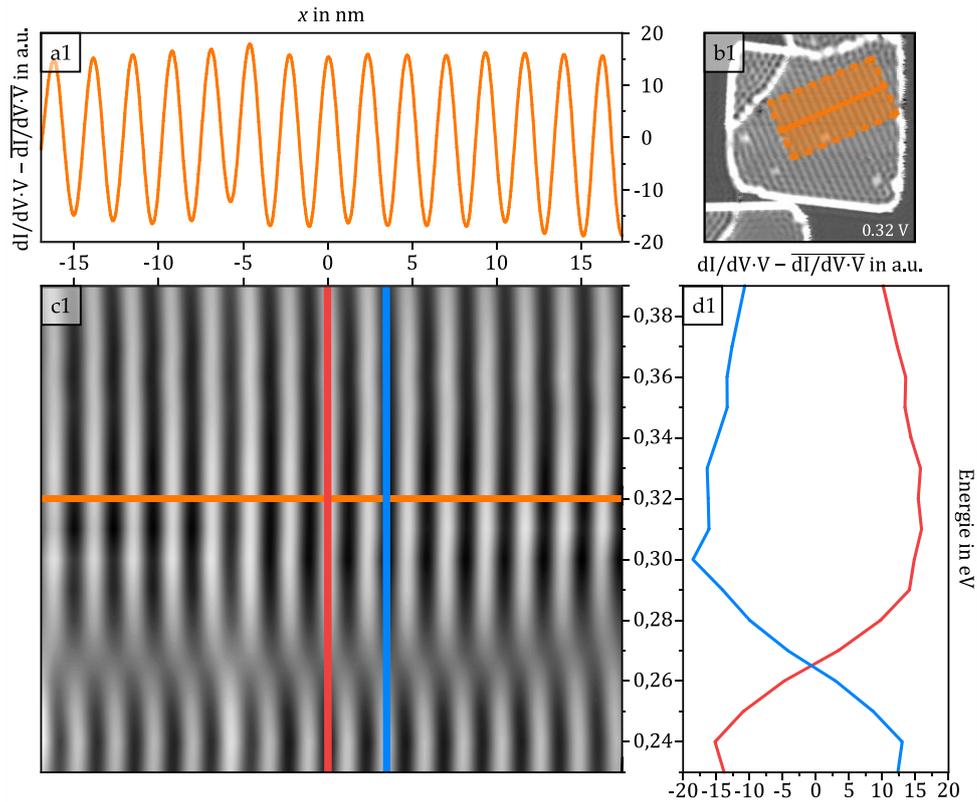
Analog zur vorherigen Auswertung an der ersten Insel können auch für die zweite Insel Anpassungsfunktionen der Form $\frac{dI}{dV}(x, E) = a(E) \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{p}x + \varphi\right)$ bestimmt werden. Die Modulationsamplituden $a(E)$ gegen die jeweilige Energie aufgetragen, führen auf den in **Abbildung 7.15a** gezeigten Graphen. Der qualitative Verlauf zeigt eine hohe Übereinstimmung mit den Ergebnissen für die erste NaCl-Insel. Der Phasensprung und der damit verbundene Vorzeichenwechsel von a liegt in diesem Fall jedoch zwischen 0,23 eV und 0,24 eV und somit bei einer niedrigeren Energie. Wie aus der Dichtedarstellung in **Abbildung 7.14b** deutlich wird, ist für

Energien unterhalb von 0,19 eV (gestrichelte schwarze Linie) keine in ihrer Periode stabile Modulation mehr zu beobachten und die entsprechenden Werte in **Abbildung 7.15a** daher lediglich gestrichelt dargestellt. Die schwarze Kurve in **Abbildung 7.15b** zeigt das über alle Messungen gemittelte Spektrum und die rote und blaue Kurve die Summe beziehungsweise Differenz von gemitteltem Spektrum und Modulationsamplitude.

Charakterisierung mittels ortsaufgelöster Abbildung des dI/dV-Signals

Die im vorigen Kapitel gezeigten dI/dV-Punktspektren bieten die Möglichkeit, mit hoher energetischer Auflösung und für einen großen Energiebereich Informationen über die lokale Oberflächenzustandsdichte zu erhalten. Die örtliche Auflösung ist aufgrund der begrenzten Zahl an Messpunkten jedoch beschränkt. Die ortsaufgelöste Abbildung des dI/dV-Signals hat hingegen aufgrund der höheren Messdauer pro Energie zwar eine schlechtere Energieauflösung, bietet jedoch eine wesentlich bessere Ortsauflösung. Als Ergänzung zum vorherigen Abschnitt wurden deshalb an den dI/dV-Bildern aus **Abbildung 7.4** und **Abbildung 7.5** Linienprofile senkrecht zur periodischen Struktur gemessen und ihre Energieabhängigkeit ausgewertet. Die Aufnahme einer Serie von beispielsweise 21 Bildern kann mehrere Stunden dauern. Das mit Hilfe von flüssigem Helium auf circa 8 K heruntergekühlte STM bietet die nötige Stabilität, um eine solche Messung durchzuführen. Nichtsdestotrotz ist eine leichte Drift über die Zeit zu beobachten. Um sicherstellen zu können, dass die Linienprofile trotzdem bei jeder Energie jeweils an der gleichen Stelle der Insel ausgewertet werden und um damit eine Vergleichbarkeit zu ermöglichen, wurden die Bilder in der Nachbearbeitung aneinander ausgerichtet. Hierzu wurde das im Bildbearbeitungsprogramm ImageJ enthaltene Zusatzmodul „Register Virtual Stack“ zur automatisierten Ausrichtung der Topografiebilder verwendet. Die jeweils in den zwei Raumkoordinaten angewendete Verrückung wurde anschließend mit Hilfe des Moduls „Transform Virtual Stack“ auf die dI/dV-Bilder der jeweiligen Spannung übertragen. In den Prozess der Ausrichtung fließt somit nur die näherungsweise spannungsunabhängige Topographie ein, wodurch mögliche Veränderungen der elektronischen Eigenschaften keinen Einfluss auf die Ausrichtung nehmen. Der für die Linienprofile verwendete Probenbereich ist beispielhaft für beide Inseln als oranges Rechteck in die Messung bei 0,32 V beziehungsweise 0,27 V eingezeichnet (**Abbildung 7.16b1** und **b2**). Um auszugleichen, dass der Abstand zwischen Spitze und Probe aufgrund der elektronischen Regelung auf einen konstanten Tunnelstrom bei verschiedenen Tunnelspannungen variiert, wurden die den Linienprofilen zugrundeliegenden Daten mit der jeweiligen Spannung skaliert.

Insel #1



Insel #2

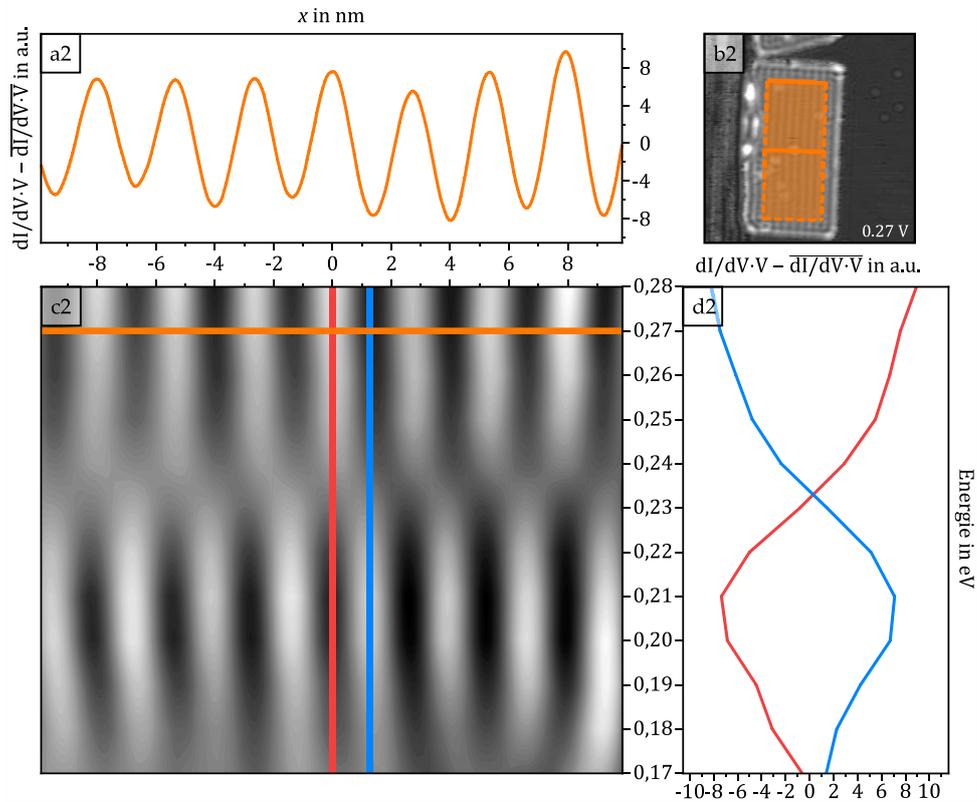


Abbildung 7.16: Für beide Inseln ist in **c**) die Modulation des dI/dV -Signals als Funktion der Energie und des Ortes aufgetragen. Zwei vertikale (**d**) und ein horizontales Linienprofil (**a**) zeigen den Verlauf für zwei feste Orte bzw. eine feste Energie. Oben rechts (**b**) ist in die jeweilige Insel der ausgewertete Probenbereich eingezeichnet. ($I_T = 0,5 \text{ nA}$; $U_{\text{mod}} = 15 \text{ mV}$; $T_{\text{STM}} \approx 8 \text{ K}$.)

Um die Modulation gegenüber dem Hintergrundsignal herauszustellen, wurde nachfolgend für jede Energie der Mittelwert über x subtrahiert. Die oberen linken Kacheln (**Abbildung 7.16a1** und **a2**) zeigen beispielhaft für jeweils eine Energie (Insel 1: 0,32 eV, Insel 2: 0,27 eV) das resultierende Linienprofil. Werden alle so bearbeiteten Linienprofile gegen die jeweilige Energie aufgetragen, führt dies auf die in **Abbildung 7.16c1** und **c2** gezeigten Dichte-Darstellungen. Die Graustufenskala ist hierbei wie auch in **Abbildung 7.12b** und **Abbildung 7.14b** ein Maß für die Größe der differentiellen Leitfähigkeit, wobei weiß das maximale und schwarz das minimale Signal repräsentiert. Wie die vertikal eingezeichneten roten und blauen Linien verdeutlichen, verändert sich die Periodizität mit ansteigender Energie nicht. Weiterhin ist zu erkennen, dass bei einer bestimmten Energie ein Phasensprung von π im dI/dV -Signal auftritt. Diese Energie unterscheidet sich für die beiden Inseln. Im Falle der ersten Insel liegt sie zwischen 0,26 eV und 0,27 eV. Für die zweite Insel, bei der die Modulation eine größere Periodizität besitzt, tritt der Phasensprung hingegen zwischen 0,23 eV und 0,24 eV und damit bei einer niedrigeren Energie auf. Dieser Wechsel von Intensitätsminimum zu Intensitätsmaximum (oder vice versa) geht mit einer verschwindenden Modulationsamplitude einher, wie auch die zu den Linien gehörenden Profile in **Abbildung 7.16d1** und **d2** zeigen. Diese Ergebnisse stehen damit im Einklang mit der Auswertung der Punktspektren (**Abbildung 7.13a** und **Abbildung 7.15a**). Analog kann auch die Energieabhängigkeit der Modulationsamplitude bestimmt werden, indem für die Linienprofile aller Energien eine Anpassungsfunktion der Form

$$\frac{dI}{dV}(x, E) = a(E) \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{p}x + \varphi\right) \quad (7.11)$$

berechnet wird. Wie den Linienprofilen und überlagerten Anpassungsfunktionen in **Abbildung 7.17a** und **c** zu entnehmen ist, wurde die Phase φ dabei für beide Inseln erneut so gewählt, dass für Energien oberhalb des Phasensprungs bei $x = 0$ gerade ein Maximum im Signal vorliegt. Die Perioden p der Anpassungsfunktionen wurden jeweils für ein Linienprofil bei hoher Energie bestimmt und nachfolgend weitestgehend unverändert gelassen. Weitestgehend meint hier eine Abweichung von maximal 0,5 Å. Diese Diskrepanz liegt damit deutlich unterhalb der Messgenauigkeit. Wird nun die Amplitude in Abhängigkeit von der Energie aufgetragen, erhält man die in **Abbildung 7.17b** und **d** dargestellten Graphen. Nach der hier gewählten Definition einer Modulationsamplitude führt der Wechsel von Intensitätsmaximum zu Intensitätsminimum bei festgehaltener Phase zu einem Wechsel im Vorzeichen der Amplitude. Anhand der Messungen an Insel Nummer

eins zeigt sich zudem, dass die Amplitude oberhalb des Phasensprungs zunächst größer wird, als sie es unterhalb war. Nachfolgend sinkt ihr Wert bei steigender Energie mehr oder weniger kontinuierlich ab. Wie bereits aus den in **Abbildung 7.4** gezeigten Messungen hervorgeht, verschwindet die periodische Modulation jedoch bis zu 170 meV oberhalb des Phasensprungs nicht. Die Messungen an der zweiten Insel ermöglichen eine Aussage über die Energieabhängigkeit der Amplitude für Energien unterhalb des Phasensprungs. Der Nulldurchgang und damit die Energie, bei der die Modulation verschwindet, ist konsistent mit den zuvor diskutierten Ergebnissen gegenüber dem der ersten Insel zu niedrigerer Energie verschoben. Bei einer Energie zwischen 0,2 eV und 0,22 eV zeigt die Modulationsamplitude a , wie auch in **Abbildung 7.26b**, ein deutlich ausgeprägtes lokales Minimum, um zu niedrigeren Energien kontinuierlich abzufallen.

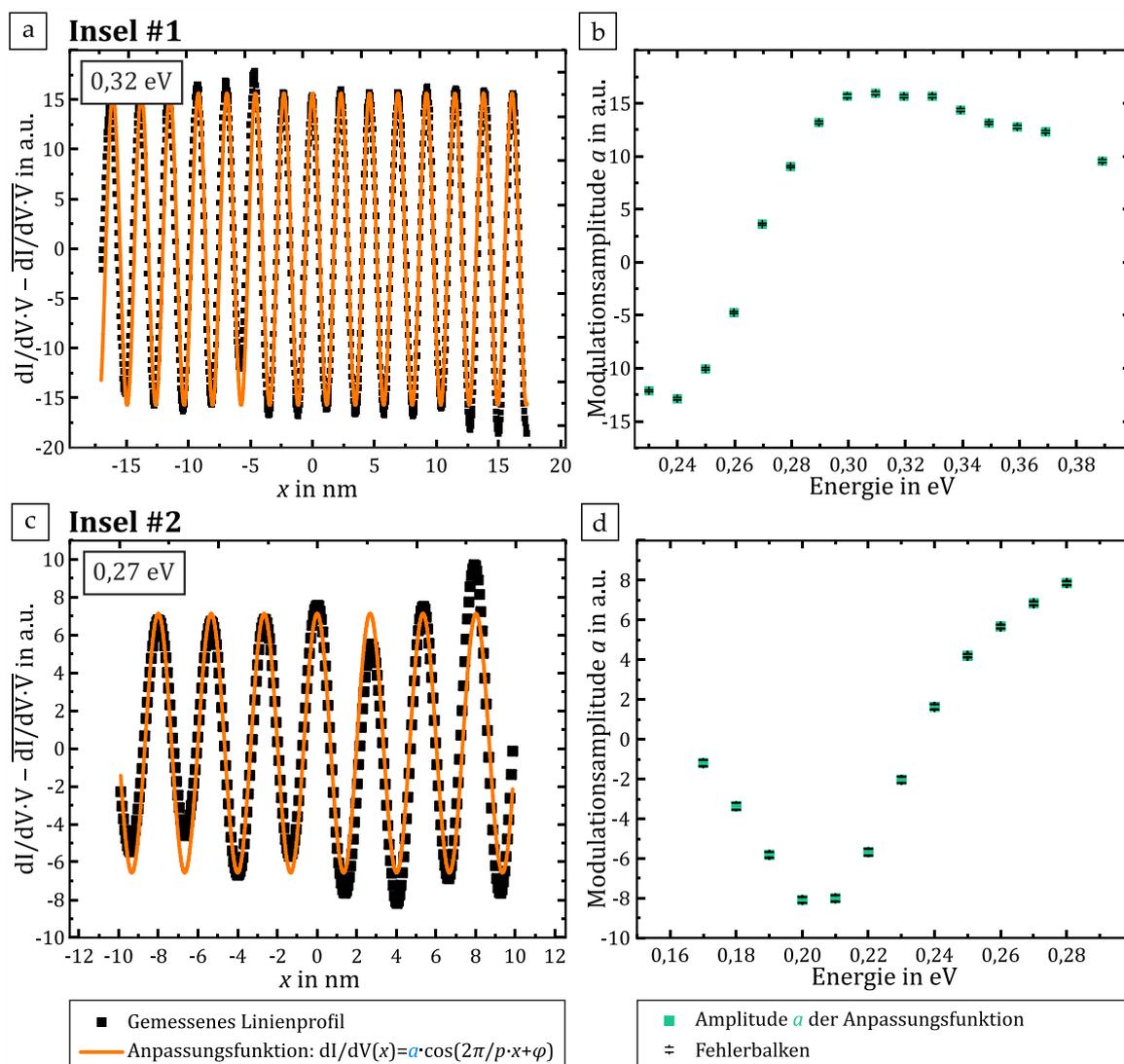


Abbildung 7.17: a), c) dI/dV -Linienprofile für die erste und zweite NaCl-Insel. Die berechnete Anpassungsfunktion ist in orange über die Messwerte gelegt. b), d) Auftragung der Anpassungsamplitude gegen die Energien. ($I_T = 0,5$ nA; $U_{\text{mod}} = 15$ mV; $T_{\text{STM}} \approx 8$ K.)

7.2.6 Berücksichtigung der Korrugation im Signal der Topografie

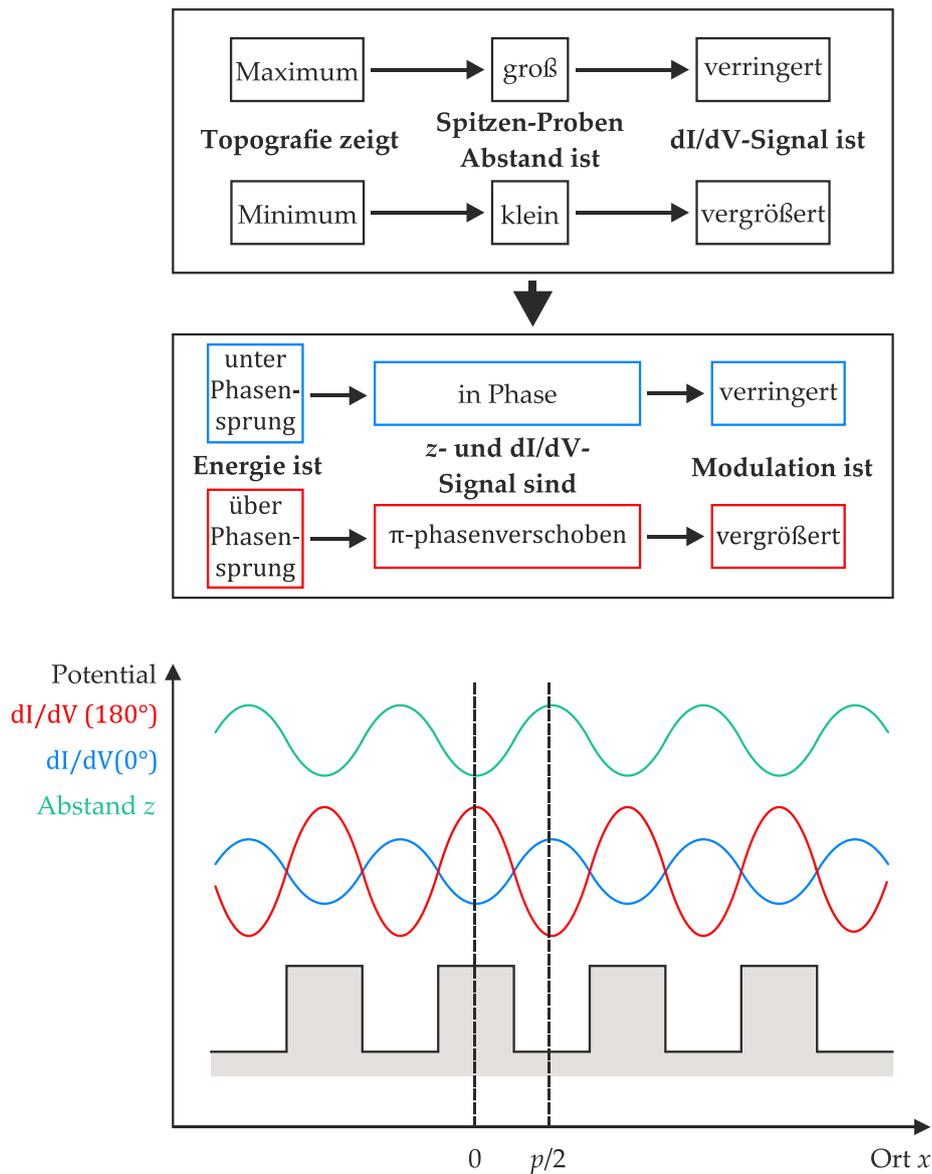


Abbildung 7.18: Schaubild zur Erklärung des Einflusses der Korrugation in der Topografie auf die Modulationstiefe im dI/dV-Signal. Oberhalb der Bandlücke wird die Modulation verstärkt, unterhalb wird sie verringert.

Wie aus den in Kapitel 7.2.1 gezeigten Messungen hervorgeht, ist auch in der Topografie eine periodische Modulation der Oberfläche zu beobachten. Die Stärke der Korrugation ist dabei energieabhängig und scheint somit nicht ausschließlich der Geometrie der Probe geschuldet zu sein, sondern ist auch auf eine orts- und energieabhängige Zustandsdichte zurückzuführen. Wie diskutiert, ist die Zustandsdichte nach dem Modell quasifreier Elektronen (Kapitel 2.5) im Falle eines eindimensionalen Elektronensystems unter dem Einfluss eines eindimensionalen

periodischen Potentials für Energien unterhalb der Bandlücke an den Potentialminima maximal und an den Potentialmaxima minimal. Für Energien oberhalb der Bandlücke ist es genau andersherum, was einem Phasensprung von π entspricht. Die Amplitude dieser Modulation ist dabei nahe der Bandlücke groß und nimmt für Energien entfernt von der Bandlücke ab. Diesem Verhalten folgt auch das dI/dV -Signal, das die lokale Zustandsdichte bei der Energie eU_T wiedergibt. Der Tunnelstrom kann entsprechend Gleichung (2.15) in guter Näherung als Integral über die Zustandsdichte beschrieben werden. Unter der Annahme einer vollkommen flachen Probe folgt aus einer periodischen Ortsabhängigkeit der lokalen Zustandsdichte somit auch eine Modulation im Bild der Topografie. Diese ist für Energien unterhalb des Phasensprungs in Phase mit dem dI/dV -Signal und für Energien oberhalb des Phasensprungs zunächst um π phasenverschoben. Die Größe der Modulation in der Topografie wird dabei mit ansteigender Energie betragsmäßig abnehmen, um für Energien weit oberhalb des Phasensprungs im dI/dV -Signal ebenfalls einen Phasensprung von π zu zeigen und damit wieder in Phase mit der Modulation der LDOS zu sein.

Ein erhöhter Tunnelstrom führt im Modus des konstanten Stroms zu einem vergrößerten Spitzen-Proben-Abstand, ein verringerter Tunnelstrom zu einem verkleinerten Abstand. Der variable Abstand zwischen Spitze und Probe beeinflusst nun die Stärke des dI/dV -Signals. Eine verminderte Distanz zwischen Spitze und Probe führt zu einer Vergrößerung des dI/dV -Signals und eine vergrößerte Distanz zu einer Verminderung. Sind dI/dV -Signal und Topografie in Phase führt dies somit zu einer Abnahme der Modulationsamplitude im dI/dV -Signal. Sind die Signale hingegen oberhalb der Bandlücke um π phasenverschoben, wird die Modulation verstärkt. Die Zusammenhänge sind in **Abbildung 7.18** noch einmal als Schaubild gezeigt.

Die Größe des Effekts wird durch die Energieabhängigkeit der Modulationstiefe im Bild der Topografie bestimmt (**Abbildung 7.2**). Diese kann durch die gaußförmige Anpassungsfunktion $\Delta z(E)$ aus Gleichung (7.1) beschrieben werden. Die Ortsabhängigkeit der z -Modulation kann durch einen Kosinus moduliert werden, dessen Frequenz und Phase sich aus den über Gleichung (7.11) bestimmten Anpassungsfunktionen ergibt. Die Phase enthält dabei aufgrund der Vorzeichenkonvention der Amplitude nicht den Phasensprung von π . Der Korrekturfaktor ergibt sich dann aus dem exponentiellen Zusammenhang zwischen Tunnelstrom und Abstand (Gleichung (2.1) und (2.2)) zu

$$K(x, E) = e^{-2\kappa\Delta z(E)/2 \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{p}x + \varphi\right)}, \quad (7.12)$$

wobei die Abklingkonstante zu $\kappa = 1 \text{ \AA}^{-1}$ abgeschätzt wird. Die Auswertung der energieabhängigen Korrugationstiefe $\Delta z(E)$ ergab einen maximalen Spitze-Tal-Wert von $(1,6 \pm 0,2) \text{ pm}$ ($= 0,0016 \pm 0,0002 \text{ \AA}^{-1}$) bei $0,27 \text{ eV}$. Der Korrekturfaktor ist folglich näherungsweise 1 mit einer maximalen Abweichung von $\pm 1,6 \%$. Die Taylorentwicklung der e -Funktion kann daher nach dem zweiten Glied abgebrochen werden, womit sich der Korrekturfaktor in guter Näherung zu

$$K(x, E) \sim 1 - 2\kappa \cdot \Delta z(E)/2 \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{p}x + \varphi\right) \quad (7.13)$$

ergibt. Die Phase ist dabei so gewählt, dass $K(x, E)$ vor dem Phasensprung mit dem dI/dV -Signal in Phase und hinter dem Phasensprung um π phasenverschoben ist.

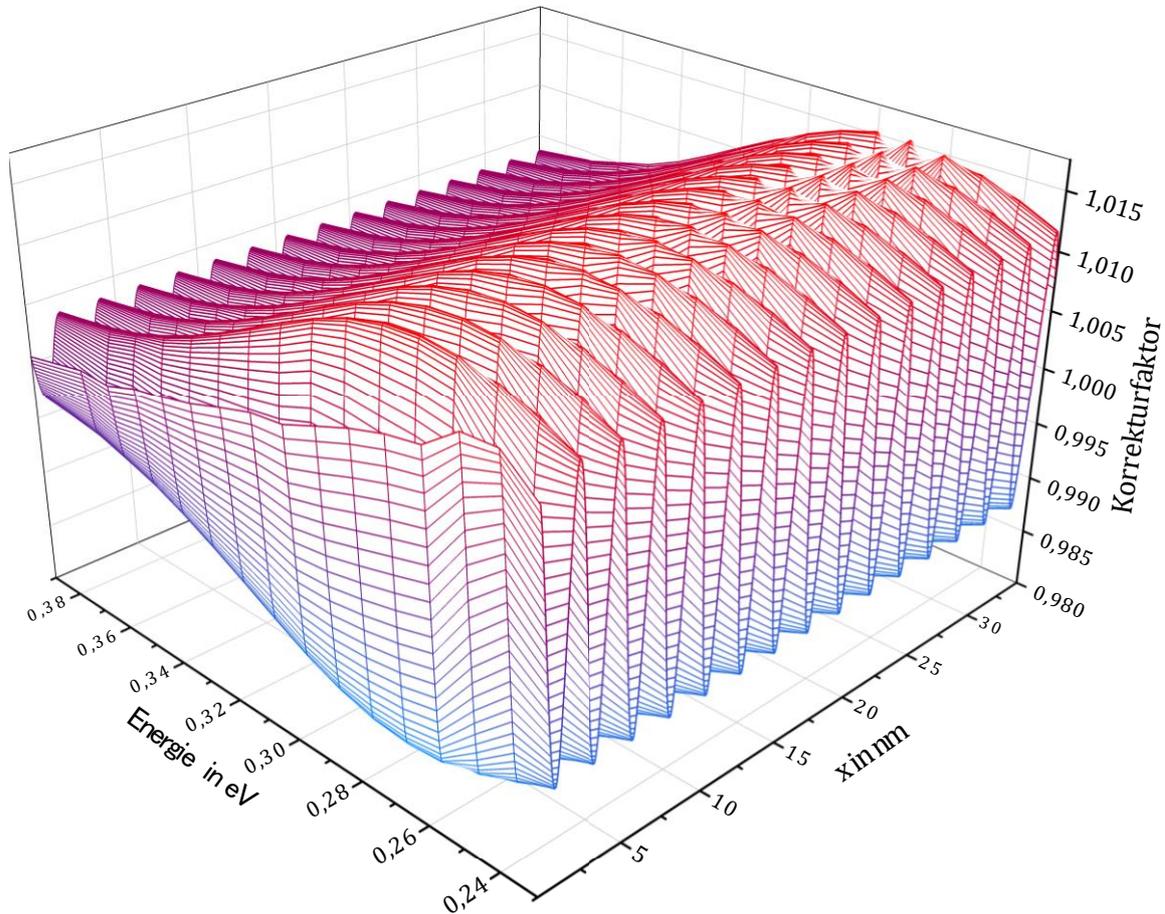


Abbildung 7.19: Darstellung der mit einem Kosinus modulierten Gaußfunktion als Funktion der Energie und der Position.

Eine 3D-Darstellung der Funktion $K(x, E)$ ist in **Abbildung 7.19** gezeigt. Dadurch, dass die Modulation in der Nähe des Phasensprungs sehr klein wird, ist die Phase

und Periode der berechneten Anpassungsfunktion fehleranfällig und schließt nicht glatt an die benachbarten Funktionen an. Hierdurch entstehen bei einer Energie von 0,27 eV und hohen x -Werten die Zacken in der Gaußfunktion. Dies ist für die weitergehende Diskussion jedoch zu vernachlässigen.

Für jedes Paar von x und E wird das Messsignal nun mit dem passenden Wert der modulierten Gaußfunktion $K(x, E)$ multipliziert. Wird das so gewichtete Messsignal wiederum für jede Energie gegen den Ort aufgetragen, kann eine kosinusförmige Anpassungsfunktion entsprechend Gleichung (7.11) bestimmt werden. In **Abbildung 7.20** sind die zugehörigen Amplituden als Funktion der Energie dargestellt, wobei die Ergebnisse mit Gewichtung denen ohne Gewichtung (aus **Abbildung 7.17b**) gegenübergestellt sind. Durch die feste Phasenbeziehung führt die Gewichtung vor dem Phasensprung im dI/dV -Signal zu einer Verstärkung der Modulation und hinter dem Phasensprung zu einer Abschwächung. Zu höheren Energien nimmt die Gewichtung ab, sodass sich die beiden gegenübergestellten Amplituden bei einer Energie von 0,39 eV in erster Näherung nicht mehr unterscheiden. Folglich bleibt die Modulation auch unter Berücksichtigung eines variierenden Spitze-Probe-Abstands oberhalb des Phasensprungs bestehen. Der maximale Wert ist dabei nur minimal kleiner als der maximale Wert unterhalb des Phasensprungs.

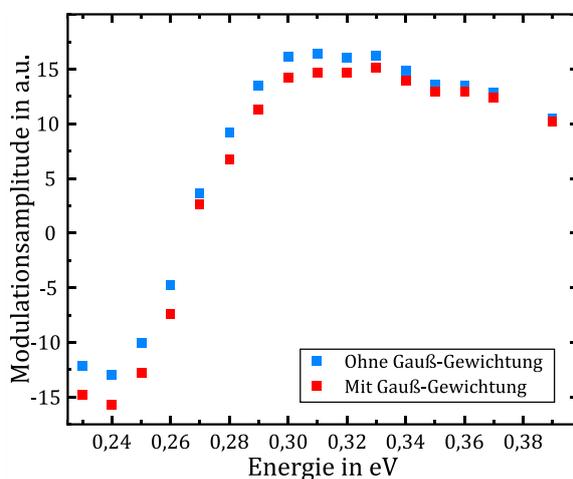


Abbildung 7.20: Darstellung der Anpassungsamplitude als Funktion der Energie für die Messwerte ohne Gewichtung (blau) und die Messwerte mit der im Text beschriebenen Gauß-Gewichtung (rot).

7.2.7 Veränderung des Verspannungsgitters durch Manipulation einer NaCl-Insel

Wie beispielsweise in **Abbildung 6.5** gesehen, sind Winkel und Periodizität des Verspannungsgitters maßgeblich von der Orientierung der NaCl-Insel relativ zu den kristallographischen Richtungen des Ag(111)-Substrats abhängig. Diese Tatsache zeigt sich eindrucksvoll in den in **Abbildung 7.21** dargestellten Messungen, wobei die Chronologie der Aufnahmen entscheidend ist. Die obere Übersichtsaufnahme (**Abbildung 7.21a**) wurde zuerst aufgenommen und zeigt zwei voneinander separierte große NaCl-Inseln. In der in grau dargestellten dI/dV-Messung ist das auf der oberen Insel gemessene eindimensionale Verspannungsgitter zu erkennen. Aus dem dazugehörigen linken Linienprofil (**Abbildung 7.21c**) kann die Periodizität zu

$$d_1 = \frac{10,3 \text{ nm}}{4} = (2,58 \pm 0,1) \text{ nm} \quad (7.14)$$

bestimmt werden. Wie eine Messserie bei verschiedenen Tunnelspannungen zeigt, tritt der Phasensprung für diese Periodizität bei einer Energie zwischen 0,21 eV und 0,22 eV auf.

Nachfolgende Messungen führten dazu, dass sich die gesamte obere Insel einschließlich aller Ad-Inseln „wie eine Eisscholle“ über die Substrat-Oberfläche bewegte, bis sie eine andere NaCl-Insel berührte (**Abbildung 7.21b**). Ein solches Verhalten wurde auch schon in früheren Messungen für Salzinseln auf Cu(111) beobachtet [102]. Diese Bewegung stellt sowohl eine Translation als auch eine Rotation um circa 6° dar und führt, wie wiederum die eingefügte dI/dV-Messung zeigt, zu einem veränderten Verspannungsgitter. Entsprechend dem rechten Linienprofil (**Abbildung 7.21d**) hat sich die Periodizität auf

$$d_2 = \frac{12,2 \text{ nm}}{7} = (1,74 \pm 0,1) \text{ nm} \quad (7.15)$$

verringert und auch der zu den Inselkanten eingeschlossene Winkel hat sich von etwa 90° auf circa 45° geändert. Die verringerte Periodizität führt zu einer energetischen Verschiebung des Phasensprungs auf eine Energie zwischen 0,3 eV und 0,4 eV.

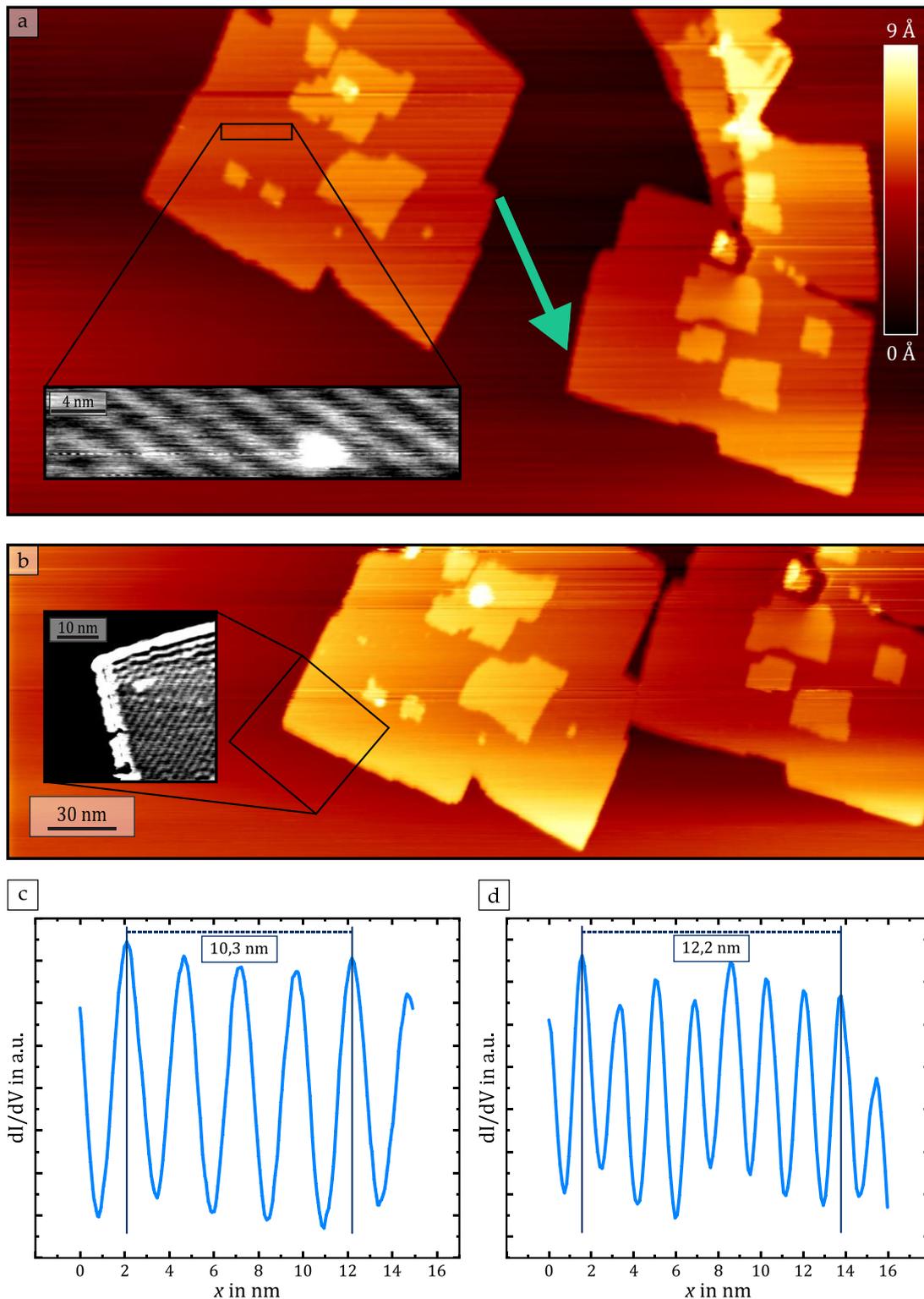


Abbildung 7.21: **a)** Topografie ((403×223) nm²) eines Probenbereichs der mit NaCl bedeckten Ag(111)-Oberfläche. 2 große NaCl-Inseln mit Ad-Inseln befinden sich auf diesem Bereich. **b)** Während einer Messreihe kommt es zur Verschiebung einer der Inseln, wie eine nachfolgende Messung ((405×139) nm²) zeigt. ($U_T = 1$ V; $I_T = 0,5$ nA; $T_{STM} \approx 8$ K.) Die eingefügten Bilder (für a): (31×7) nm²; $U_T = 0,3$ V; $I_T = 0,5$ nA; $U_{mod} = 10$ mV; für b): (42×42) nm²; $U_T = 0,29$ V; $I_T = 0,2$ nA; $U_{mod} = 25$ mV) zeigen die zugehörigen dI/dV -Messungen, die deutlich das veränderte Spannungsgitter zeigen. Die Linienprofile in **c)** und **d)** zeigen die veränderte Periodizität.

7.3 Probensystem: NaCl/Cu(111)

Wie in den Kapiteln 4 und 6 gesehen, sind sich die Probensysteme NaCl/Ag(111) und NaCl/Cu(111) in ihren physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich. In beiden Fällen bildet das Salz initial doppellagige Inseln auf dem Substrat, die unter gewissen Umständen Verspannungsgitter ausbilden. Darüber hinaus führt die Adsorptionsschicht zur Bildung eines Grenzflächenzustands, dessen Dispersionsrelation der des Oberflächenzustands des Substrats gleicht, jedoch eine Verschiebung zu höherer Energie aufweist. Wie bereits gezeigt wurde [4, 83], kann auch am Verspannungsgitter einer NaCl-Insel auf Cu(111) in der Modulation der lokalen Zustandsdichte ein Phasensprung beobachtet werden. Die in diesem Abschnitt gezeigten Messreihen dienen dazu, diese Beobachtung zu bestätigen und die Messungen auf dem Silbersubstrat für ein weitreichendes Verständnis dieses universellen physikalischen Phänomens zu komplementieren. Hierzu wurde ein Ausschnitt der bereits in **Abbildung 6.2** gezeigten NaCl-Insel bezüglich ihres Verspannungsgitters charakterisiert (**Abbildung 7.22**).

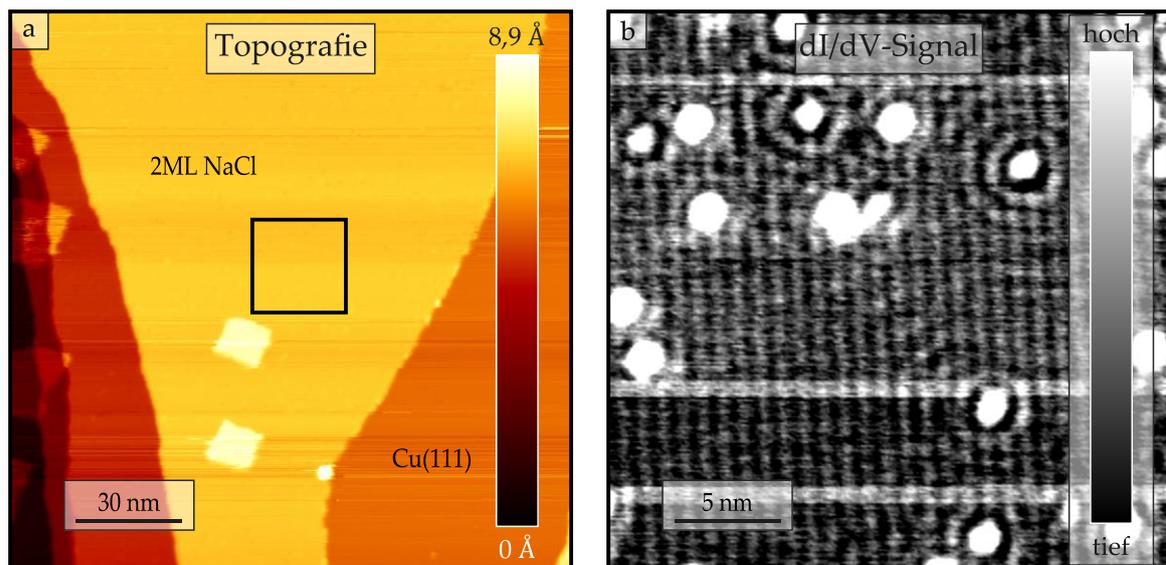


Abbildung 7.22: **a)** Topografie ($(157 \times 157) \text{ nm}^2$) eines mit NaCl bedeckten Probenbereichs der Cu(111)-Oberfläche. ($U_T = 0,6 \text{ V}$; $I_T = 2 \text{ nA}$; $U_{\text{mod}} = 50 \text{ mV}$; $T_{\text{STM}} \approx 8 \text{ K}$.) **b)** dI/dV-Messung eines Ausschnitts ($(26 \times 26) \text{ nm}^2$) aus a). Sowohl die Linien des Verspannungsgitters als auch die stehenden Wellen der an Defekten gestreuten Elektronen sind erkennbar. ($U_T = 0,6 \text{ V}$; $I_T = 0,6 \text{ nA}$; $U_{\text{mod}} = 50 \text{ mV}$; $T_{\text{STM}} \approx 8 \text{ K}$.)

Wie in **Abbildung 7.22b** zu erkennen ist, zeigt das dI/dV-Signal bei einer Tunnelspannung von 600 mV eine Überlagerung aus der periodischen Modulation des Verspannungsgitters und der Modulation, die aus der Streuung der Elektronenwellen an Defekten resultiert.

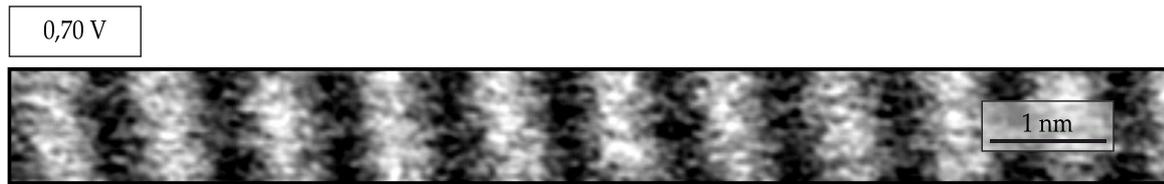


Abbildung 7.23: dI/dV -Messung ($(10 \times 1) \text{ nm}^2$) auf einem Bereich ohne Defekte, in denen ausschließlich das Verspannungsgitter zu einer Modulation des Signals führt. ($U_T = 0,7 \text{ V}$; $I_T = 0,6 \text{ nA}$; $U_{\text{mod}} = 50 \text{ mV}$; $T_{\text{STM}} \approx 8 \text{ K}$.)

Abbildung 7.23 zeigt einen $10 \text{ nm} \times 10 \text{ \AA}$ großen Bereich, der weitestgehend unbeeinflusst von umliegenden Defekten ist. Dieser Ausschnitt wurde wiederholt bei verschiedenen Spannungen ($0,42 \text{ V}, 0,43 \text{ V}, \dots, 0,63 \text{ V}, 0,65 \text{ V}, 0,70 \text{ V}, \dots, 1,00 \text{ V}$) aber ansonsten konstanten Tunnelbedingungen vermessen und waagrecht zur Modulation ein über den Bereich gemittelt Linienprofil erstellt. Um diese bei eingeschalteter elektronischer Regelung entstandenen Messungen mit denen mit ausgeschalteter Regelung vergleichen zu können, wurden die Werte des Linienprofils auch hier nachträglich mit dem Spannungswert multipliziert. Um das Hintergrundsignal auszublenden, wurde darüber hinaus der Mittelwert subtrahiert.

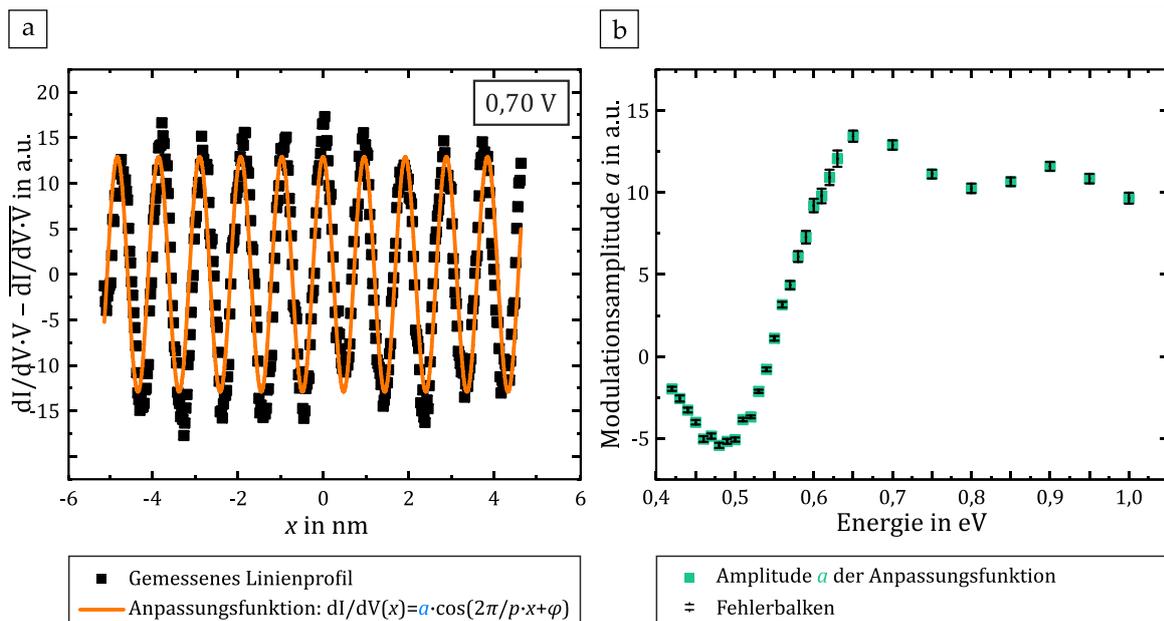


Abbildung 7.24: a) Exemplarisches Linienprofil für eine Messung bei $0,70 \text{ V}$. Die berechnete Anpassungsfunktion ist in orange über die Messwerte gelegt. **b)** Auftragung der Amplitude der Anpassungsfunktion für verschiedene Energien.

Das nach diesen Schritten erzeugte Linienprofil (**Abbildung 7.24a**) beinhaltet Informationen über die Amplitude a der Modulation, die über die Anpassungsfunktion $\frac{dI}{dV}(x, E) = a(E) \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{p}x + \varphi\right)$ bestimmt werden kann. Die Periode p ergibt sich aus der Periodizität des Verspannungsgitters und die Phase φ ist so gewählt,

dass für große Energien bei $x = 0$ ein Maximum im Signal vorliegt. Die Amplitude aufgetragen gegen die Energie ergibt so den in **Abbildung 7.24b** gezeigten Graphen. Der Vorzeichenwechsel der Amplitude zwischen 540 meV und 550 meV weist hierbei auf den Phasensprung von π hin. Wie auch im Falle von NaCl/Ag(111) nimmt die Amplitude dabei oberhalb des Phasensprungs einen größeren Wert an als unterhalb, um bei größer werdender Energie anschließend leicht abzusinken. Etwa 450 meV oberhalb des Vorzeichenwechsels ist die Amplitude jedoch noch circa zweimal größer als unterhalb des Phasensprungs.

Die dI/dV -Linienprofile sowohl gegen die Energie als auch gegen den Ort aufgetragen, führen auf die in **Abbildung 7.25** gezeigte Dichte-Darstellung, wobei die vertikalen Linien (rot und blau) an den Orten der Extrema den Phasensprung verdeutlichen.

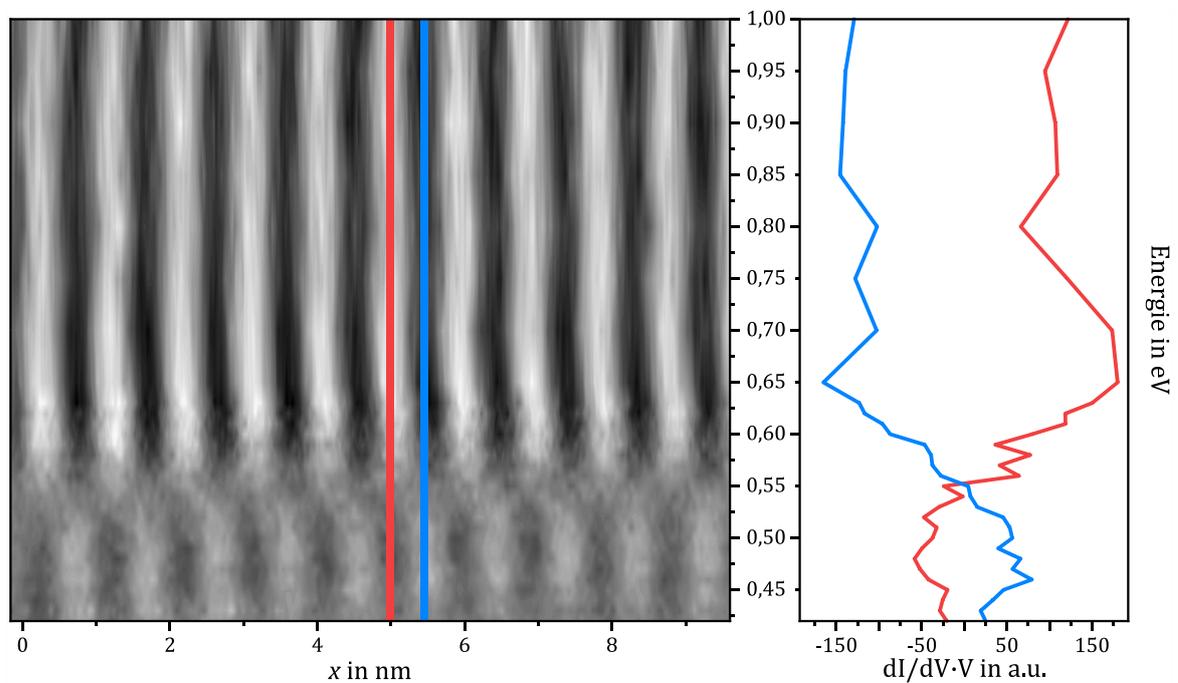


Abbildung 7.25: Aufgetragen ist die Modulation des dI/dV -Signals als Funktion der Energie und des Ortes. Zwei vertikale Linienprofile sind beispielhaft aus der Grafik entnommen und als Graphen dargestellt.

7.4 Einfluss der Potentialperiodizität

Wie die Ergebnisse in Kapitel 7.2 und 7.3 zeigen, führt das periodische Verzerrungsgitter in der Modulation der lokalen Zustandsdichte zu einem Phasensprung von π , wobei die Energie, bei der dieser auftritt, von der Periodizität des Gitters abhängig ist. Im eindimensionalen Modell quasifreier Elektronen bildet sich bei dieser Energie eine Bandlücke aus. Die hier gemessenen dI/dV -Punktspektren deuten jedoch darauf hin, dass im zweidimensionalen Fall keine vollständig ausgebildete Bandlücke vorliegt. Würde man das System als eindimensional betrachten, also $k_y = 0$ setzen, und die Entartung der Zustände außeracht lassen, liefert die Dispersionsrelation des Grenzflächenzustands von NaCl/Ag(111) und NaCl/Cu(111) die Energie an der Grenze der ersten Brillouin-Zone zu

$$\begin{aligned} E(\pi/p) &= E_0 + \frac{\hbar^2}{2m^*} \cdot \left(\frac{\pi}{p}\right)^2 \\ &= E_0 + \frac{\hbar^2}{2m_F m_e} \cdot \left(\frac{\pi}{p}\right)^2. \end{aligned} \tag{7.16}$$

Die effektive Masse m^* ist hierbei durch das Produkt aus der Elektronenmasse m_e und einem einheitenlosen Faktor m_F gegeben. Wird nun das Potential eingeschaltet, entspricht $E(\pi/p)$ der Mitte der entstandenen Bandlücke.

Unter der Annahme, dass E_0 , p , m^* voneinander unabhängige fehlerbehaftete Größen sind, kann entsprechend dem Fehlerfortpflanzungsgesetz in linearer Näherung die Messunsicherheit für die Energie ΔE aus

$$\Delta E = \left| \frac{\partial E}{\partial E_0} \right| \Delta E_0 + \left| \frac{\partial E}{\partial p} \right| \Delta p + \left| \frac{\partial E}{\partial m_F} \right| \Delta m_F \tag{7.17}$$

berechnet werden. Der Größtfehler bei der Bestimmung der Periodizität sei hier mit $\Delta p = 0,1$ nm angenommen. Der Fehler bei der Bestimmung der Bandunterkante E_0 wird für Ag(111) mit $\Delta E_0 = 5$ meV und für Cu(111) mit $\Delta E_0 = 10$ meV abgeschätzt und für die effektive Masse wird ein Fehler von $\Delta m_F = 0,03$ beziehungsweise $\Delta m_F = 0,04$ angesetzt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Vielzahl verschiedener Inseln mit unterschiedlichen Verzerrungsgittern vermessen. Für jede dieser Inseln wurde experimentell sowohl die Periodizität des Gitters als auch die Energie, bei der der Pha-

sensprung auftritt, bestimmt. Die Periodizitätsbestimmung sei wieder angenommen als bis auf eine Unsicherheit von $\Delta p = 0,1$ nm genau und der Größtfehler der Energie durch die Amplitude der Modulationsspannung vorgegeben.

Unter Berücksichtigung dieser Fehler können die gemessenen sowie berechneten Energien, wie in **Abbildung 7.26** gezeigt, gegen die Periodizität aufgetragen werden. Die blau beziehungsweise grün hinterlegte Fläche gibt hierbei den Fehlerbalken von ΔE an und die durchgezogene dicke Linie den Verlauf des in Gleichung (7.16) angegebenen funktionalen Zusammenhangs $E(\pi/p)$.

Die Messwerte werden folglich in guter Näherung durch die Funktion $E(\pi/p)$ wiedergegeben. Der Phasensprung tritt somit bei der Energie auf, die der Zonengrenze eines eindimensionalen Systems mit der Periodizität p entspricht.

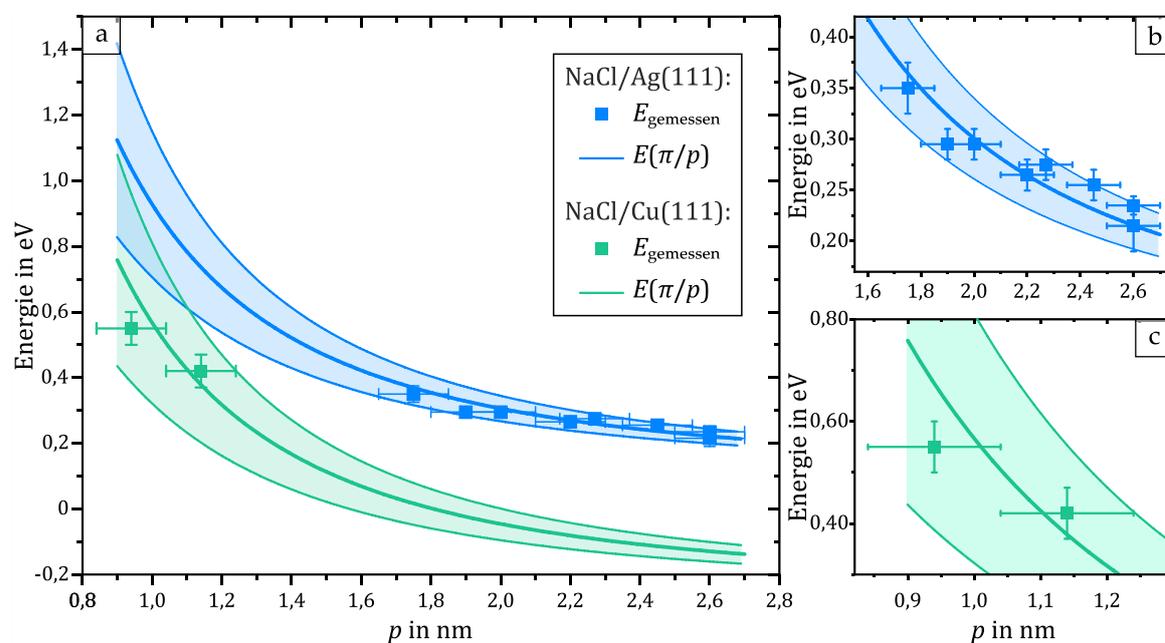


Abbildung 7.26: a) Aufgetragen ist die Energie, bei der ein Phasensprung von π messbar ist, gegen die Periodizität des Verspannungsgitters. Der theoretische Verlauf der eindimensionalen Bandlückenenergie in Abhängigkeit der Periodizität ist als durchgezogene Linie hinter die Messwerte gelegt. Die Fehler wurden, wie im Text beschrieben, bestimmt und sind im Falle der Messwerte durch Fehlerbalken dargestellt und für die berechneten Werte durch farbige hinterlegte Bereiche verdeutlicht. In **b)** und **c)** sind die relevanten Bereiche für NaCl/Ag(111) und NaCl/Cu(111) separat dargestellt.

7.5 Modell zur theoretischen Beschreibung

Für ein tieferes Verständnis der experimentellen Beobachtungen aus Kapitel 7.2 wurde in Kooperation mit N. Lorente ein theoretisches Modell zur numerischen Berechnung der lokalen Zustandsdichte (LDOS) an der Oberfläche von NaCl auf Ag(111) entwickelt [95]. Die Details zum Programmcode sind dem Anhang der Arbeit (10.3) zu entnehmen. Das Modell gibt Aufschluss über den Ursprung der im Experiment beobachteten periodischen Modulation im Signal der differentiellen Leitfähigkeit unter Berücksichtigung der Dimensionalität des Systems sowie des Einflusses der Umgebung.

7.5.1 LDOS im 1D-Fall

Zunächst sei ein eindimensionales Elektronensystem angenommen, das einem um $x = 0$ symmetrischen periodischen Potential der Form

$$V(x) \propto V_0 \cos\left(\frac{2\pi}{p}x\right) \quad (7.18)$$

ausgesetzt ist, wobei V_0 die Amplitude und $p = 22,5 \text{ \AA}$ die Periodizität des Potentials seien. Die Zustandsdichte lässt sich nach Gleichung (2.45) aus Kapitel 2.6.2 aus

$$\text{LDOS}(x, E) = \sum_{n, k_x} \left| \sum_G C_{n,G}^{k_x} e^{-iGx} \right|^2 \delta(E - E_{n, k_x}) \quad (7.19)$$

berechnen und zeigt, entsprechend dem Modell quasifreier Elektronen (Kapitel 2.5), die Aufspaltung in Energiebänder, die durch Bandlücken voneinander getrennt sind. In **Abbildung 7.28a** ist die Energie der ersten zwei Bänder gegen den Wellenvektor k_x aufgetragen, wobei sich die Darstellung auf die erste Brillouin-Zone beschränkt. Um den Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen zu ermöglichen, wurde die Energieskala um $E_0 = 100 \text{ meV}$ nach oben verschoben, da in etwa bei dieser Energie die Bandunterkante des Grenzflächenzustands von NaCl/Ag(111) liegt (siehe Kapitel 6.4.2). Der Bereich der Bandlücke, in dem keine Zustände vorliegen, ist grün hinterlegt. Die Zustandsdichte zeigt entsprechend dem Modell quasifreier Elektronen eine Modulation in x , die außer für Energien nahe der Bandlücke schwach ist. Die Energieabhängigkeit der zugehörigen Modulationsamplitude kann durch Ausführen der kohärenten Summe über die reziproken Gittervektoren G aus Gleichung (7.19) explizit ausgerechnet werden.

In **Abbildung 7.27** sind die Entwicklungskoeffizienten $C_{G_n}^k$ für $G_n = G(n) = n \cdot 2\pi/p$ mit $n = -1, 0, 1, 2$ gegen die Energie aufgetragen. Wie man

sieht, sind die Koeffizienten $C_{G_{-1}}^k$ (grüne Punkte) und $C_{G_2}^k$ (orange Punkte) für das im Modell gewählte Potential gegenüber den Koeffizienten $C_{G_0}^k$ und $C_{G_1}^k$ (rote und blaue Punkte) vernachlässigbar klein. Entsprechendes gilt auch für betragsmäßig größere n . Somit tragen nur die Koeffizienten $C_{G_0}^k$ und $C_{G_1}^k$ maßgeblich zur kohärenten Summe über die G 's bei. Mit Einführung zweier Amplituden

$$\begin{aligned} A_0(\mathbf{k}, E_{n,k}) &= A_0 = C_{G_0}^{k_x}, \\ A_1(\mathbf{k}, E_{n,k}) &= A_1 = C_{G_1}^{k_x} \end{aligned} \tag{7.20}$$

lässt sich unter dieser Annahme die kohärente Summe aus Gleichung (7.19) direkt ausschreiben zu

$$\begin{aligned} \left| \sum_{G=G_0}^{G_1} C_G^{k_x} e^{-iGx} \right|^2 &= \left| C_{G_0}^{k_x} e^{-iG_0x} + C_{G_1}^{k_x} e^{-iG_1x} \right|^2 \stackrel{G_0=0, G_1=G}{\cong} \left| A_0 + A_1 e^{-iGx} \right|^2 \\ &= \left| A_0 e^{i\frac{G}{2}x} e^{-i\frac{G}{2}x} + A_1 e^{-i\frac{G}{2}x} e^{-i\frac{G}{2}x} \right|^2 \\ &= \underbrace{\left| e^{-i\frac{G}{2}x} \right|^2}_{=1} \left| A_0 e^{i\frac{G}{2}x} + A_1 e^{-i\frac{G}{2}x} \right|^2 \\ &= \left(A_0 e^{i\frac{G}{2}x} + A_1 e^{-i\frac{G}{2}x} \right) \left(A_0 e^{-i\frac{G}{2}x} + A_1 e^{i\frac{G}{2}x} \right) \\ &= A_0^2 + A_1^2 + A_0 A_1 e^{2i\frac{G}{2}x} + A_0 A_1 e^{-2i\frac{G}{2}x} \\ &= A_0^2 + A_1^2 + 2A_0 A_1 \underbrace{\left[\frac{1}{2} (e^{iGx} + e^{-iGx}) \right]}_{\cos(Gx)} \\ &= A_0^2 + A_1^2 + 2A_0 A_1 \cos(Gx), \end{aligned} \tag{7.21}$$

womit sich für die lokale Zustandsdichte

$$\text{LDOS}(x, E) = \sum_{n, k_x} [A_0^2 + A_1^2 + 2A_0 A_1 \cos(Gx)] \delta(E - E_{n, k_x}) \tag{7.22}$$

ergibt.

Für die Stärke und das Vorzeichen der Modulationsamplitude ist somit das Produkt $2A_0 A_1$ entscheidend. Berechnet man das Verhältnis aus der Differenz zwischen der LDOS am Ort $x = 0$ und am Ort $x = p/2$ und ihrer Summe, lässt sich eine relative Modulationsamplitude der Form

$$\begin{aligned}
a_{1D} &= \frac{\text{LDOS}(x=0) - \text{LDOS}\left(x = \frac{p}{2}\right)}{\text{LDOS}(x=0) + \text{LDOS}\left(x = \frac{p}{2}\right)} \\
&= \frac{(A_0^2 + A_1^2 + 2A_0A_1) - (A_0^2 + A_1^2 - 2A_0A_1)}{(A_0^2 + A_1^2 + 2A_0A_1) + (A_0^2 + A_1^2 - 2A_0A_1)} \\
&= \frac{2A_0A_1}{A_0^2 + A_1^2}
\end{aligned} \tag{7.23}$$

definieren, wobei angenommen wird, dass sich die Maxima und Minima der LDOS auf den Maxima und Minima des Potentials befinden. Diese relative Amplitude ist für den späteren Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen nützlich.

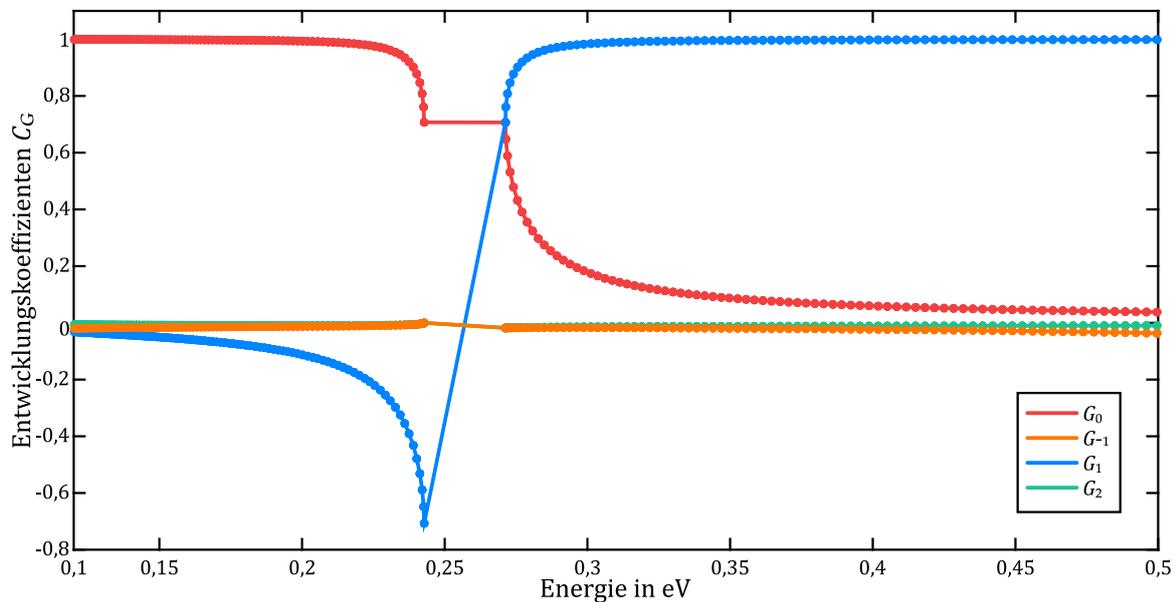


Abbildung 7.27: Entwicklungskoeffizienten $G_{G_n}^k$ für $G_{-1} = -2\pi/p$, $G_0 = 0$, $G_1 = 2\pi/p$ und $G_2 = 4\pi/p$ als Funktion der Energie.

Die Gesamt-LDOS lässt sich dann schreiben als

$$\text{LDOS}(x, E) = \text{LDOS}_{\text{gem}}(E) \left[1 + a_{1D} \cos\left(\frac{2\pi}{p}x\right) \right], \tag{7.24}$$

wobei mit $\text{LDOS}_{\text{gem}}(E)$ die LDOS gemittelt über eine Periode des periodischen Potentials gemeint ist. Für $a_{1D} = 1$ folgt $\text{LDOS}(x, E) \propto \cos^2\left(\frac{\pi}{p}x\right)$, für $a_{1D} = -1$ ergibt sich $\text{LDOS}(x, E) \propto \sin^2\left(\frac{\pi}{p}x\right)$ und für $a_{1D} = 0$ zeigt $\text{LDOS}(x, E)$ keine x -Abhängigkeit. In **Abbildung 7.28b** ist a_{1D} als Funktion der Energie aufgetragen. Für Energien unterhalb der Bandlücke ist a_{1D} negativ, d.h. die Maxima der lokalen Zu-

standsdichte liegen in Minima des Potentials. Für Energien oberhalb der Bandlücke liegen sie hingegen durch $a_{1D} > 0$ in den Maxima des Potentials. Den betragslichen Maximalwert von ± 1 erreicht a_{1D} bei den Energien knapp über beziehungsweise unter der Bandlücke.

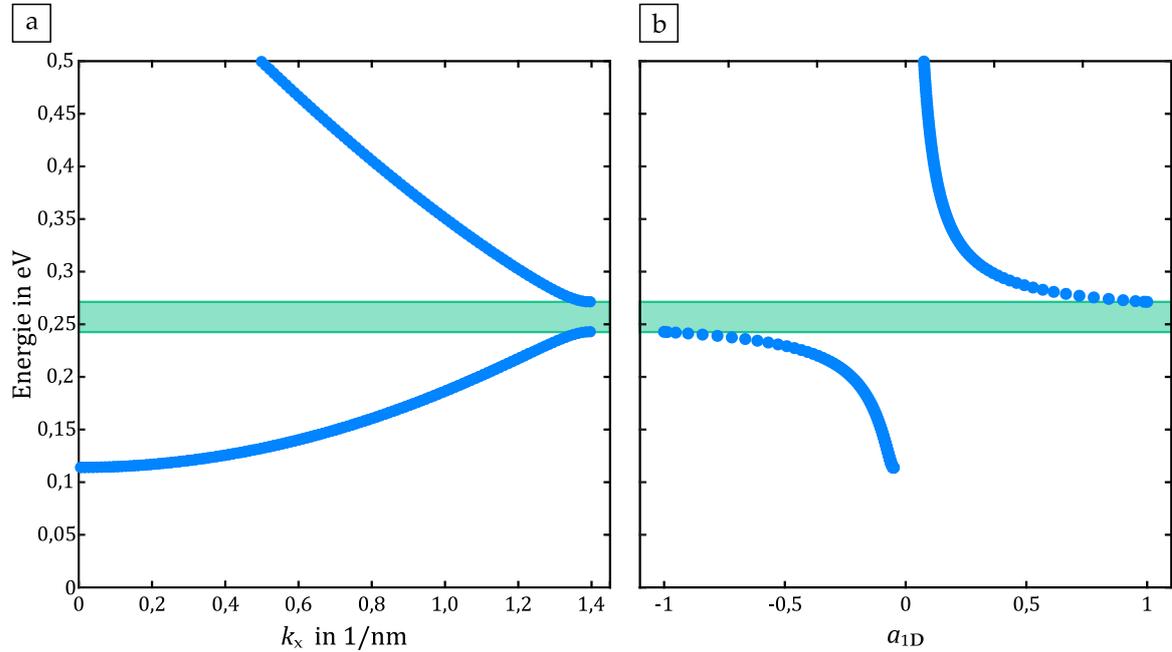


Abbildung 7.28: **a)** Energie vs. k_x für ein eindimensionales quasifreies Elektron, das einem schwachen periodischen Potential ausgesetzt ist. **b)** a_{1D} vs. Energie; für Energien oberhalb der Bandlücke ist die Modulation der LDOS als Funktion von x in Phase mit dem Potential und unterhalb gegenphasig. Dies wird in der hier gewählten Definition durch das Vorzeichen wiedergegeben.

7.5.2 LDOS im 2D-Fall

Um die Elektronen im Shockley-Oberflächenzustandsband adäquat zu beschreiben, wird nun das Elektronensystem auf zwei Dimensionen erweitert. Der Wellenvektor ist entsprechend durch $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ gegeben. Die lokale Zustandsdichte ergibt sich nach Kapitel 2.6.2 aus

$$\text{LDOS}(x, y, E) = \sum_{n, \mathbf{k}, G_1, G_2} C_{G_1}^{k_x*} C_{G_2}^{k_x} e^{i(G_1 - G_2)x} \delta(E - E_{n, \mathbf{k}}), \quad (7.25)$$

wobei die Delta-Funktion für jede Energie $E_{n, \mathbf{k}}$ die möglichen Paarungen von k_x und k_y auswählt. Auch im zweidimensionalen Fall ist die relative Modulation $a_{2D}(E)$ zu diskutieren, wobei wiederum

$$\text{LDOS}(x, y, E) \propto 1 + a_{2D}(E) \cos\left(\frac{2\pi}{p}x\right) \quad (7.26)$$

gelte. Im eindimensionalen Fall ist die Modulationsamplitude entsprechend **Abbildung 7.28** ausschließlich nahe der Bandlücke groß und ändert ihr Vorzeichen

bei Überschreiten der Bandlücke. Nimmt man nun die zweite Dimension hinzu, führen verschiedene Paare k_x und k_y auf dieselbe Gesamtenergie, die nun durch $E(k_x, k_y) = E_{k_x} + E_{k_y}$ gegeben ist und nicht mehr eindeutig einem bestimmten \mathbf{k} -Vektor zuzuordnen ist. Die relative Modulationsamplitude a_{2D} ergibt sich folglich für eine bestimmte Energie durch Summation über die Amplituden a_{1D} aller zu dieser Energie beitragenden k_x .

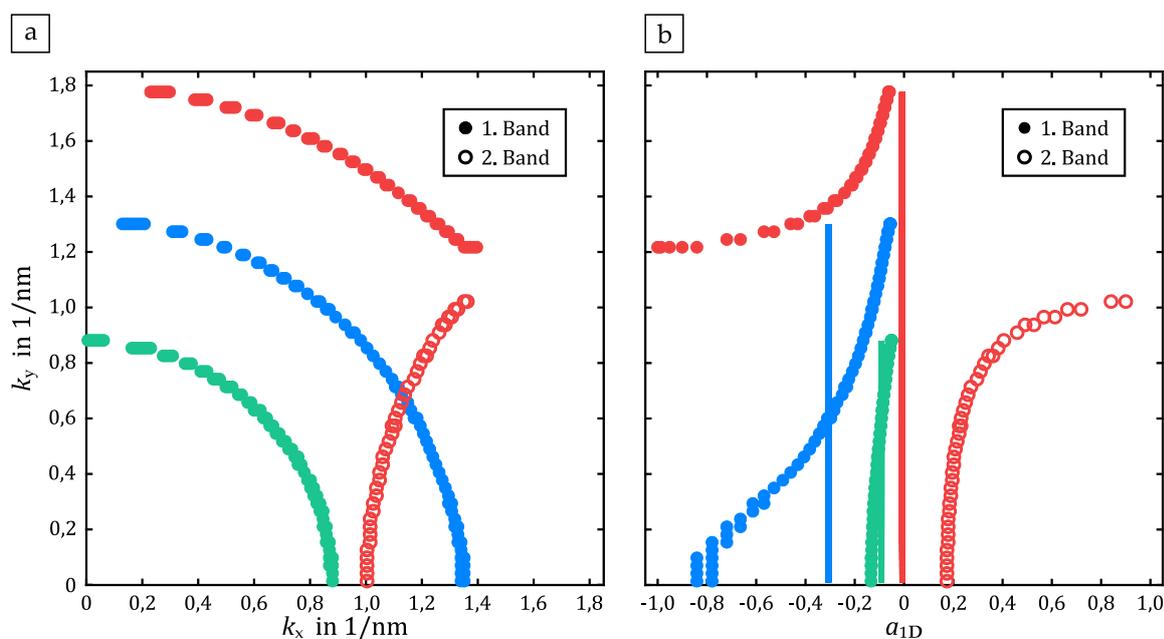


Abbildung 7.29: a) Paare von k_x und k_y für Energien unterhalb (blau und grün) und oberhalb (rot) der ersten Bandlücke. b) Modulationsamplituden a_{1D} für die verschiedenen k_y und das zugehörige arithmetische Mittel für die drei ausgewählten Energien.

In **Abbildung 7.29a** sind für drei Energien die jeweiligen Paare von k_x und k_y eingezeichnet. Für eine Gesamtenergie unterhalb der Bandlücke (blaue und grüne Punkte) liegen die Datenpunkte nach dem Zusammenhang $E \propto \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$ des freien Elektronengases in erster Näherung auf einem Kreis. Auch der Anteil E_{k_x} wird, da $E_{k_y} > 0$ gilt, unterhalb der Bandlücke liegen und die zugehörigen k_x folglich alle aus dem ersten Energieband stammen. Trägt man die entsprechenden k_y gegen die Amplitude a_{1D} auf, werden alle Beiträge von k_x dementsprechend zu einem Funktionsast im negativen Bereich führen. Die zugehörigen Punkte sind in **Abbildung 7.29b** in blau und grün gezeigt. Berechnet man für eine feste Energie das arithmetische Mittel über alle Amplituden a_{1D} , erhält man den als vertikale Linie eingezeichneten Wert. Da alle beitragenden Amplituden betragsmäßig unterhalb von Null liegen, liegt auch das arithmetische Mittel im negativen Bereich. Wird die Gesamtenergie erhöht (von grün zu blau), tragen höhere k_x zur mittleren Modulationsamplitude bei. Der Betrag der Einzelamplituden a_{1D} ist für die k_x

nahe der Zonengrenze (d.h. $k_y = 0$) dabei am größten. Folgerichtig erhöht sich der Betrag des arithmetischen Mittels bei Erhöhung der Energie. Entsprechend der angeführten Argumente wird die Gesamtamplitude a_{2D} somit für Energien unterhalb der Zonengrenze negativ sein und dabei nahe der Zonengrenze ein Extremum zeigen.

Für eine Gesamtenergie oberhalb der Bandlücke gestaltet sich die Situation komplexer. Die zugehörigen Paare von k_x und k_y sind in **Abbildung 7.29a** in Rot dargestellt. Der Anteil von E_{k_x} an der Gesamtenergie kann nun sowohl ober- als auch unterhalb der Bandlücke liegen. Für großes E_y , also auch großes k_y , stammen die passenden Beiträge k_x aus dem ersten Band und liefern zur Gesamtamplitude a_{2D} einen Beitrag a_{1D} mit negativem Vorzeichen (**Abbildung 7.29b**, roter Funktionszweig mit ausgefüllten Kreisen im negativen Bereich von a_{1D}). Für genügend kleines k_y wird der Beitrag E_{k_x} so groß, dass die zugehörigen k_x aus dem zweiten Energieband stammen und folglich einen Beitrag mit positivem a_{1D} zur Summe der lokalen Zustandsdichte beisteuern. Diese Beiträge finden sich in **Abbildung 7.29b** als roter Funktionszweig aus nicht gefüllten Kreisen im positiven Bereich von a_{1D} wieder. k_x erreicht seinen Maximalwert aufgrund der Rückfaltung des 2. Bandes in die erste Brillouin-Zone gerade an der Zonengrenze. Folglich ist auch die Amplitude a_{1D} beim zugehörigen k_y maximal positiv beziehungsweise maximal negativ. Unter Berücksichtigung aller Paare von k_x und k_y und der dazugehörigen Amplituden a_{1D} kann auch für diese Energie das arithmetische Mittel bestimmt werden. Wie die Berechnungen zeigen, gleichen sich die positiven und negativen Beiträge von a_{1D} annähernd aus, sodass das arithmetische Mittel über die Einzelamplituden für Energien oberhalb der Bandlücke nahezu verschwindet (durchgezogene rote Linie in **Abbildung 7.29b**). Die Gesamtamplitude a_{2D} sollte für Energien oberhalb der Zonengrenze folglich ebenfalls verschwinden.

Das diskutierte Verhalten kann durch eine 2D-Darstellung der berechneten lokalen Zustandsdichte als Funktion der Energie und des Ortes verdeutlicht werden (**Abbildung 7.30**). Die Grauskala gibt dabei den Wert der lokalen Zustandsdichte in beliebigen Einheiten an, wobei hell eine hohe und dunkel eine niedrige Zustandsdichte meint. Unterhalb einer Energie von circa 0,28 eV ist eine deutliche Modulation mit der Periodizität des Potentials zu erkennen. Oberhalb dieser Energie verschwindet diese Periodizität vollständig. Übrig bleibt eine schwache Modulation mit doppelter Periodizität, die von der zweiten Bandlücke bei höherer Energie stammt. Es ist kein Phasensprung zu beobachten.

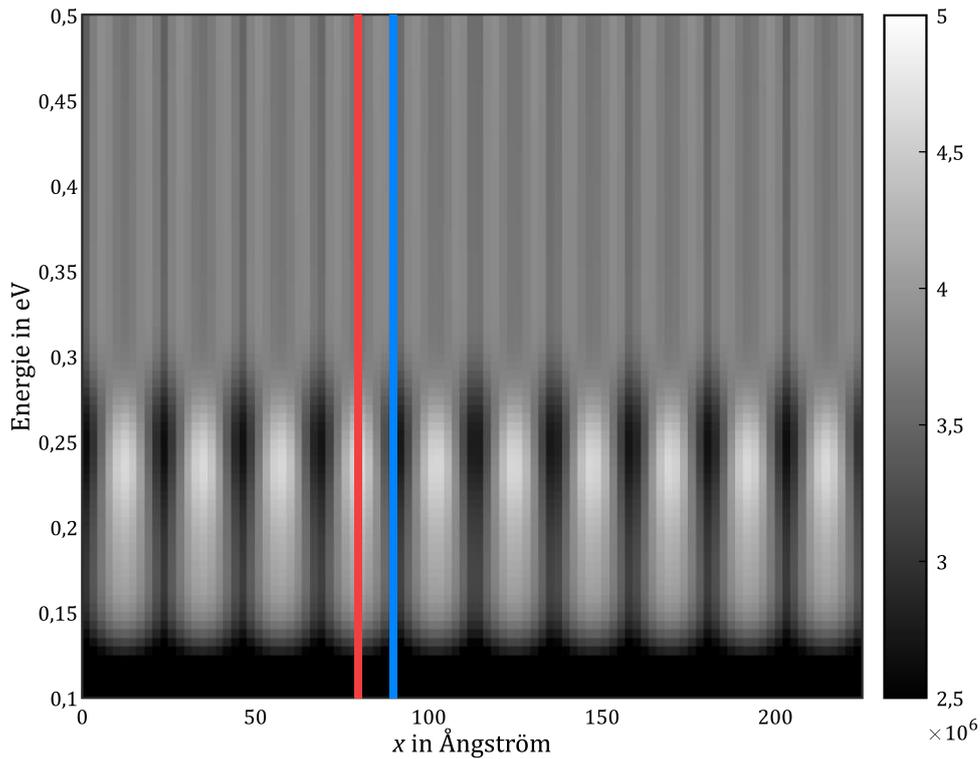


Abbildung 7.30: 2D-Darstellung der LDOS als Funktion der Energie und des Ortes für das rein zweidimensionale System. Der Grauwert gibt die Größe der LDOS wieder. Die eingezeichneten vertikalen Profile (rot und blau) liegen auf den Extrema der Modulation und dienen zur Berechnung der relativen Modulationstiefe.

Der Definition aus Gleichung (7.18) folgend wurde die relative Modulationsamplitude aus

$$a_{2D}(E) = \frac{p_{x_1}(E) - p_{x_1+p/2}(E)}{p_{x_1}(E) + p_{x_1+p/2}(E)} \quad (7.27)$$

berechnet, wobei $p_{x_1}(E)$ und $p_{x_1+p/2}(E)$ LDOS-Profile konstanten Ortes sind, die entsprechend der blauen und roten Linie in **Abbildung 7.30** an den Orten der Extrema der Modulation liegen. In **Abbildung 7.31** ist $a_{2D}(E)$ als Funktion der Energie dargestellt (blaue Linie). Wie aus der zuvor geführten Diskussion zu erwarten ist, erreicht die Modulationsamplitude von niedriger Energie kommend nahe der Zonengrenze ihr Maximum. Oberhalb der Zonengrenze verschwindet sie fast vollständig, wobei kein Vorzeichenwechsel und damit kein Phasensprung vorliegt. Konträr dazu zeigen die in dieser Arbeit ausgewerteten Messungen der Modulation im dI/dV -Signal bei der Energie, bei der im eindimensionalen Fall eine Bandlücke vorläge, einen Phasensprung von π und auch oberhalb dieser Energie eine starke Modulation. Der Betrag der Modulationsamplitude ist dabei mindestens so groß wie unterhalb des Phasensprungs.

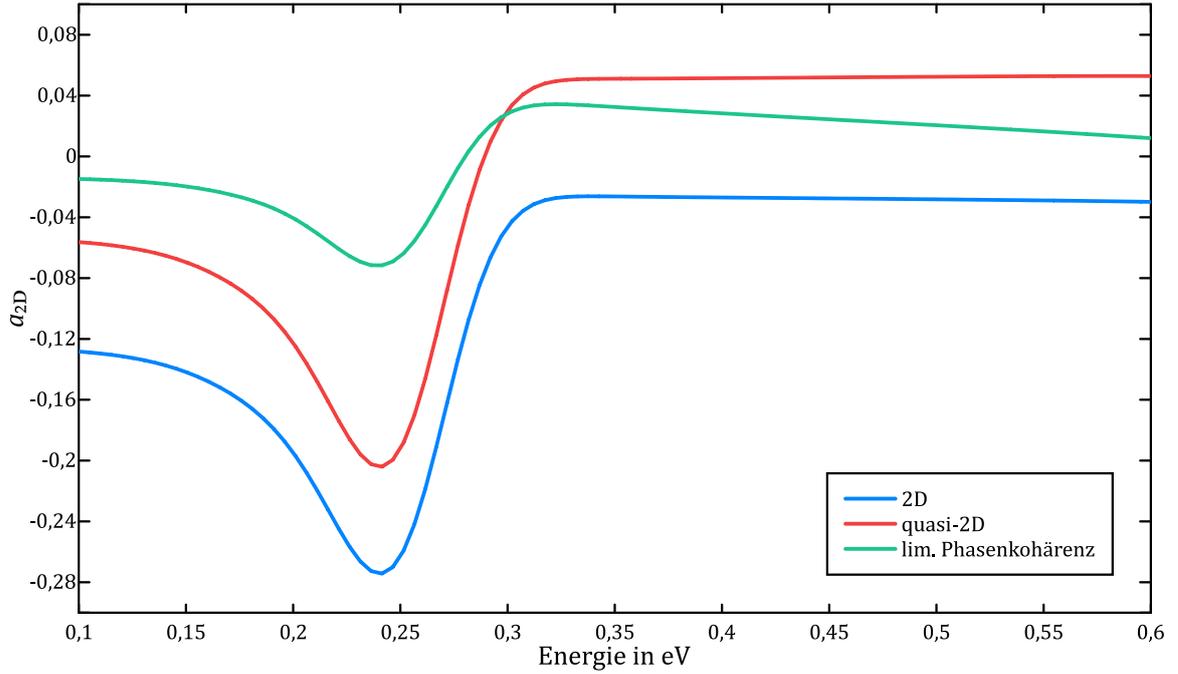


Abbildung 7.31: Relative Gesamtmodulationsamplitude als Funktion der Energie für den reinen 2D Fall (blau), den quasi-2D Fall (rot) und den quasi-2D Fall unter Berücksichtigung limitierter Phasenkohärenz (grün).

7.5.3 LDOS im quasi 2D-Fall

Die Annahme eines rein zweidimensionalen Systems beschreibt die Situation im Experiment nur unzureichend. Die Wellenfunktion des Oberflächenzustands ist zwar auf einen kleinen Bereich ober- und unterhalb der 2D-Ebene eingeschränkt, die dritte Dimension ist jedoch nicht gänzlich zu vernachlässigen.

Entsprechend Gleichung (2.52) ergibt sich die lokale Zustandsdichte für ein quasi-zweidimensionales Elektronensystem in einem eindimensionalen Potential zu

$$\begin{aligned} \text{LDOS}(x, E) &= \sum_{n, \mathbf{k}} \left| \sum_G C_G^{k_x} e^{-iGx} e^{-|z|\xi(G, \mathbf{k}, E_{n, \mathbf{k}})} \right|^2 \delta(E - E_{n, \mathbf{k}}) \\ &= \sum_{n, \mathbf{k}, G_1, G_2} (C_{G_1}^{k_x})^* C_{G_2}^{k_x} e^{i(G_1 - G_2)x} e^{-|z|(\xi(G_1, \mathbf{k}, E_{n, \mathbf{k}}) + \xi(G_2, \mathbf{k}, E_{n, \mathbf{k}}))} \delta(E - E_{n, \mathbf{k}}), \end{aligned} \quad (7.28)$$

wobei der Koeffizient

$$\xi(G, \mathbf{k}, E_{n, \mathbf{k}}) = \sqrt{\frac{2m_{\perp}}{\hbar^2} (V_0 - E_{n, \mathbf{k}}) + \frac{m_{\perp}}{m_{\parallel}} ((k_x - G)^2 + k_y^2)} \quad (7.29)$$

für das Abklingen der Wellenfunktion ins Vakuum verantwortlich ist. Hierbei ist $E_{n,k}$ die Energie des 2D-Elektronenzustands mit den Quantenzahlen n und \mathbf{k} , m_{\parallel} die effektive Masse in der Ebene und m_{\perp} senkrecht zur Ebene.

Nimmt man weiterhin entsprechend **Abbildung 7.27** an, dass nur die Koeffizienten $C_{G_0}^k$ und $C_{G_1}^k$ maßgeblich zur kohärenten Summe über die G 's beitragen, lassen sich analog zu Gleichung (7.20) zwei Amplituden der Form

$$A_0(\mathbf{k}, E_{n,k}) = C_{G_0}^{k_x} \cdot e^{-|z|\xi(G_0, \mathbf{k}, E_{n,k})}, \quad (7.30)$$

$$A_1(\mathbf{k}, E_{n,k}) = C_{G_1}^{k_x} \cdot e^{-|z|\xi(G_1, \mathbf{k}, E_{n,k})}$$

festlegen. Unter Verwendung dieser Definition bleibt der Ausdruck für die lokale Zustandsdichte entsprechend

$$\text{LDOS}(x, y, E) = \sum_{n,k} (A_0^2 + A_1^2 + 2A_0A_1 \cos(Gx)) \delta(E - E_{n,k}) \quad (7.31)$$

bestehen. Die Stärke und das Vorzeichen der Modulationsamplitude ist folglich weiterhin durch das Produkt aus den Amplituden A_0 und A_1 bestimmt, die nun neben den Entwicklungskoeffizienten C_G^k noch von der Gewichtung $e^{-|z|\xi(G, \mathbf{k}, E_{n,k})}$ abhängen.

Um den Einfluss dieses Terms auf die Gesamtamplitude zu verstehen, sei der Faktor $\xi(G, \mathbf{k}, E_{n,k})$ einzeln betrachtet. Hierzu sei vereinfachend angenommen, dass sich der Zusammenhang zwischen Energie und Wellenvektor durch das Modell des freien Elektronengases beschreiben ließe. In diesem Fall gelte

$$E_{n,k} = E_0 + \frac{\hbar^2(k_x^2 + k_y^2)}{2m_{\parallel}}. \quad (7.32)$$

E_0 bezeichnet dabei die Grundzustandsenergie und m_{\parallel} weiterhin die effektive Masse der Elektronen in der Ebene. Für den Wurzelterm aus Gleichung (7.29) ergibt sich folglich durch Einsetzen:

$$\begin{aligned}
\xi(G, \mathbf{k}, E_{n,k}) &= \sqrt{\frac{2m_{\perp}}{\hbar^2} (V_0 - E_{n,k}) + \frac{m_{\perp}}{m_{\parallel}} ((k_x - G)^2 + k_y^2)} \\
&= \sqrt{\frac{2m_{\perp}}{\hbar^2} \left(V_0 - E_0 - \frac{\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2)}{2m_{\parallel}} \right) + \frac{m_{\perp}}{m_{\parallel}} (k_x^2 - 2k_x G + G^2 + k_y^2)} \\
&= \sqrt{\frac{2m_{\perp}}{\hbar^2} (V_0 - E_0) + \frac{m_{\perp}}{m_{\parallel}} [-k_x^2 - k_y^2 + k_x^2 - 2k_x G + G^2 + k_y^2]} \\
&= \sqrt{\frac{2m_{\perp}}{\hbar^2} (V_0 - E_0) + \frac{m_{\perp}}{m_{\parallel}} [-2k_x G + G^2]}.
\end{aligned} \tag{7.33}$$

Unter den getätigten Annahmen ist $\xi(G_0 = 0)$ somit unabhängig von k_x durch einen Wert gegeben, der einzig von der Grundzustandsenergie abhängig ist. Für $G_1 = \frac{2\pi}{p}$ spielt hingegen der Term $-2k_x G + G^2$ eine entscheidende Rolle. Für $k_x = 0$ ist dieser Term maximal und nimmt für ansteigendes k_x linear ab und führt damit zu einem kleineren ξ . Ein kleineres ξ bedeutet wiederum eine kleinere Dämpfung. Summanden in Gleichung (7.31) mit kleinem k_x werden folglich stärker gedämpft als Beiträge mit großen Werten von k_x . Wie aus **Abbildung 7.29** hervorgeht, gibt es aus dem ersten Band Beiträge mit wesentlich kleinerem k_x als aus dem zweiten Band, die dadurch deutlich stärker abgeschwächt werden. Als Resultat wird die Summe der Amplituden über alle Paare von k_x und k_y ein positives Vorzeichen besitzen, woraus gegenüber der Modulation unterhalb der Bandlücke eine um π verschobene Nettomodulation resultiert.

Wie bereits in Kapitel 7.5.2 kann die lokale Zustandsdichte in zwei Dimensionen als Funktion der Energie und des Ortes dargestellt werden (**Abbildung 7.32**). Um die experimentelle Anordnung in erster Näherung adäquat zu beschreiben, wurde in der zugehörigen Berechnung ein Spitzen-Proben-Abstand von 8 Å angenommen. Die Modulation unterhalb der Bandlückenenergie ist weiterhin stark ausgeprägt, oberhalb zeigt sich, wie von den Messungen erwartet, ein Phasensprung von π . Die zugehörige relative Modulationsamplitude a_{2D} ergibt sich wieder aus dem Verhältnis zwischen der Differenz und der Summe der beiden eingezeichneten Profile. Sie ist in **Abbildung 7.31** als Funktion der Energie aufgetragen (rote Kurve) und zeigt den zum Phasensprung gehörenden Vorzeichenwechsel. Das Verhältnis zwischen der Modulationsamplitude vor und nach dem Phasensprung

ist jedoch wesentlich größer als es aus den experimentellen Beobachtungen zu erwarten ist. Zudem ist die Amplitude für Energien oberhalb des Phasensprungs anders als im Experiment mit veränderlicher Energie nahezu konstant.

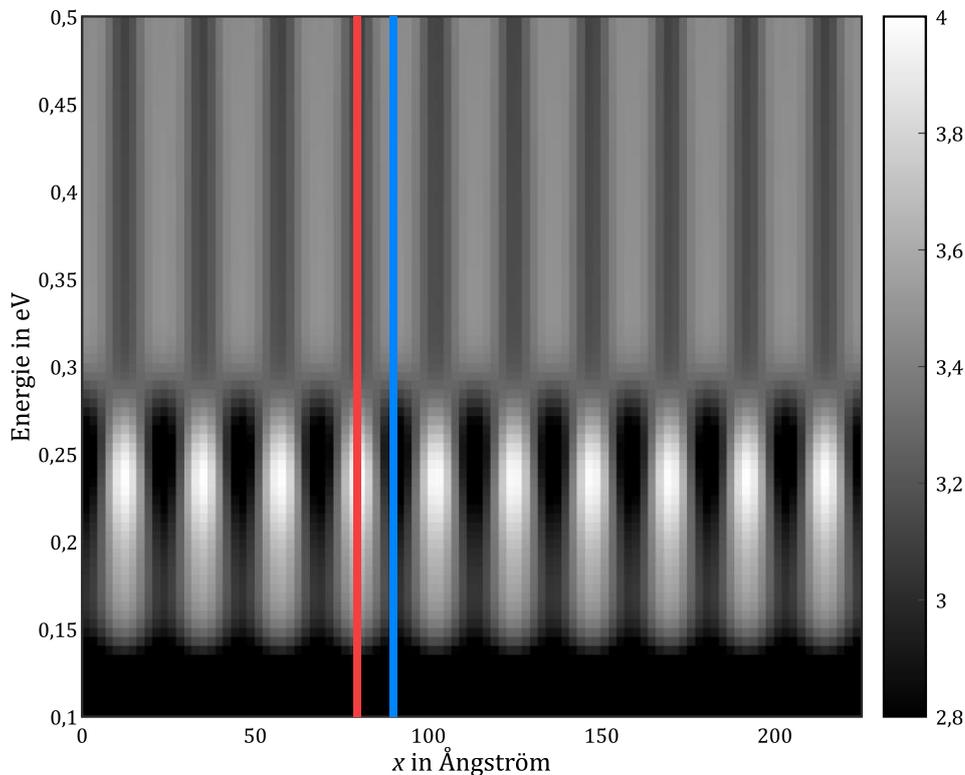


Abbildung 7.32: 2D-Darstellung der LDOS als Funktion der Energie und des Ortes für das quasi-zweidimensionale System. Der Grauwert gibt die Größe der LDOS wieder. Die eingezeichneten vertikalen Profile (rot und blau) liegen auf den Extrema der Modulation und dienen zur Berechnung der relativen Modulationstiefe.

7.5.4 LDOS im quasi 2D-Fall bei limitierter Phasenkohärenz

Bislang wurde der Einfluss der im Experiment begrenzten Phasenkohärenz auf die Größe der Modulationsamplitude vernachlässigt. Nach Kapitel 2.6.3 gilt für die lokale Zustandsdichte unter Berücksichtigung der Wechselwirkung des Elektronensystems mit der Umgebung (siehe Gleichung (2.62))

$$\begin{aligned} \text{LDOS}_{\text{Umgebung}}(x, y, E) &= \\ &= \sum_{n, \mathbf{k}} \left((1 - P_{\text{koh}}(\mathbf{k})) |u_{n, \mathbf{k}}(x, z)|_{\text{ink}}^2 + P_{\text{koh}}(\mathbf{k}) |u_{n, \mathbf{k}}(x)|^2 \right) \delta(E - E_{n, \mathbf{k}}), \end{aligned} \quad (7.34)$$

wobei $|u_{n, \mathbf{k}}(x)|^2$ den gitterperiodischen Anteil der Blochwelle ohne Berücksichtigung der kohärenzzerstörenden Prozesse bezeichnet. Die Summe

$$|u_{n,\mathbf{k}}(x, z)|_{\text{ink}}^2 = \sum_{G_1=G_2=G} |C_G^{k_x} e^{-|z|\xi(G,\mathbf{k},E)}|^2 \quad (7.35)$$

gibt den inkohärenten Anteil wieder und trägt nicht zur Modulation der LDOS bei. Der zweite Summand in Gleichung (7.34) lässt sich wiederum unter der Annahme, dass nur $G_1 = 0$ und $G_2 = G$ zur Summe beitragen, mit Hilfe der in Gleichung (7.30) definierten Amplituden zu

$$P_{\text{koh}}(\mathbf{k}) |u_{n,\mathbf{k}}(x)|^2 \approx P_{\text{koh}}(\mathbf{k}) [A_0^2 + A_1^2 + 2A_0A_1 \cos(Gx)] \quad (7.36)$$

nähern. Wie in Kapitel 2.6.3 ausführlich erläutert wurde, kann die Wahrscheinlichkeit für Kohärenz dabei nach Bürgi et al. [28, 29] durch den Faktor

$$P_{\text{koh}}(\mathbf{k}) = e^{\frac{-2p \sqrt{1 + \left(\frac{k_y}{k_x}\right)^2}}{L_\Phi}}, \quad (7.37)$$

beschrieben werden, die den effektiven Weg der Elektronen berücksichtigt. Dabei bezeichnet p weiterhin die Periodizität des Potentials und L_Φ gibt die Phasenkohärenzlänge an, die nach Abschnitt 7.2.4 anhand des Abfalls der stehenden Wellen von den Stufenkanten zu $L_\Phi = 100 \text{ \AA}$ bestimmt wurde. $P_{\text{koh}}(\mathbf{k})$ ist vom Verhältnis zwischen k_x und k_y abhängig und verursacht dadurch in der inkohärenten Summe über die Wellenvektoren \mathbf{k} in Gleichung (7.34) eine Gewichtung der einzelnen Beiträge A_0A_1 zur Gesamtmodulationsamplitude.

Analog zu **Abbildung 7.29a** sind in **Abbildung 7.33a** für zwei verschiedene Energien die Energiekonturen als Funktionen der x - und y -Komponenten des Wellenvektors dargestellt. Die gewählten Energien liegen dabei knapp unter- (blaue Punkte) beziehungsweise oberhalb (rote Punkte) der Zonengrenze. Dem hinterlegt ist der Wert des Phasenkohärenzfaktors in Abhängigkeit von k_x und k_y . Der Grauwert spiegelt dabei die Größe der Kohärenz wieder, wobei schwarz maximal dekohärent und weiß maximal kohärent bedeutet. Beiträge mit großem k_y werden folglich stärker gedämpft als Beiträge mit großem k_x . Dies hat einen wesentlichen Einfluss auf die Modulationsamplitude, wie **Abbildung 7.33b** zeigt. In rot und blau sind für die verschiedenen k_y die Modulationsamplituden a_{1D} einmal für eine Energie oberhalb und einmal für eine Energie unterhalb der Bandlücke ohne Berücksichtigung der eingeschränkten Phasenkohärenz gezeigt. Das jeweilige arithmetische Mittel über alle a_{1D} ist in gleicher Farbe als vertikale Linie eingezeichnet. Die rote Linie liegt dabei, anders als noch in **Abbildung 7.29b**, oberhalb der Null, was dem Einfluss des Tunnelfilters aus Kapitel 7.5.3 geschuldet ist. Die grünen

und orangenen Punkte zeigen für dieselben zwei Energien die Modulationsamplituden unter Berücksichtigung von $P_{\text{koh}}(\mathbf{k})$. Für beide Energien resultiert dies in einer Abschwächung der Modulationsamplitude, was auch durch die Verschiebung der arithmetischen Mittel (grüne und orange Linie) zur Null hin zum Ausdruck kommt. Wie bereits diskutiert, ist für den Vergleich mit den experimentellen Beobachtungen insbesondere das Verhältnis zwischen der Modulationsamplitude vor und hinter dem Phasensprung entscheidend. In dieser Grafik entspricht dies also dem Verhältnis zwischen dem Wert der roten Linie zur blauen Linie im Vergleich zum Verhältnis des Werts der orangenen Linie zur grünen Linie. In beiden Fällen ist die Modulation unterhalb der Bandlücke größer, doch da diese auch stärker gedämpft wird, gewinnt das Verhältnis zu Gunsten der Modulation oberhalb.

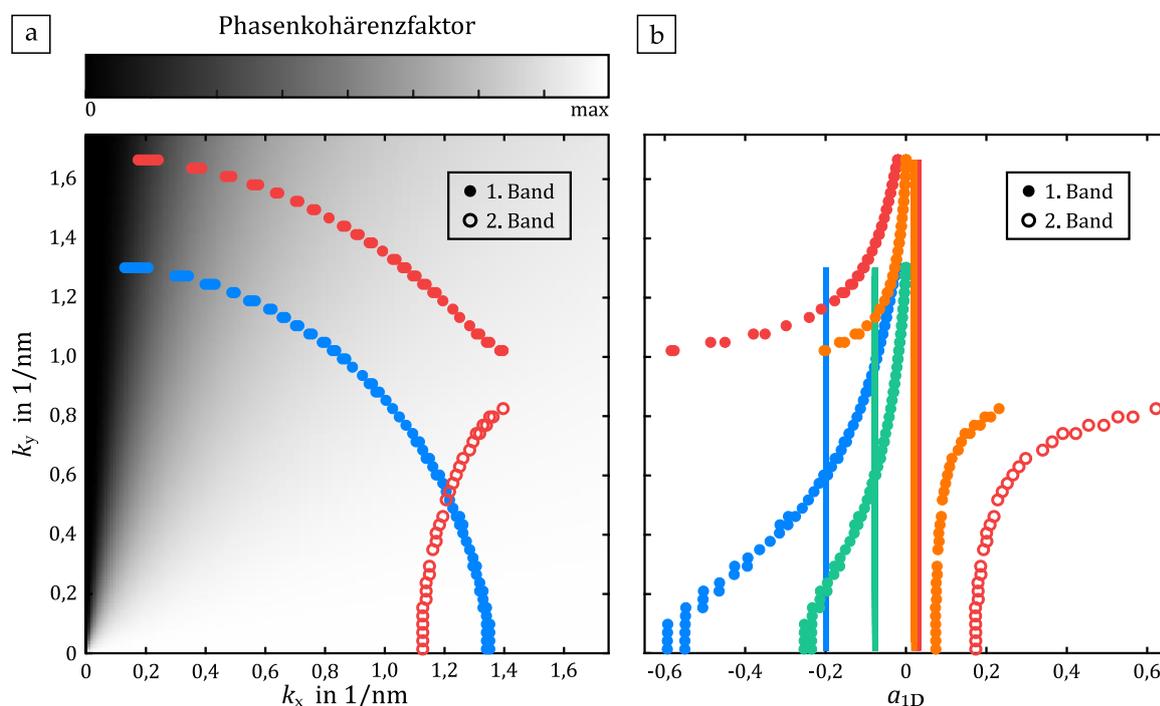


Abbildung 7.33: **a)** Paare von k_x und k_y für Energien unterhalb (blau) und oberhalb (rot) der ersten Bandlücke. Als Grauwert ist der jeweilige Phasenkohärenzfaktor hinterlegt. **b)** Modulationsamplituden a_{1D} für die verschiedenen k_y und das zugehörige arithmetische Mittel für die zwei ausgewählten Energien ohne (blau und rot) und mit (orange und grün) Berücksichtigung der Phasenkohärenz.

Abbildung 7.34 zeigt die 2D-Darstellung der LDOS als Funktion von Ort und Energie. Die limitierte Phasenkohärenz führt insgesamt zu einer Verminderung des Kontrasts, da alle Beiträge in der inkohärenten Summe über \mathbf{k} mehr oder weniger stark gedämpft werden. Bei einer Energie, die durch die Zonengrenze der ersten Brillouinzone vorgegeben ist, ist ein Phasensprung von π zu beobachten. Das Verhältnis zwischen der Modulationsamplitude vor und hinter dem Phasensprung ergibt sich dabei weiterhin zugunsten der niedrigen Energie, wobei nun jedoch der

Unterschied wesentlich geringer ausfällt als noch in **Abbildung 7.32**. Die grüne Kurve in **Abbildung 7.31** gibt nach bekannter Definition (Gleichung (7.27)) die relative Modulationsamplitude als Funktion der Energie wieder. Hier wird insbesondere deutlich, dass die Amplitude, wie auch in den experimentellen Beobachtungen, mit ansteigender Energie kontinuierlich abnimmt.

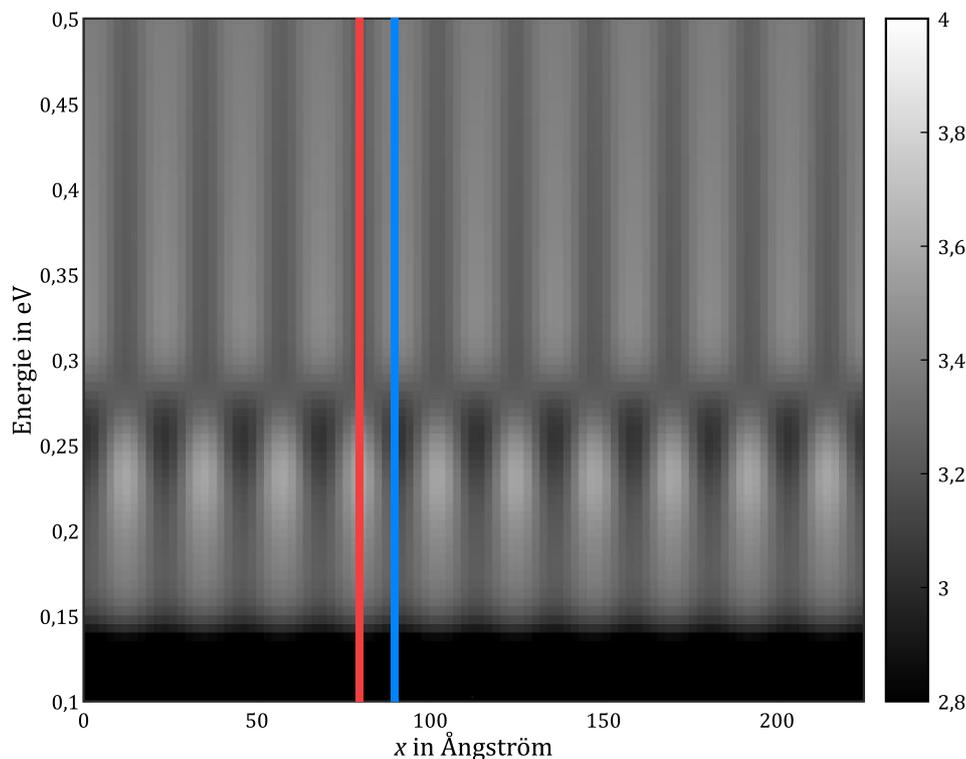


Abbildung 7.34: 2D-Darstellung der LDOS als Funktion der Energie und des Ortes für das quasi-zweidimensionale System unter Berücksichtigung der limitierten Phasenkohärenz. Der Grauwert gibt die Größe der LDOS wieder. Die eingezeichneten vertikalen Profile (rot und blau) liegen auf den Extrema der Modulation und dienen zur Berechnung der relativen Modulationstiefe.

7.6 Diskussion und Einordnung

Vergangene Arbeiten konnten bereits zeigen, dass das Wachstum ultradünner Natriumchlorid-Schichten auf metallischen Substraten wie Silber und Kupfer möglich ist und diese darüber hinaus trotz voll ausgebildeter Bandlücke auch mit Methoden der Rastertunnelmikroskopie untersuchbar sind. Das inkommensurable Wachstum kann dabei zur Bildung eines eindimensionalen Verspannungsgitters führen, dessen Periodizität und Orientierung je nach Insel variiert. Wesentlich scheint neben der Größe dabei die Ausrichtung der NaCl-Insel gegenüber dem Substratgitter zu sein. So konnte hier gezeigt werden, dass die mechanische Verschiebung einer NaCl-Insel auf dem Substrat zu einer Veränderung der Periodizität

tät und Ausrichtung der Verspannungsreihen führt (**Abbildung 7.21**). Der wohlbekannte Shockley-Oberflächenzustand der (111)-Oberflächen von Kupfer und Silber wird durch die NaCl-Adsorptionsschicht zu einem Grenzflächenzustand, dessen Bandunterkante sich aufgrund von Polarisierungseffekten gegenüber der Bandunterkante des Oberflächenzustands zu höheren Energien verschiebt. Elektronen in diesem Zustand können in guter Näherung als zweidimensionales freies Elektronengas beschrieben werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde anhand der Probensysteme NaCl/Ag(111) und NaCl/Cu(111) der Einfluss des eindimensionalen Verspannungsgitters auf die lokale Zustandsdichte an der Oberfläche untersucht. Hierzu wurden an einer Vielzahl verschiedener Natriumchlorid-Inseln Messserien aufgenommen, wobei exemplarisch für zwei auf dem Silbersubstrat gewachsene NaCl-Inseln das gemessene dI/dV -Signal in Abhängigkeit verschiedener Tunnelspannungen ortsaufgelöst dargestellt ist (**Abbildung 7.4** und **Abbildung 7.5**).

7.6.1 Charakterisierung der durch Streuung verursachten Modulation der LDOS

Auf Ag(111)

Die Analyse der Modulation der LDOS auf dem reinen Silbersubstrat offenbart im Signal der Fouriertransformation, das den reziproken Raum wiedergibt, zwei zu unterscheidende kreisförmige Strukturen (**Abbildung 7.6**). Der äußere Ring resultiert aus Tunnelelektronen, die einen Oberflächenzustand besetzen und an Punktdefekten auf der Oberfläche streuen. Wäre das Potential, dem die Elektronen im Oberflächenzustand ausgesetzt sind, eben und gäbe es keine Randbedingungen, würde man ausschließlich ebene Wellen der Form $\psi_{n,k}(\mathbf{r}) \propto e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ erhalten, die entsprechend $|\psi_{n,k}(\mathbf{r})|^2 = \text{konst.}$ zu einer ebenfalls konstanten lokalen Zustandsdichte $\text{LDOS}(x, E) = \sum_{n,k} |\psi_{n,k}(\mathbf{r})|^2 \delta(E - E_{n,k})$ führen. Wird das System nun durch Punkt- oder Liniendefekte gestört, wie es hier der Fall ist, können die ebenen Wellen reflektiert werden, woraus eine örtlich kohärente Überlagerung von $\psi_{n,k}(\mathbf{r})$ und $\psi_{n,k'}(\mathbf{r})$ resultiert, wobei $|\mathbf{k}'| = |\mathbf{k}|$ gilt. Dies führt zu einem stehenden Wellenbild und einer Modulation der LDOS, die im dI/dV -Bild beobachtet wird. Die Periodizität wird dabei durch $\frac{\pi}{|\mathbf{k}|}$ bestimmt und ist somit direkt von der Energie, die durch die Tunnelspannung vorgegeben wird, abhängig. Im Falle von Punktdefekten ist die Wellenlänge der stehenden Wellen wesentlich größer als die Dimension des Streuers, weshalb der Streuprozess isotrop ist und in der Ausbildung von Kreiswellen resultiert, die sich vom Streuzentrum aus ausbreiten. Wird die

Energie vergrößert, vergrößert sich entsprechend der Dispersionsrelation des Oberflächenzustands auch der Wellenvektor des Tunnelelektrons. Die Streuung führt folglich im reziproken Raum zu einem Kreis mit größerem Radius. Im Realraum resultiert dies in einer verringerten Periodizität der den Punktdefekt umgebenden modulierten LDOS (**Abbildung 7.8**). Der zweite Kreis in der Fouriertransformation des dI/dV -Signals besitzt einen kleineren Radius, der im Rahmen der Messgenauigkeit energieunabhängig zu sein scheint. Sein Ursprung ist zunächst nicht zu erklären.

Frühere Studien aus dem Jahr 1998 [103] zeigen sowohl bei dI/dV -Messungen auf Au(111) als auch auf Cu(111) für Energien nahe der Fermienergie zwei Kreise in der Fouriertransformation, wobei der Radius des äußeren Kreises offenbar dem "Hals" der Fermioberfläche der Volumenzustände in $\langle 111 \rangle$ -Richtung entspricht und der innere Ring die Fermikontur des Oberflächenzustands wiedergibt. Auch in späteren Arbeiten an Au(111) [104] konnte eine solche doppelte Ringstruktur in den Fouriertransformationen der dI/dV -Messungen beobachtet werden. Unterhalb der Fermienergie folgt der Radius des äußeren Kreises dabei augenscheinlich der Bandstruktur der Volumenzustände. Auch der Radius des inneren Kreises, der der Dispersionsrelation des Oberflächenzustands zuzuordnen ist, wächst mit ansteigender Energie. Dies tut er auch für Energien oberhalb des Fermienergie. Der zweite Kreis bleibt hingegen oberhalb der Fermienergie im Radius konstant, wodurch für große Energien der größere Kreis dem Oberflächenzustand und der kleinere Kreis den Volumenzuständen zuzuordnen ist. Ein ähnliches Verhalten konnte auch bei Messungen an NaCl auf Au(111) beobachtet werden, wobei in diesem Fall die Energie, ab der sich der Radius der Volumenzustände nicht mehr ändert, zu höheren Werten verschoben ist [78]. Im Falle des reinen Au(111)-Substrats kann gezeigt werden, dass der innere Ring für Energien oberhalb der Fermienergie zu einem Intensitätsmaximum am Streuzentrum führt, wohingegen die Struktur des äußeren Rings hier ein Minimum aufweist. Weshalb die Dispersionsrelation ab der Fermienergie zu divergieren scheint, ist jedoch meines Wissens nach noch nicht hinlänglich verstanden.

Im Falle der Ag(111)-Oberfläche liegt die Bandunterkante E_0 des Oberflächenzustands 67 meV [14, 56] unterhalb des Fermienergie. Der Fermiwellenvektor bestimmt sich mit einer effektiven Masse von $m^* = 0,42 m_e$ zu

$$k_F = \frac{\sqrt{2m^*(E_F - E_0)}}{\hbar} = 0,086 \text{ \AA}^{-1}. \quad (7.38)$$

Für den betrachteten Energiebereich ($E < 0,3$ meV) sind die k -Werte der projizierten Volumenbandstruktur größer als die des Oberflächenzustandsbands (**Abbildung 7.35**) [105]. Folglich ist der Radius des „Halses“ der Fermioberfläche der Volumenzustände in $\langle 111 \rangle$ -Richtung größer als der Radius der Energiekontur des Oberflächenzustands. Entsprechend können die Volumenzustände nicht verantwortlich sein für den teils ausgefüllten inneren Kreis und es muss eine andere Erklärung gefunden werden.

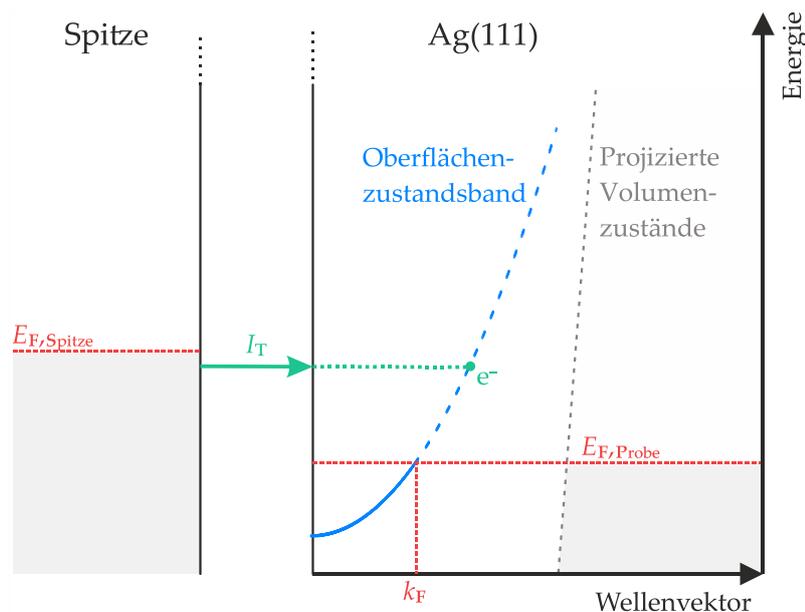


Abbildung 7.35: Das Energieschema zeigt die besetzten (blaue durchgezogene Linie) und unbesetzten (blaue gestrichelte Linie) Zustände des Ag(111)-Oberflächenzustandsbands. Der maximale Wellenvektor der besetzten Zustände ist dabei durch den Fermiwellenvektor k_F gegeben. Der schwarzgestrichelte und grau hinterlegte Bereich deutet die auf die Oberfläche projizierten Volumenzustände an.

Auch in den simultan zu den dI/dV -Messungen aufgenommenen Topografieaufnahmen (**Abbildung 7.7a**) ist in der Umgebung der Punktdefekte eine isotrope Intensitätsverteilung zu beobachten. Unter der Annahme einer flachen Probenoberfläche zeigt das Signal der Topografie die Variation des Spitzen-Proben-Abstands z . Der den Tunnelstrom bestimmende Transmissionsfaktor $T(E, eV, z)$ ist exponentiell abhängig von z , wodurch auch das Signal der differentiellen Leitfähigkeit durch eine Modulation in z beeinflusst wird (Gl. (2.17)). Durch die Normierung $\frac{dI}{dV}/T$ kann das Signal von diesem Effekt bereinigt werden, sodass es in guter Näherung nur noch von der lokalen Zustandsdichte abhängig ist. Diese Normierung sorgt für eine Unterdrückung des inneren Kreises in der Fouriertransformation. Dieser Anteil ist folglich nicht einer Modulation der lokalen Zustandsdichte bei

der gewählten Energie zuzuschreiben, sondern resultiert aus der Variation des z-Signals im Modus des konstanten Stroms.

Auf NaCl(100)

Das dI/dV -Signal im Inneren der NaCl-Inseln ist dominiert von einer starken ein-dimensionalen periodischen Modulation, die im Bild der Fouriertransformation zu zwei diskreten Punkten führt. Überlagert ist dieses Signal von einer weiteren Modulation, die aus der Streuung von Elektronenwellen an Defekten und Stufenkanten resultiert. Wie bereits für Ag(111) diskutiert führt die örtlich kohärente Überlagerung der zwei ebenen Wellen $\psi_{n,k}(\mathbf{r})$ und $\psi_{n,k'}(\mathbf{r})$, mit $|\mathbf{k}'| = |\mathbf{k}|$, zu einer örtlichen Modulation der LDOS mit der Periodizität $\frac{\pi}{|k|}$. Mit Hilfe eines Fourierfilters können zunächst die zwei diskreten Punkte aus der Fouriertransformation herausgenommen werden, sodass das in den Ortsraum zurücktransformierte Bild nur noch das aus Streuprozessen resultierende stehende Wellenbild enthält. In diesem Bild werden die Wellenlängen der stehenden Wellen für verschiedene Energien ausgemessen. Unter Berücksichtigung der Energie der Bandunterkante des Grenzflächenzustands folgt eine in guter Näherung quadratische Abhängigkeit der Energie vom Wellenvektor k (**Abbildung 7.10**), woraus sich eine effektive Masse von $m^* \approx (0,45 \pm 0,03) m_e$ bestimmen lässt. Der quadratische Zusammenhang ist für ein quasifreies Elektronengas zu erwarten und wurde auch in der Vergangenheit bereits an verschiedensten Systemen experimentell beobachtet. Nach [73] hänge die Größe der effektiven Masse dabei wesentlich von der Inselgröße ab. Je größer die Insel ist, desto größer sei auch die effektive Masse m^* , die Werte zwischen $(0,42 \pm 0,02) m_e$ und $(0,56 \pm 0,02) m_e$ annehmen kann. Auch wenn die in dieser Arbeit vermessene Insel entsprechend ihrer Fläche zu den größeren Inseln zählt, liegt der ermittelte Wert für m^* im unteren Drittel der angegebenen Literaturwerte. Für NaCl/Cu(111) liegt die aus der Literatur bekannte effektive Masse von $m^* = (0,46 \pm 0,04) m_e$ [4] in derselben Größenordnung.

Die an geraden Stufenkanten gestreuten Elektronenwellen führen nach Gleichung (2.73) zu einer lokalen Zustandsdichte der Form

$$\text{LDOS} \propto \left(1 - e^{-\frac{2x}{L_\Phi} J_0(2k_0 x)} \right). \quad (7.39)$$

Entsprechend nimmt die Amplitude des in **Abbildung 7.9** gezeigten dI/dV -Signals mit wachsender Entfernung zur Stufenkante ab. Die gemessene Abklingcharakteristik wurde dazu genutzt, die Phasenrelaxationslänge der auf der NaCl-Insel ge-

streuten Elektronen auf $L_\Phi = 10$ nm abzuschätzen (**Abbildung 7.11**). Nach Untersuchungen von Jeandupeux et al. [106] ergibt sich für Streuwellen auf dem reinen Ag(111)-Substrat bei einer Proben­temperatur von $T = 3,5$ K ein Wert von $L_\Phi(E_F) \geq 60$ nm. Wird die Temperatur auf $T = 77$ K erhöht, verringert sich die Phasenrelaxationslänge auf $L_\Phi(E_F) \geq 25$ nm. Die Phasenrelaxationslänge ist zudem energieabhängig. Ist die Energie ausreichend groß, kann neben Intra­band­streuung innerhalb des Oberflächenzustands auch Interbandstreuung auftreten, bei der eine Wechselwirkung mit den Volumenzuständen stattfindet. Dies ist jedoch erst ab Energien möglich, bei denen das Oberflächenzustandsband das projizierte Volumenband schneidet. Entsprechend [107] geschieht dies bei 0,46 eV, wobei die Phasenrelaxationslänge in diesem Energiebereich etwa 40 nm beträgt. Die hier gezeigten Messungen wurden bei einer Proben­temperatur von circa $T = 10$ K und Tunnel­spannungen im Bereich von 0,2 eV bis 0,44 eV durchgeführt, weshalb weder die Temperaturabhängigkeit noch die Energieabhängigkeit für die gegenüber den Literaturwerten erhöhte Dämpfung der Interferenz verantwortlich sein können. Es wurde jedoch auch anders als in den zitierten Arbeiten nicht der Oberflächenzustand von Ag(111), sondern der Grenzflächenzustand von NaCl/Ag(111) untersucht. Die Elektronen in diesem Zustand verhalten sich grundsätzlich ähnlich wie Elektronen im Oberflächenzustandsband, jedoch können Effekte wie Polarisierung und eine veränderte Kristallstruktur zu Veränderungen der Streukanäle führen und damit für eine verringerte Phasenrelaxationslänge verantwortlich sein. Wie aus früheren Arbeiten [56, 108] bekannt ist, nehmen darüber hinaus Oberflächendefekte einen wesentlichen Einfluss auf die Lebensdauer τ_Φ des Oberflächen- beziehungsweise Grenzflächenzustands. Diese eindimensionalen Streuzentren führen zu einer Kopplung der Elektronen aus dem Oberflächenzustand an Volumenzustände und dadurch zu einer verminderten Lebensdauer. Auf der NaCl-Insel selbst kann gegenüber dem reinen Ag(111)-Substrat eine erhöhte Dichte an Defekten festgestellt werden, worin eine verminderte Lebensdauer τ_Φ begründet sein kann.

Lebensdauer und Phasenrelaxationslänge können nach

$$L_\Phi = v_G \cdot \tau_\Phi \tag{7.40}$$

über die Gruppengeschwindigkeit $v_G = \frac{\partial \omega}{\partial k}$ direkt ineinander umgerechnet werden. Eine verminderte Lebensdauer geht somit auch mit einer verminderten Phasenrelaxationslänge einher.

7.6.2 Charakterisierung der durch das Verspannungsgitter verursachten Modulation der LDOS

Die starke Modulation des dI/dV -Signals im Inneren der NaCl-Inseln verhält sich grundsätzlich anders als das durch Streuung verursachte stehende Wellenbild. Die Periodizität und Orientierung der parallel angeordneten Reihen im dI/dV -Bild stimmt mit den in der Topografie ausgemessenen Verspannungslinien überein. Es ist davon auszugehen, dass die Korrugation der Oberfläche wie ein periodisches elektrostatisches Potential der Periodizität p auf die Elektronen im Grenzflächenzustand wirkt. Die Wellenfunktionen sind folglich in Übereinstimmung mit der Theorie aus Kapitel 2.5 durch Blochwellen $\psi_{n,k}(\mathbf{r}) \propto e^{ik \cdot \mathbf{r}} u_{n,k}(\mathbf{r})$ gegeben. Die Überlagerung dieser Wellen führt auf eine modulierte LDOS, deren Periodizität unabhängig von k durch p gegeben ist. Entsprechend ist in den fouriertransformierten dI/dV -Karten (**Abbildung 7.4** und **Abbildung 7.5**) die Position der durch die Modulation erzeugten diskreten Punkte unabhängig vom k -Vektor der Elektronen und damit auch von der durch die Tunnelspannung vorgegebenen Energie. Folglich verändert sich auch im Realraum die Periodizität der Modulation nicht mit der Energie. Der k -Vektor hat jedoch einen starken Einfluss auf die Tiefe und Phase der Modulation. Zur Analyse wurden für die verschiedenen Energien Linieneprofile auf den NaCl-Inseln vermessen und anschließend jeweils eine Kosinusfunktion an die Messwerte angepasst (**Abbildung 7.16** und **Abbildung 7.17**). Die Amplitude dieser Funktion ist dabei so definiert, dass sie sowohl positive als auch negative Werte annehmen kann. Die Phase der Anpassungsfunktionen wird so gewählt, dass für große Energien bei $x = 0$ ein Maximum im Signal vorliegt. Die Periodizität ist im Rahmen der Messgenauigkeit gleich der des Verspannungsgitters. Wird die Energie erhöht, wechselt die Amplitude ihr Vorzeichen. Dieser Vorzeichenwechsel entspricht nach der Definition der Anpassungsfunktion einem Phasensprung von π in der Modulation der LDOS. Die Energie, bei der dies passiert, zeigt entsprechend der Auswertung an zehn verschiedenen NaCl-Inseln auf Ag(111) sowie auf Cu(111) (Kapitel 7.4, **Abbildung 7.26**) eine Abhängigkeit der Form

$$E = E_0 + \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{\pi}{p}\right)^2 \quad (7.41)$$

von der Periodizität p des Verspannungsgitters, wobei mit E_0 die Bandunterkante des Grenzflächenzustands gemeint ist. Dies entspricht im Falle eines eindimensionalen quasifreien Elektronengases unter dem Einfluss eines verschwindend kleinen periodischen Potentials gerade der Energie am Rand der ersten Brillouin-

Zone, wo $k = \pi/p$ gilt. Die Erhöhung der Potentialstärke führt in diesem Fall zur energetischen Aufspaltung in Energiebänder und zur Entstehung von Bandlücken an den Brillouin-Zonen (siehe Kapitel 2.5), wobei die Energie aus Gleichung (7.41) in der Mitte der ersten Bandlücke liegt. Bei dieser Energie zeigt die Funktion der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen einen Phasensprung von π . Tatsächlich handelt es sich im hier betrachteten Fall jedoch um ein quasi-zweidimensionales Elektronengas, weshalb die Gesamtenergie durch $E_{\text{Ges}}(k_x, k_y) = E_0 + E_x(k_x) + E_y(k_y)$ gegeben ist. Das betrachtete periodische Potential (Periodizität p) ist eindimensional (hier in x -Richtung definiert), weshalb für die y -Komponente wie im freien Fall $E_y = \frac{\hbar^2}{2m^*} k_y^2$ gilt. In x -Richtung kann der reziproke Raum hingegen weiterhin in Brillouin-Zonen aufgeteilt werden, wobei am Rand der ersten Brillouin-Zone $k_x = \pi/p$ und $E_x\left(\frac{\pi}{p}\right) = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{\pi}{p}\right)^2$ gilt. Für $k_y = 0$ ergibt sich für die Gesamtenergie, bei der eine Bandlücke und ein Phasensprung von π in der LDOS zu erwarten ist, folglich weiterhin der Ausdruck aus Gleichung (7.41). Für größere k_y wird der Anteil E_y und damit auch die Gesamtenergie, bei der der Rand der ersten Brillouin-Zone erreicht wird, größer. Es gibt somit nicht wie im 1D-Fall die eine Energie, bei der eine Bandlücke auftritt, sondern mit ansteigendem k_y nimmt auch diese Energie zu. In den dI/dV -Kurven (Abbildung 7.13 und Abbildung 7.15) zeigt sich das dadurch, dass zwar ein Abflachen der Kurve bei der Energie des Phasensprungs beobachtet werden kann, ein Einbruch des Signals, wie es für eine Bandlücke zu erwarten wäre, jedoch ausbleibt. Wird im Nachfolgenden von Bandlückenenergie gesprochen, ist daher die Energie gemeint, an der im eindimensionalen Fall für ein periodisches Potential mit der Periodizität p die Mitte der Bandlücke vorliegen würde. Weshalb trotz der Zweidimensionalität des Systems der Phasensprung bei der aus dem eindimensionalen System bekannten Bandlückenenergie aus Gleichung (7.41) auftritt, kann anhand des Vergleichs der gemessenen und der theoretisch vorhergesagten Modulationsamplitude diskutiert werden.

Für alle untersuchten NaCl-Inseln sowohl auf Ag(111) als auch auf Cu(111) zeigt eine genauere Analyse der Modulationsamplitude, dass deren Betrag bei Erhöhung der Energie zunächst bis zu einem Extremwert anwächst, dann innerhalb weniger 10 meV abnimmt, um im Folgenden mit umgedrehtem Vorzeichen wiederum ein Extremum zu erreichen. Wie bereits diskutiert, entspricht nach der hier gewählten Definition einer Modulationsamplitude der Vorzeichenwechsel einem Phasensprung von π . Das Extremum nach dem Phasensprung kann einen etwa

zweieinhalbmal so großen Wert annehmen, wie das Extremum bei niedriger Energie. Eine weitere Erhöhung der Energie führt betragsmäßig zu einer erneuten Abnahme der Amplitude. Im untersuchten Energiebereich verschwindet diese jedoch nie vollständig. Auch in der Topografie ist eine periodische Modulation messbar, da auch der Gesamttunnelstrom mit der ortsabhängigen elektronischen Zustandsdichte verknüpft ist. Diese Variation der Höhe führt zu einem veränderten Spitzen-Proben-Abstand und nimmt Einfluss auf die Modulation im dI/dV -Signal. Vor dem Phasensprung wird die Modulationsamplitude des dI/dV -Signals verringert und hinter dem Phasensprung verstärkt. Um diesen Effekt zu korrigieren, wird ein Korrekturfaktor eingeführt, in dem die energieabhängige z -Modulation durch eine im Ort periodisch modulierte Gaußfunktion beschrieben wird (**Abbildung 7.19**). Der minimale Wert der Amplitude vor dem Phasensprung übertrifft nach der Korrektur betraglich den Wert des Maximums nach dem Phasensprung (**Abbildung 7.20**) um wenige Prozent.

Die theoretisch berechnete lokale Zustandsdichte zeigt für das zweidimensionale Elektronensystem unter dem Einfluss eines eindimensionalen periodischen Potentials ebenfalls eine Modulation variierender Stärke. Das Extremum erreicht die relative Modulationsamplitude dabei für Energien knapp unterhalb der eindimensionalen Bandlücke. Oberhalb dieser Energie müsste die Modulationsamplitude entsprechend der Rechnung, ohne einen Phasensprung zu zeigen, nahezu verschwinden (**Abbildung 7.31**, blauer Graph), da sich die Beiträge, die in Phase mit dem Potential sind, gerade mit den phasenverschobenen Beiträge ausgleichen. Wird nach dem Modell von Tersoff und Hamann auch das Stufenpotential zwischen Tunnelspitze und Probe berücksichtigt und damit die dritte Dimension in die theoretische Betrachtung miteinbezogen, wird die Wellenfunktion der Elektronen um eine Funktion, die exponentiell vom Abstand abhängig ist und das Abklingen ins Vakuum hinein beschreibt, erweitert. Eingesetzt in die Berechnung der lokalen Zustandsdichte führt dies zu einer leichten Verstärkung der Beiträge, die in Phase mit dem Potential sind, wodurch auch oberhalb der Bandlücke eine Modulation existiert, die gegenüber der Modulation unterhalb der Bandlücke um eine halbe Periode phasenverschoben ist (**Abbildung 7.31**, roter Graph). Das Verhältnis zwischen der Amplitude vor und hinter der Bandlücke fällt dabei jedoch deutlich zu Gunsten der niedrigen Energie aus, was im Widerspruch zu den experimentellen Ergebnissen steht. Zudem ist die berechnete Amplitude für große Energien energieunabhängig, was so ebenfalls nicht im Experiment beobachtet werden konnte. Der Beitrag dieses Effekts ist somit offensichtlich zu klein, um die experimentellen Er-

gebnisse vollständig zu beschreiben. Bereits bei der Analyse des sich durch Streuprozesse ergebenden stehenden Wellenbildes wurde berücksichtigt, dass die Phasenkohärenz der Elektronenwellen aufgrund inelastischer Streuprozesse limitiert ist. Die Auswertung der Abklingcharakteristik der an den Inselkanten reflektierten Wellen ergab dabei eine geschätzte Kohärenzlänge von $L_\Phi = 10$ nm. Wellenvektoren, die einen kleinen Winkel zu den Reihen des Potentials einschließen, legen für die Wechselwirkung mit den Reihen des Potentials einen größeren effektiven Weg zurück und sind folglich stärker von einer eingeschränkten Phasenkohärenz betroffen. Die entsprechenden Beiträge tragen somit wesentlich weniger zur LDOS bei, wodurch das Gesamtsystem eindimensionaler erscheint. Wird dies in die Berechnungen miteinbezogen, gibt der Verlauf der Modulationsamplitude (**Abbildung 7.31**, grüner Graph) nunmehr insoweit die gemessene lokale Zustandsdichte gut wieder, als dass auch oberhalb der Energie des Phasensprungs ein Extremum auftritt und die Amplitude nachfolgend langsam abklingt. Auch das Verhältnis zwischen minimalem und maximalem Wert gibt den Trend der experimentellen Ergebnisse richtig wieder. Einzig das Abklingen nach dem Phasensprung geschieht schneller als im Experiment, weshalb Anpassungen im theoretischen Modell eine noch verbesserte Übereinstimmung bringen könnten. Parameter, die noch angepasst werden können, sind unter anderem die genaue Form und Tiefe des Potentials sowie der Wert der Phasenkohärenzlänge. Herauszustellen ist jedoch, dass die scheinbare Eindimensionalität des Systems offenbar im Wesentlichen durch die eingeschränkte Phasenkohärenz zu erklären ist. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass noch weitere im Modell nicht erfasste physikalische Effekte Einfluss auf die Modulationstiefe im dI/dV -Signal nehmen.

7.6.3 Einordnung in den Kontext des aktuellen Forschungsstandes

Entsprechend der Auflistung in Kapitel 7.1 wurden in der Vergangenheit für diverse Probensysteme⁴ ein- und zweidimensionale Verspannungsgitter an der Oberfläche untersucht. Die orts aufgelösten dI/dV -Messungen zeigen, wie auch die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen, eine periodische Modulation der lokalen Zustandsdichte, deren Periodizität energieunabhängig durch die Periodizität des Verspannungsgitters gegeben ist. Nach der Analogie zu an Defekten gestreuter Elektronenwellen wurde diese gleichbleibende Periodizität in einigen der Arbeiten mit einem unveränderlichen Wellenvektor k gleichgesetzt. Im Analogieschluss

⁴ u.a.: Ag/Cu(111), Au(111), Au(23 23 21), MgO/Au(111), NaCl/Au(111), NaCl/Cu(111) PTCDa/Ag(111), NTCDA/Ag(111)

zeigt die so erhaltene Dispersionsrelation $E(k)$ eine Divergenz in Form einer vertikalen Linie bei $k_{\max} = \pi/p$, wobei p die Periodizität des Verspannungsgitters angibt. Der Grund für einen scheinbar maximalen Wellenvektor k_{\max} [2] wird in den zugehörigen Arbeiten nur am Rande diskutiert. Eine genannte Erklärung ist, dass immer ein $k_y \neq 0$ gefunden werden kann, sodass die Energie der k_x -Komponente an der Bandlückenoberkante liegt und somit für die LDOS einen Beitrag mit der Periodizität des Verzerrungsgitters liefert [83]. Auch wenn diese Annahme sicherlich wahr ist, vernachlässigt sie jedoch alle weiteren möglichen Paarungen von k_x und k_y , die ebenfalls zur LDOS beitragen. Aus den vergangenen Arbeiten ist ebenfalls bekannt, dass bei einer gewissen Energie in der Modulation des dI/dV -Signals ein Phasensprung von π auftritt [3]. Der eindimensionale k -Vektor eines freien Elektronengases in einem verschwindenden periodischen Potential läge bei dieser Energie gerade am Rand der ersten Brillouin-Zone. Der Phasensprung geht einher mit dem Wechsel von Intensitätsmaximum zu Intensitätsminimum und vice versa und folglich auch mit dem kurzzeitigen Verschwinden der Modulationsamplitude. Dies wird in den genannten Arbeiten im Analogieschluss zum eindimensionalen Elektronensystem im periodischen eindimensionalen Potential als eindimensionale Bandlücke interpretiert [2, 4, 83, 96, 99], wobei jedoch im Allgemeinen nicht klar ist, weshalb auch im zweidimensionalen System mit einem eindimensionalen Potential ein Phasensprung und eine Bandlücke in der LDOS auftreten sollte. Im Falle von Au(23 23 21) [3] führt die stark gestufte Oberfläche zu sehr schmalen Terrassen, woraus eine starke Lokalisierung in einer Dimension resultiert. Das zu den Stufenkanten senkrecht stehende Verspannungsgitter kann entsprechend in guter Näherung als eindimensionales Potential in einem eindimensionalen System beschrieben werden. In anderen Systemen wie MgO/Au(111) [2], NaCl/Cu(111) [4] und NaCl/Ag(111) liegt eine solche örtliche Einschränkung allerdings nicht vor und kann folglich nicht als Erklärung dienen.

Zunächst gilt es festzustellen, dass ein periodisches Potential der Periodizität p zu Wellenfunktionen führt, die den Charakter von Blochwellen ($\psi_{n,k}(\mathbf{r}) = u_{n,k}(\mathbf{r}) \cdot e^{ik \cdot \mathbf{r}}$) besitzen. Der p -periodische Anteil $u_{n,k}(\mathbf{r})$ führt dabei zu einer periodischen Modulation der LDOS, deren Periodizität unabhängig vom Wellenvektor k durch p gegeben ist. Die Physik hinter dieser Modulation ist somit klar abzugrenzen von den stehenden Wellenfeldern, die sich durch die Streuung von Elektronenwellen an Defekten ergeben. Letztere folgen in ihrer Charakteristik der in k periodischen Besselfunktion 1. Grades 0. Ordnung $J_0(2kx)$, womit die Periodizität der daraus resultierenden Modulation der LDOS sehr wohl vom Wellenvektor k

und damit auch von der Energie abhängig ist. Die in dieser Arbeit gezeigten Messungen an NaCl-Inseln auf Ag(111) ermöglichen die Beobachtung beider Arten von Modulation in ein- und demselben Bild. Die Modulationen können dabei jedoch deutlich voneinander unterschieden werden, da die Streuung von Elektronenwellen an Defekten insbesondere in der direkten Umgebung von Adsorbaten und Inselkanten zu beobachten ist, die Modulation mit der Periodizität des Verspannungsgitters die LDOS hingegen insbesondere auf der freien Inselfläche dominiert. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Charakteristik sind die beiden Anteile auch in der Fouriertransformation zu unterscheiden, wodurch mit Hilfe eines Fourierfilters eine unabhängige Analyse der beiden Strukturen möglich ist.

Zur Erklärung der energieabhängigen Amplitude des durch das Verspannungsgitter verursachten Modulation im Signal der differentiellen Leitfähigkeit werden in Abgrenzung zur Erklärung in [83] in dem hier vorgestellten Modell alle Paarungen von k_x und k_y mitberücksichtigt. Dies führt für das rein zweidimensionale System unter Verwendung der Blochwellen zur vollständigen Auslöschung der Modulation oberhalb der eindimensionalen Bandlückenenergie. Nur wenn berücksichtigt wird, dass das untersuchte System lediglich eingeschränkt als zweidimensional betrachtet werden kann, da die Wellenfunktionen auch senkrecht zur Oberfläche eine gewisse Ausdehnung haben und andererseits die limitierte Phasenkohärenz der Elektronen miteinbezogen wird, kann erklärt werden, weshalb auch bei Energien oberhalb der Bandlücke eine Modulation bestehen bleibt, die gegenüber der Modulation unterhalb einen Phasensprung von π zeigt. Beide Effekte wurden in früheren Arbeiten nicht berücksichtigt.

Das vorgestellte Modell ist allgemeingültig auf zweidimensionale Elektronensysteme in eindimensionalen periodischen Potentialen anwendbar. Als freie Parameter fließen lediglich die Periodizität und Modulationstiefe des periodischen Potentials sowie die Grundzustandsenergie, die effektive Masse und die Phasenrelaxationslänge des Grenzflächenzustands ein. Es kann somit auch zur Erklärung der Beobachtungen in [2] und [4] herangezogen werden.

8 Studien an NaCl auf Au(110)

Basierend auf den in diesem Kapitel gezeigten experimentellen Ergebnissen ist ein Manuskript [109] zur Veröffentlichung in einer Fachzeitschrift in Vorbereitung. Die theoretischen Überlegungen in den Kapiteln 8.2 und 8.3 entstanden dabei in Zusammenarbeit mit V. Begum-Hudde, M. Gruner, R. Pentcheva und R. Möller und sind ebenfalls im Manuskript enthalten.

8.1 Charakterisierung des Schichtwachstums

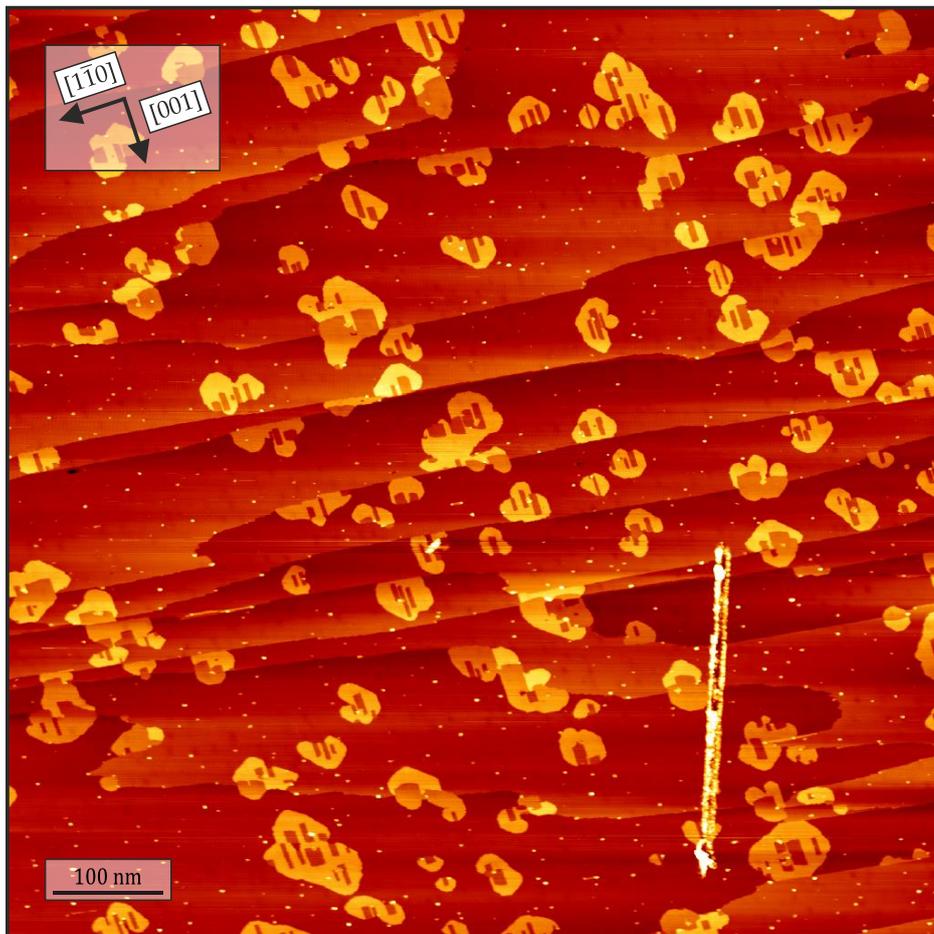


Abbildung 8.1: Übersichtsaufnahme ($(830 \times 830) \text{ nm}^2$) der Topografie eines großen Probenbereichs der mit NaCl bedeckten Au(110)-Oberfläche. ($U_T = 1 \text{ V}$; $I_T = 0,075 \text{ nA}$; $T_{\text{STM}} = 80 \text{ K}$.)

Aus der Analyse der sauberen Au(110)-Probe ohne NaCl können die kristallographischen Richtungen des Kristalls aus der Ausrichtung der (1×2) -Rekonstruktion eindeutig bestimmt werden. Die Reihen der missing-row liegen dabei nach **Abbildung 4.2** parallel zur $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Da der Kristall vor der Evaporation des Natriumchlorids in seiner Ausrichtung nicht verändert wurde, sind diese Richtungen auf die hier gezeigten Messungen übertragbar und entsprechend in **Abbildung 8.1**

ingezeichnet. Die gezeigte Probenoberfläche besteht aus großen ebenen Terrassen mit einer Breite von einigen 100 nm in $[001]$ -Richtung. In $[1\bar{1}0]$ -Richtung zeigen sie eine wesentlich größere Ausdehnung. Dies ist typisch für die Oberflächen von Pt(110) und Au(110) [49]. Die Stufenkanten verlaufen über weite Bereiche glatt entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung. In $[001]$ -Richtung zeigen sie hingegen eine auffällige Zickzack-Struktur mit einer großen Anzahl an Kanten. Im Falle von Au(110) resultiert diese einer Skyline ähnelnde Struktur aus dem mehr oder weniger zufälligen Abbruch der einzelnen (1×2) -Rekonstruktionsreihen. Ein geringer Teil der Probenoberfläche (weniger als 10 %) ist durch einzelne separierte NaCl-Inseln bedeckt. Diese sind sowohl auf den flachen Terrassen wie auch an Stufenkanten zu finden. Dabei können sie sowohl auf der oberen als auch auf der unteren Terrasse entlang der Kante liegen oder diese auch im „carpet mode“ überwachsen. Die Form der Inseln ist in erster Näherung elliptisch. Nahezu jede der Inseln zeigt mindestens ein (näherungsweise) rechteckiges Loch. Einige Inseln besitzen bis zu sieben solcher Löcher. Diese sind oftmals vollständig in der Insel eingeschlossen, seltener reichen sie auch bis zum Rand der Insel. Die langen Seiten dieser Einkerbungen sind dabei bis auf wenige Ausnahmen für alle Inseln entlang der $[001]$ -Richtung ausgerichtet.

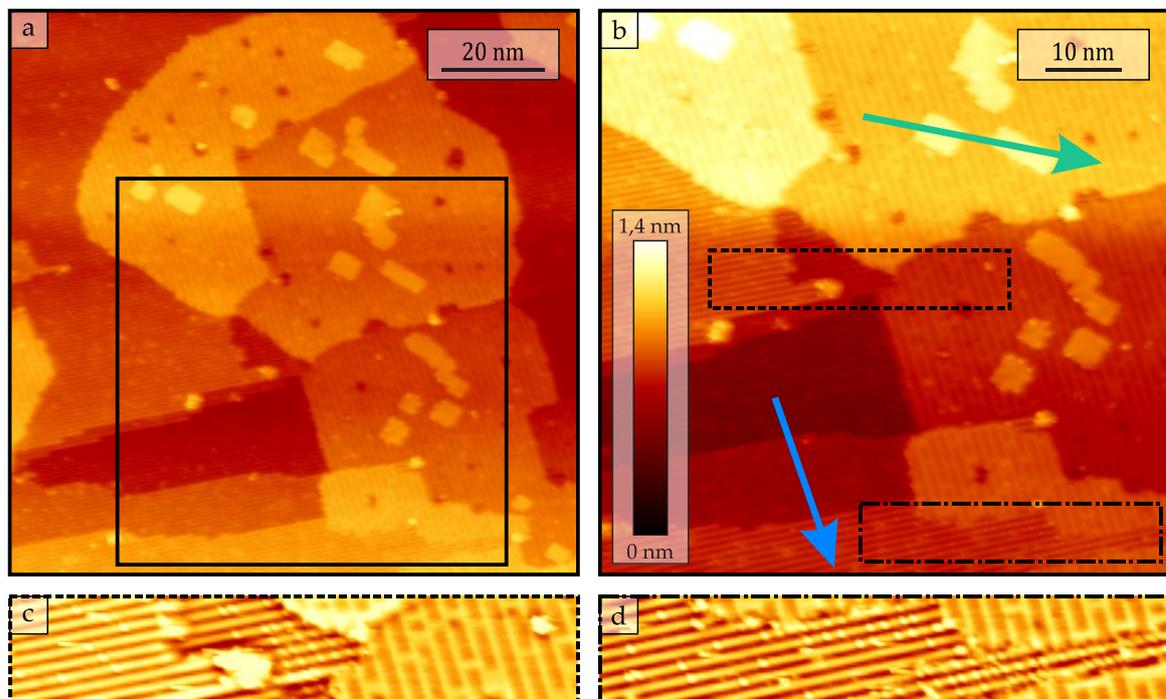


Abbildung 8.2: **a)** Die Übersichtsaufnahme eines $((110 \times 100) \text{ nm}^2)$ Ausschnitts der mit NaCl bedampften Au(110)-Oberfläche zeigt einen zu großen Teilen mit NaCl bedeckten Probenbereich. Auf diesen Inseln hat bereits das Lagenwachstum der nächsten Lage begonnen. **b), c), d)** Gezeigt sind Ausschnitte aus a), wobei c) und d) unscharf maskiert dargestellt sind (siehe Kapitel 3.3). ($U_T = -2 \text{ V}$; $I_T = 0,03 \text{ nA}$; $T_{\text{STM}} = 80 \text{ K}$.)

Bereits zu den ersten Funktionstests des im Rahmen dieser Arbeit konstruierten STM wurde das Probensystem NaCl/Au(110) verwendet. **Abbildung 8.2** zeigt hierbei entstandene Messungen. Der zu dieser Zeit verwendete NaCl-Ofen besaß eine höhere Aufdampftrate bei gleicher Tiegeltemperatur, weshalb durch gleichgewählte Evaporationszeiten eine höhere Bedeckung erzielt wurde. Die Probenoberfläche zeigt in Folge dessen eine erhöhte Anzahl an NaCl-Inseln. Diese besitzen darüber hinaus keine oder nur deutlich kleinere Löcher. Stattdessen kann die Bildung von kleineren in erster Näherung rechteckigen Ad-Inseln auf der initialen NaCl-Schicht beobachtet werden. Diese schließen einen Winkel von $(45 \pm 5)^\circ$ zu den Reihen der Überstruktur (siehe Kapitel 8.1.1) ein. Wie die unscharf maskierten Detailaufnahmen (**Abbildung 8.2c, d**) belegen, weisen die Terrassen eine erhöhte Adsorbatdichte auf. Die Adsorbate ordnen sich dabei entlang der Rekonstruktionsreihen an, wodurch der Eindruck einer neugebildeten atomaren Struktur entsteht.

8.1.1 Periodische Strukturen

Abbildung 8.3a zeigt die Topografieaufnahme einer NaCl-Insel, die entlang einer Stufenkante gewachsen ist. Wie bereits in Kapitel 6.3 gesehen, lassen sich sowohl auf den Terrassen als auch auf den NaCl-Inseln äquidistante Reihen erkennen. Sie führen in der Fouriertransformation (**Abbildung 8.3c**), die den reziproken Raum repräsentiert, zu vier diskreten Punkten. Die jeweiligen Verbindungslinien schließen einen Winkel von etwa 87° zueinander ein. Der Abstand der Reihen auf der Insel wurde zu $(10,9 \pm 1) \text{ \AA}$ und die Distanz zwischen den Reihen auf der Terrasse zu $(7,6 \pm 1) \text{ \AA}$ bestimmt. Es gilt jedoch zu beachten, dass, wie in Kapitel 2.2 erläutert, die Tunnelspitze bei der Rastertunnelmikroskopie zeilenweise den gewählten Probenausschnitt abfährt. Nach jeder aufgenommenen Zeile wird die Spitze hierzu eine Zeile weiterbewegt. Es gibt somit eine schnelle und eine langsame Scanrichtung. Für die Vermessung von Reihenabständen bietet es sich an, die schnelle Scanrichtung senkrecht zu den Reihen zu wählen. Ist die Ausrichtung hingegen parallel, führt beispielsweise thermische Drift zu einer messtechnischen Vergrößerung oder Verkleinerung der Periodizität, da sich die Struktur während der Aufnahme unter der Spitze hinwegbewegt. Für eine genauere Bestimmung der Periodizität der Au(110)-Rekonstruktionslinien wurde deshalb die Messung wiederholt, wobei durch Drehung um 90° die schnelle und langsame Scanrichtung vertauscht wurden (**Abbildung 8.3d**). Es ergibt sich nach **Abbildung 8.3f** für den Reihenabstand ein Wert von $(8,1 \pm 1) \text{ \AA}$.

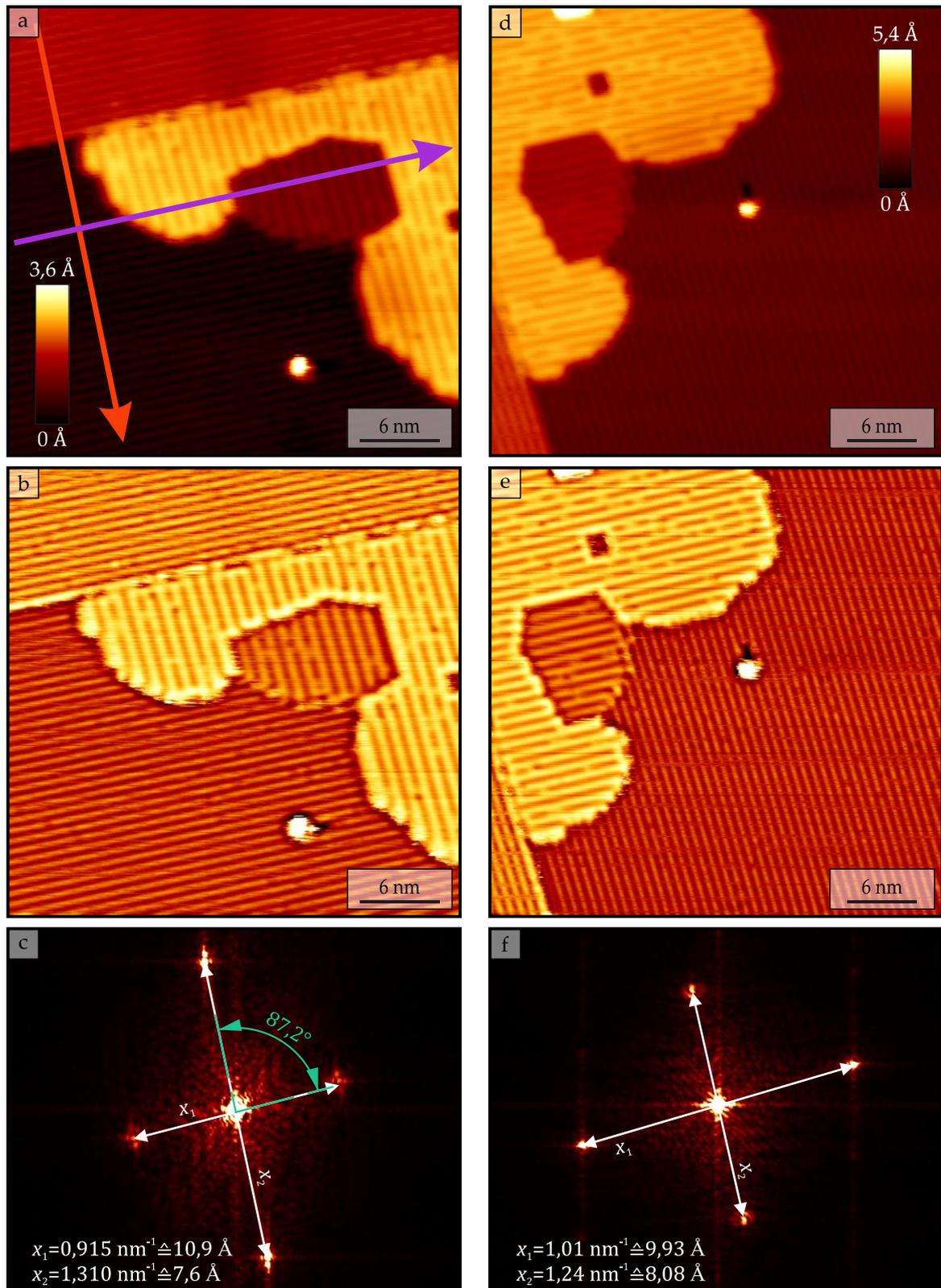


Abbildung 8.3: **a)** Topografie ($(35 \times 35) \text{ nm}^2$) einer an einer Au(110)-Stufenkante anliegenden NaCl-Insel **(b)** unscharf maskiert, siehe Kapitel 3.3). **c)** Zugehöriges FFT-Bild. Eingezeichnet ist der eingeschlossene Winkel sowie die reziproken Abstände der Spots mit Übersetzung der Distanz in den Realraum. **d)** Topografie ($(40 \times 40) \text{ nm}^2$) derselben Insel wie in a), wobei die schnelle Scanrichtung um 90° gedreht ist **(e)** unscharf maskiert.). **f)** Hieraus berechnetes FFT-Bild mit den zugehörigen Periodizitäten. ($U_T = 1 \text{ V}$; $I_T = 0,15 \text{ nA}$; $T_{\text{STM}} = 80 \text{ K}$.)

8.1.2 Schichthöhen

Zur Bestimmung der verschiedenen Schicht- und Stufenhöhen wurde an jedem hier gezeigten Topografiebild jeweils ein Höhenprofil an der Stufenkante einer Gold-Terrasse, deren Höhe aus der Literatur bekannt ist, als auch auf den NaCl-Inseln erstellt. Nach dem blauen und orangen Höhenprofil in **Abbildung 8.4a,c** beträgt die Höhe der Stufenkante $(1,44 \pm 0,1) \text{ \AA}$ beziehungsweise $(1,45 \pm 0,1) \text{ \AA}$. Die Korrugation der rekonstruierten Oberfläche ergibt sich zu $(0,5 \pm 0,1) \text{ \AA}$ beziehungsweise $(0,25 \pm 0,1) \text{ \AA}$. Die Höhe der zweiten Lage NaCl gegenüber dem Substrat bestimmt sich entsprechend dem violetten Graphen in **Abbildung 8.4d** zu $(2,5 \pm 0,1) \text{ \AA}$, womit dieser Wert nur etwa $0,9 \text{ \AA}$ größer ist als der Höhenunterschied von $(1,65 \pm 0,1) \text{ \AA}$ zwischen dieser Lage und der darunterliegenden Einkerbung. Hieraus würde somit für die unterste Lage eine Höhe von $0,9 \text{ \AA}$ folgen. Aus dem grünen Profil in **Abbildung 8.4b** kann für die dritte NaCl-Lage eine Höhe von $(1,64 \pm 0,1) \text{ \AA}$ gegenüber der zweiten Lage abgelesen werden.

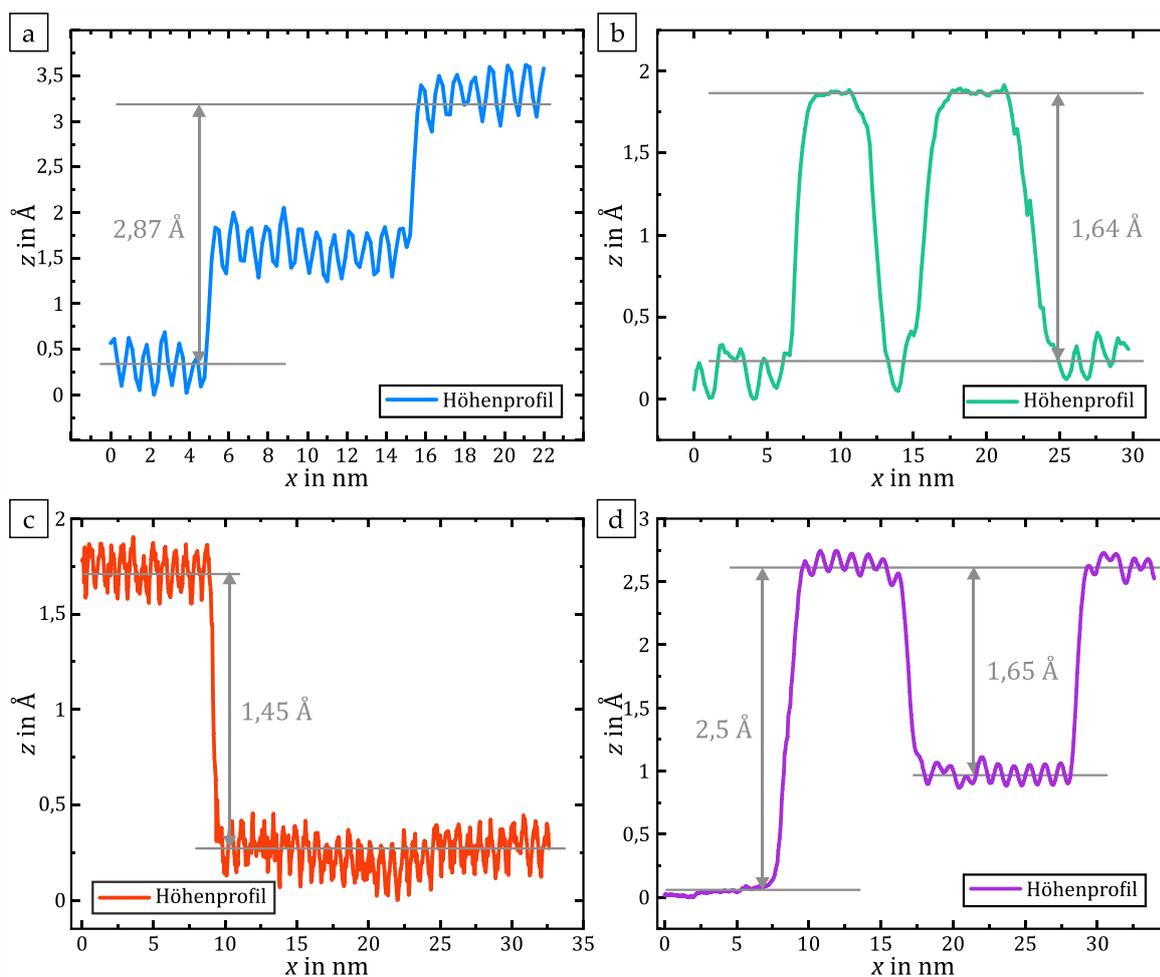


Abbildung 8.4: Höhenprofile entlang der in **Abbildung 8.2** und **Abbildung 8.3** farblich passend markierten Pfeile geben Aufschluss über die einzelnen Schichthöhen.

8.2 Strukturmodell

Die Topografie der Oberfläche der auf Au(110) gewachsenen NaCl-Inseln zeigt eine Überstruktur aus äquidistanten Reihen. Zur Erklärung ihrer Entstehung wird das in **Abbildung 8.5a** gezeigte Strukturmodell verwendet. Es wurde im Rahmen der Arbeiten [6, 7] entwickelt. In diesem Modell wird angenommen, dass das Au(110)-Gitter unverändert bleibt, in einem ersten Schritt jedoch keine Oberflächenrekonstruktion besteht. Wird die in **Abbildung 8.5a** eingezeichnete Basis

$$\mathbf{e}_{[001]} := \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \mathbf{e}_{[1\bar{1}0]} := \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (8.1)$$

verwendet, folgt für die Einheitsvektoren der primitiven Einheitszelle des Au(110)-Gitters

$$\mathbf{a}_1 = a_{\text{Au}} \mathbf{e}_{[001]} \quad \text{und} \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a_{\text{Au}}}{\sqrt{2}} \mathbf{e}_{[1\bar{1}0]}. \quad (8.2)$$

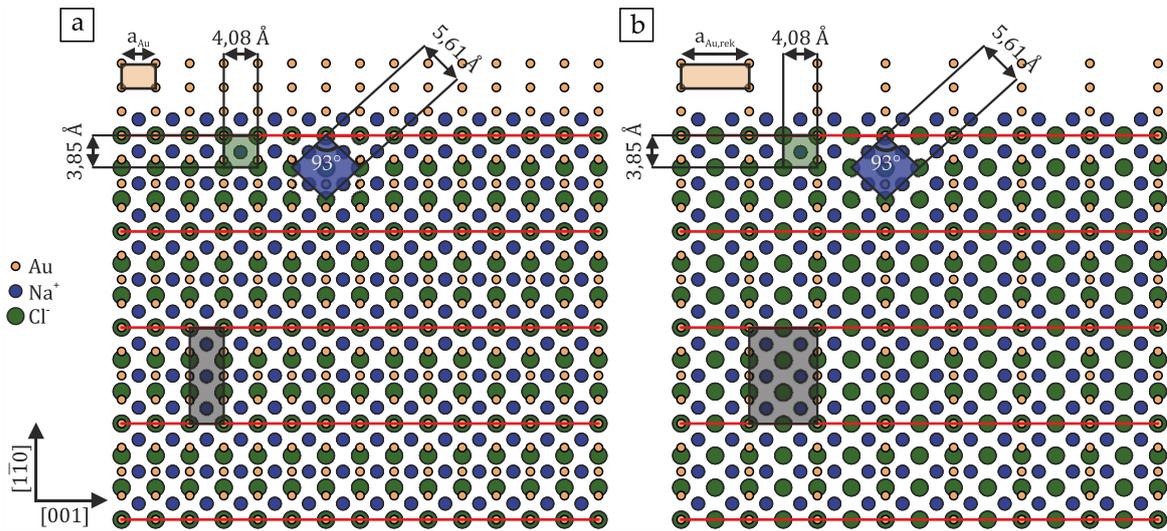


Abbildung 8.5: Strukturmodelle zur Erklärung der Überstruktur auf den auf Au(110) gewachsenen NaCl-Inseln. **a)** Unter der Annahme, die (1x2)-missing row Rekonstruktion der Au(110)-Oberfläche sei unterdrückt, ergibt sich die in grau eingezeichnete Supereinheitszelle. **b)** Wird die Rekonstruktion hingegen beibehalten, ergibt sich eine Supereinheitszelle mit doppelter Fläche, die wiederum in grau eingezeichnet ist.

Die Seitenlängen der in Gelb eingezeichneten primitiven Einheitszelle bestimmen sich somit zu $|\mathbf{a}_1| = a_{\text{Au}} = 4,08 \text{ \AA}$ und $|\mathbf{a}_2| = a_{\text{Au}}/\sqrt{2} = 2,88 \text{ \AA}$. Das zugehörige Kristallgitter wird durch gelbe Punkte dargestellt. Die Natrium- beziehungsweise Chloridionen sind als blaue und grüne Punkte eingezeichnet. Um eine Koinzidenz zwischen den beiden Kristallgittern herzustellen, wird das Natriumchlorid-Gitter in $[1\bar{1}0]$ -Richtung um 3,5 % gestaucht und in $[001]$ -Richtung um 2,3 % gestreckt. Die Kantenlängen der sich so ergebenden primitiven Einheitszelle des NaCl-Gitters (grün hinterlegte Fläche) betragen $3,85 \text{ \AA}$ und $4,08 \text{ \AA}$, die Innenwinkel bleiben

mit jeweils 90° erhalten. Die konventionelle, zentrierte Einheitszelle (blau hinterlegte Fläche) wird hingegen zu einer gleichseitigen Raute verformt, deren Seitenlänge durch $5,61 \text{ \AA}$ und deren Innenwinkel durch 87° und 93° gegeben sind. Wie die in Rot eingezeichneten Linien zeigen, führt die Verzerrung des NaCl-Gitters in $[1\bar{1}0]$ -Richtung zu einer Übereinstimmung jedes dritten Cl-Ions (bzw. Na-Ions) mit jedem vierten Au-Atom. In $[001]$ -Richtung stimmt die Periodizität beider Gitter gerade genau übereinander. Eine kommensurable Super-Einheitszelle dieser Überstruktur bestimmt sich folglich unter Verwendung der Einheitsvektoren des Goldgitters in Matrix-Schreibweise zu

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_{1,\text{unrek}} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 4 \end{pmatrix} \cdot \mathbf{a}_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 4 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_{\text{Au}} \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{\text{Au}} \\ 0 \end{pmatrix} \\ \mathbf{A}_{2,\text{unrek}} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 4 \end{pmatrix} \cdot \mathbf{a}_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 4 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{a_{\text{Au}}}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \sqrt{8} a_{\text{Au}} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (8.3)$$

In Wood-Notation lässt sich diese Überstruktur somit schreiben als $p(1 \times 4)$. Der Abstand zwischen den Reihen der Überstruktur ergibt sich aus diesem Modell zu

$$d = \sqrt{8} a_{\text{Au}} \approx 11,54 \text{ \AA}. \quad (8.4)$$

Nun ist ebenfalls denkbar, dass die Rekonstruktion der Au(110)-Oberfläche unterhalb der NaCl-Schicht erhalten bleibt. Wird die Verzerrung des NaCl-Gitters beibehalten, wird weiterhin Koinzidenz eintreten. Die kommensurable Supereinheitszelle der Überstruktur wird nun jedoch die doppelte Fläche besitzen und kann beschrieben werden durch

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_{1,\text{rek}} &= \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 4 \end{pmatrix} \cdot \mathbf{a}_1 = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 4 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_{\text{Au}} \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2a_{\text{Au}} \\ 0 \end{pmatrix} \\ \mathbf{A}_{2,\text{rek}} &= \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 4 \end{pmatrix} \cdot \mathbf{a}_2 = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 4 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{a_{\text{Au}}}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \sqrt{8} a_{\text{Au}} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (8.5)$$

Dies ist in **Abbildung 8.5b** gezeigt. Die Überstruktur lässt sich somit schreiben als $p(2 \times 4)$. Da $\mathbf{A}_{2,\text{rek}}$ mit $\mathbf{A}_{2,\text{unrek}}$ übereinstimmt, verändert sich der Abstand der Koinzidenzreihen nicht.

8.3 DFT-Berechnungen

Aufbauend auf dem in Kapitel 8.2 vorgestellten Strukturmodell wurden von V. Begum-Hudde et al.⁵ DFT-Berechnungen durchgeführt. Details sind der Fußnote⁶ zu entnehmen.

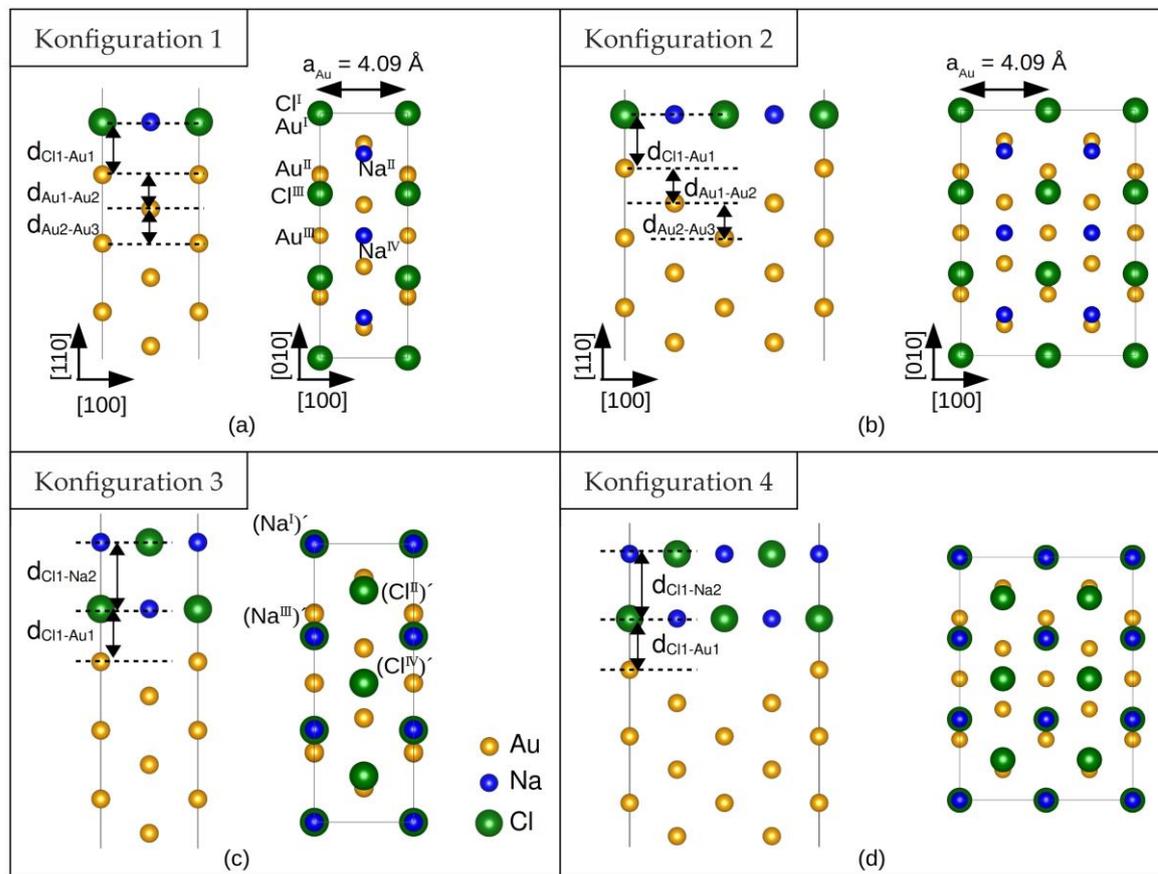


Abbildung 8.6: Modelliert wird in Konfiguration 1 (a) eine Monolage NaCl auf der unrekonstruierten Au(110)-Oberfläche, in Konfiguration 2 (b) eine Monolage NaCl auf der (1x2)-rekonstruierten Au(110)-Oberfläche, in Konfiguration 3 (c) eine Doppellage NaCl auf der unrekonstruierten Au(110)-Oberfläche und in Konfiguration 4 (d) eine Doppellage NaCl auf der (1x2)-rekonstruierten Au(110)-Oberfläche [109].

⁵ Arbeitsgruppe von R. Pentcheva, in Zusammenarbeit mit M. Gruner aus derselben Arbeitsgruppe.

⁶ **Computerprogramm-Paket:** VASP (aus dem Englischen: *Vienna Ab initio Simulation Package*)

Berechnungsmethode: Pseudopotentiale in Verbindung mit der PAW-Methode (aus dem Englischen: *projector augmented wave*)

Austausch-Korrelations-Funktional: SCAN (aus dem Englischen: *strongly constrained and appropriately normed*) meta-GGA-Funktional

Zahl der Valenzelektronen: Au: $5d^{10}, 6s^1$; Na: $2s^2, 2p^6, 3s^1$; Cl: $3s^2, 5p^5$

Cut-off Energie der ebenen Wellen: 400 eV

k-mesh für Supereinheitszelle ohne Rekonstruktion: $12 \times 4 \times 2$ (Γ -Punkt zentriert)

k-mesh für Supereinheitszelle mit Rekonstruktion: $6 \times 4 \times 2$ (Γ -Punkt zentriert)

Für das zugrundeliegende Modell wird unterschieden, ob die Rekonstruktion des Goldsubstrats unterhalb der NaCl-Adsorptionsschicht bestehen bleibt (Konfiguration 1, 3) oder unterdrückt wird (Konfiguration 2, 4) und ob das Natriumchlorid als Mono- (Konfiguration 1, 2) oder Doppellage (Konfiguration 3, 4) auf dem Gold aufwächst. Für alle Konfigurationen wurden in die Berechnungen elf Atomlagen Gold und eine Vakuumschicht von 20 Å miteinbezogen. Die beiden Oberflächen sind dabei symmetrisch aufgebaut. Die Konfiguration ohne Rekonstruktion kann durch eine (1×4) -Supereinheitliche Zelle beschrieben werden. Zur Modellierung der Rekonstruktion wird diese auf (2×4) erweitert. Alle vier Konfigurationen sind in **Abbildung 8.6** gezeigt, wobei die Darstellung auf nur eine Oberfläche reduziert ist.

8.3.1 Relaxation der Struktur

Vor Relaxation des Systems beträgt der Schichtabstand zwischen den Goldatomen 1,44 Å, der Abstand zwischen der obersten Lage Gold und der ersten NaCl-Lage ist gegeben durch 2,226 Å und entsprechend der Struktur des Volumenkristalls liegen die zwei NaCl-Schichten 2,82 Å auseinander. **Tabelle 8.1** ist zu entnehmen, wie sich die Abstände zwischen den einzelnen Schichten nach Relaxation des Systems prozentual gegenüber dem Ausgangswert verändert haben. Diese Abweichungen wurden nach

$$\text{Veränderung des Abstandes in \%} = \Delta d_{i-j} (\%) = \frac{d_{i-j} - d_0}{d_0} \times 100 \quad (8.6)$$

berechnet, wobei d_0 den vertikalen Abstand vor und d_{i-j} den vertikalen Abstand nach der Relaxation bezeichnet.

Zunächst wurden die Goldschichten ohne zusätzliche NaCl-Adsorptionsschicht relaxiert. Die Berechnungen ergeben für den Abstand zwischen erster und zweiter Atomlage eine Komprimierung um $\Delta d_{1-2} = -14,58 \%$. Der Abstand zwischen der zweiten und dritten Atomlage hat sich hingegen um $\Delta d_{2-3} = 8,77 \%$ vergrößert. Dieser Trend wird auch durch die Ergebnisse aus der Arbeit von Patra et al. [110] wiedergegeben, wobei ebenfalls das SCAN-Funktional für die Berechnungen verwendet wurde. In der Arbeit von Singh-Miller und Marzari [111] zeigen die berechneten Werte grundsätzlich dieselben Tendenzen, wobei bei Verwendung eines anderen Funktionals (PBE96) eine größere Abweichung zu den hier vorgestellten Ergebnissen vorliegt. Wird nun die (1×2) -missing-row Rekonstruktion der Au(110)-Oberfläche in die Berechnung miteinbezogen, ergibt sich in den hier gezeigten Berechnungen für beide Lagenabstände eine Komprimierung um

–25,71 % (Δd_{1-2}) beziehungsweise –10,20 % (Δd_{2-3}). Für die ersten zwei Goldschichten stimmt dies mit der Arbeit von Singh-Miller und Marzari [111] überein, dort wurde jedoch für den Abstand zwischen der zweiten und dritten Lage eine Expansion um 10,45 % vorausgesagt. Für die rekonstruierte Oberfläche liegen durch LEED-Messungen auch experimentell bestimmte Werte vor [48]. Entsprechend dieser Ergebnisse beträgt der Abstand der ersten beiden Lagen $d_{1-2} = 1,15 \text{ \AA}$ und der Abstand der zweiten und dritten Lage $d_{2-3} = (2,5 - 1,15) \text{ \AA} = 1,35 \text{ \AA}$. Nimmt man für den Lagenabstand im Volumen einen Wert von $1,44 \text{ \AA}$ an [54], folgt die prozentuale Änderung somit zu $\Delta d_{1-2} = \frac{1,15 \text{ \AA} - 1,44 \text{ \AA}}{1,44 \text{ \AA}} \cdot 100 = -20,1 \%$ und $\Delta d_{2-3} = \frac{1,35 \text{ \AA} - 1,44 \text{ \AA}}{1,44 \text{ \AA}} \cdot 100 = -6,25 \%$. Diese Werte zeigen damit große Übereinstimmung mit den hier vorgestellten DFT-Ergebnissen. Wird nun NaCl in Mono- oder Doppellage ergänzt, ergeben sich nach der Relaxation des Systems neue Lagenabstände. Für alle Konfigurationen ist der Abstand zwischen der obersten Goldschicht und der ersten NaCl-Schicht für den Fall, dass die Natriumionen die Top-Plätze bezüglich der Goldatome besetzen, in etwa doppelt so groß als dann, wenn sich die Chloridionen auf diesen Adsorptionsplätzen befinden. Die Abstände zwischen den Goldschichten verändern sich durch die NaCl-Adsorptionsschichten um maximal 8,2 % gegenüber dem Wert ohne NaCl. Der Abstand zwischen der ersten und zweiten Lage NaCl weicht je nach Konfiguration um circa 2 % bis 4 % vom Ausgangswert ab. Ab der zweiten Lage liegt somit in guter Näherung bereits der Wert des Volumenkristalls vor.

Tabelle 8.1: Vergleich der Lagenabstände für die vier zu unterscheidenden Konfigurationen [109].

Konfig.	Veränderung des Abstandes Δd in %				Referenzwerte		Experiment	
	Au ₁ – Au ₂	Au ₂ – Au ₃	Cl ₁ – Au ₁	Cl ₁ – Na ₂	Au ₁ – Au ₂	Au ₂ – Au ₃	Au ₁ – Au ₂	Au ₂ – Au ₃
1	Kein NaCl	–14,58	8,77					
	Cl auf Au	–13,00	6,43	20,34				
	Na auf Au	–14,46	8,43	40,84				
2	Kein NaCl	–25,71	–10,20					
	Cl auf Au	–25,18	–11,59	15,08				
	Na auf Au	–33,89	–5,94	35,84				
3	Cl auf Au	–13,42	6,78	23,71	–2,36			
	Na auf Au	–15,19	8,66	40,98	–2,00			
4	Cl auf Au	–29,39	–9,52	17,77	–2,58			
	Na auf Au	–31,66	–7,72	36,57	–3,63			

^a: Referenz [110]; ^b: Referenz [111]; ^c: Referenz [48]

Aus früheren Arbeiten [112, 113] ist bekannt, dass die vertikale Verschiebung der Ionen innerhalb der Natriumchlorid-Schichten einen wesentlichen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der Oberfläche haben kann. Diese Größe wird in der Literatur häufig als „Buckling“ (zu Deutsch etwa: *Wölbung, Verbiegung*) bezeichnet, was auch in dieser Arbeit beibehalten wird. Um eine Aussage über die Größe des Bucklings treffen zu können, wurden die Absolutwerte der vertikalen Abstände nach Relaxation der Struktur bestimmt (**Tabelle 8.2**). Wie sich zeigt, ist das Buckling innerhalb der NaCl-Grenzschicht für die Konfiguration einer Doppellage mit maximal 0,12 Å wesentlich geringer als für eine Monolage, in der der Abstand zwischen den Chlorid- und Natriumionen innerhalb einer Lage bis zu 0,39 Å betragen kann. Im Falle der Doppellage ist die äußere Schicht mit einem Buckling von maximal 0,04 Å im Wesentlichen flach.

Tabelle 8.2: Die vertikalen Verschiebungen innerhalb und zwischen den einzelnen Schichten sind ein Maß für das sogenannte Buckling [109].

Konfig.	Au-NaCl Schichtabstand (Å)				Korrugation innerhalb der NaCl-Schicht (Å)	
	Cl ^I – Au ^I	Cl ^{III} – Au ^{II}	Na ^{II} – Au ^{II}	Na ^{IV} – Au ^{III}	Cl ^I – Na ^{II} (Na ^I – Cl ^{II}) ^y	Cl ^{III} – Na ^{IV} (Na ^{III} – Cl ^{IV}) ^y
1	2,68	2,72	2,36	2,50	0,39	0,37
3	2,75	2,88	2,80	2,67	0,09 (0,04) ^y	0,12 (0,02) ^y

8.3.2 Adsorptionsenergien

Kennt man die Gesamtenergie für die isolierten NaCl-Schichten (E_{NaCl}) und das reine Au(110)-Substrat (E_{Au}), kann aus der Gesamtenergie $E_{\text{NaCl/Au}}$ der auf der Au(110)-Oberfläche adsorbierten NaCl-Schichten die Adsorptionsenergie berechnet werden. Diese quantifiziert die Stärke der Wechselwirkung zwischen der Adsorptionsschicht und dem Substrat und bestimmt dadurch, wie stabil die Struktur ist. Sie ist nach [112] definiert als

$$E_a = \frac{E_{\text{NaCl}} + E_{\text{Au}} - E_{\text{NaCl/Au}}}{n} \quad (8.7)$$

Für die Gesamtenergie E_{NaCl} kann dabei zwischen Mono- und Doppellage unterschieden werden. n steht in Gleichung (8.7) für die Anzahl der NaCl-Paare an der Grenzfläche und ist für die nicht-rekonstruierte Goldoberfläche mit $n = 6$ und für die missing-row rekonstruierte Oberfläche mit $n = 12$ gegeben. Die Adsorptionsenergien der einzelnen Konfigurationen sind in **Tabelle 8.3** zusammengestellt. Es wird dabei unterschieden, ob sich in der ersten Natriumchlorid-Schicht die Chlorid- oder Natriumionen auf dem Top-Platz befinden.

Tabelle 8.3: Berechnete Adsorptionsenergien in eV für die verschiedenen Konfigurationen [109].

	Konfiguration	1	2	3	4
Adsorptionsenergie E_{ads} in eV	Cl auf Au	-0,365	-0,305	-0,266	-0,228
	Na auf Au	-0,170	-0,140	-0,160	-0,125

Wie **Tabelle 8.3** zu entnehmen ist, ist für alle vier betrachteten Konfigurationen die Adsorptionsenergie betragsmäßig näherungsweise doppelt so groß, wenn sich die Chloridionen und nicht die Natriumionen auf den Adsorptionsplätzen oberhalb der Goldatome befinden. Dies ist unabhängig davon, ob es sich um eine Monolage oder eine Doppellage NaCl auf der rekonstruierten oder unrekonstruierten Au(110)-Oberfläche handelt. Wird wie in dem hier vorgestellten Modell davon ausgegangen, dass eine Adsorption auf den „on-top“-Plätzen stattfindet, werden diese somit mit großer Wahrscheinlichkeit von Chloridionen besetzt.

Sowohl für die rekonstruierte wie auch für die unrekonstruierte Goldoberfläche ist die Adsorptionsenergie betragsmäßig größer, wenn das NaCl nicht als Doppel- sondern als Monolage vorliegt. Am größten ist die Adsorptionsenergie dabei für eine Monolage NaCl auf der unrekonstruierten Substratoberfläche. Folglich scheint das Monolagenwachstum favorisiert zu sein und auf einer unrekonstruierten Au(110)-Oberfläche stattzufinden.

In Arbeiten zum Wachstum von NaCl auf Cu(311) [112, 113] wurde diskutiert, dass offenbar das Buckling einen wesentlichen Einfluss auf die Adsorptionsenergie nimmt. Wie auch im hier diskutierten System variieren die Interschichtabstände innerhalb der Natriumchlorid-Schichten im Falle des Monolagenwachstums deutlich stärker als beim Doppellagenwachstum. Um den Einfluss des Bucklings auf die Adsorptionsenergie zu untersuchen, wurde diese in [112, 113] für die nicht-relaxierte, flache Monolage berechnet. Das Ergebnis liegt in der Größenordnung der Adsorptionsenergie der Doppellage und ist damit deutlich kleiner als im Falle der relaxierten Monolage. Nicht die Lagendicke, sondern die Interschichtabstände scheinen somit einen wesentlichen Einfluss auf die Adsorptionsenergie zu haben.

8.3.3 Austrittsarbeiten

Der Beitrag, den die Oberfläche zur Austrittsarbeit liefert, wird wesentlich durch die Oberflächendipolschicht bestimmt und beinhaltet Informationen über die Neuordnung der Elektronendichte und der Atomkerne an der Oberfläche.

Tabelle 8.4: Berechnete Austrittsarbeiten in eV für die verschiedenen Konfigurationen. Die Werte in Klammern geben die relative Änderung gegenüber der sauberen Goldoberfläche an [109].

Konfiguration	1	2	3	4	Exp.
Nur Au	5,116	5,208			5,20 ± 0,04 ^a ; 5,16 ± 0,22 ^b
Cl auf Au	4,415 (-13,7 %)	4,553 (-12,6 %)	3,868 (-24,4 %)	4,172 (-19,9 %)	
Na auf Au	4,633 (-9,4 %)	5,116 (-1,8 %)	4,664 (-8,8 %)	4,6 (-11,7 %)	

^a: Referenz [114]

^b: Referenz [115]

Wie den berechneten Werten in **Tabelle 8.4** zu entnehmen ist, wird die Austrittsarbeit unabhängig von der Konfiguration durch die NaCl-Adsorptionsschichten gesenkt, mit 24,4 % beziehungsweise 19,9 % jedoch besonders stark, wenn eine Doppellage NaCl vorliegt und das Chloridion den on-top Adsorptionsplatz einnimmt. Die Monolage reduziert die Austrittsarbeit hingegen für diese Adsorptionsgeometrie nur um 13,7 % beziehungsweise 12,6 %. Dass die Doppellage einen wesentlich größeren Effekt auf die Austrittsarbeit hat als die Monolage, wurde auch schon in den Arbeiten [112, 113] zu NaCl auf Cu(311) beobachtet und, wie auch bei der Diskussion der variierenden Adsorptionsenergien, dem unterschiedlich stark ausgeprägten Buckling zugeschrieben. Die Natrium-Ionen sind relativ zu den Chloridionen nach innen verschoben. Nach [112, 113] wirkt dies dem Beitrag der Oberflächendipolschicht entgegen. Das vermindert den Einfluss, den die Dipolschicht auf die Austrittsarbeit hat, weshalb diese im Falle einer Monolage weniger stark verringert wird als im Falle der Doppellage. Dass dies nicht nur auf die Schichtdicke zurückzuführen ist, kann wiederum durch Berechnung der Austrittsarbeit für die nicht-relaxierte und damit flache Monolagenbedeckung gezeigt werden, die in der Größenordnung der Doppellage liegt. Selbige Argumentation könnte auch für das hier diskutierte System zutreffend sein.

8.4 Diskussion

Das Wachstum von Natriumchlorid auf Au(110) wurde bereits in der Vergangenheit in der Arbeitsgruppe von Herrn Professor Möller untersucht [6, 7], wobei die aufgenommenen STM-Messungen aufgrund eines defekten Scanners nachträglich entzerrt werden mussten. Für eine Verifizierung der Ergebnisse wurde die Probenoberfläche daher im Rahmen dieser Arbeit mit dem neu konstruierten Eigenbau-STM erneut vermessen. Darüber hinaus konnte das aufgestellte Strukturmodell anhand von DFT-Berechnungen präzisiert werden.

Die saubere Au(110)-Oberfläche zeigt, wie zu erwarten, eine (1x2)-missing-row Rekonstruktion, die zur Kalibrierung des STM genutzt wurde. Die Stufenhöhe wurde ebenfalls zur Kalibrierung verwendet. Davon ausgehend, dass die in **Abbildung 8.4a, c** vermessenen Stufenkanten durch Au(110)-Terrassen gebildet werden, stimmt die gemessene Stufenhöhe von $(1,45 \pm 0,1)$ Å folgerichtig mit dem Literaturwert von $1,44$ Å [54] überein. Die Korrugation der Rekonstruktion wurde dabei auf einen Wert zwischen $0,25$ Å und $0,5$ Å bestimmt. Der Abstand der Rekonstruktionsreihen beträgt nach **Abbildung 8.3f** $(8,08 \pm 1)$ Å und entspricht damit dem Literaturwert von $a_{\text{rek}} = 8,08$ Å [51] der (1x2)-Rekonstruktion von Au(110). Das Natriumchlorid bildet nach der in Kapitel 4.3.2 beschriebenen Evaporation auf der Goldoberfläche voneinander separierte Inseln mit einem Flächeninhalt von einigen 100 nm^2 und einer nahezu ovalen Struktur (**Abbildung 8.1**). Die initiale Wachstumslage ist dabei unterbrochen durch in erster Näherung rechtwinklige Einkerbungen, die auf ein unvollständiges Schichtwachstum schließen lassen. Die Höhe dieser ersten Lage gegenüber der Substrathöhe wurde zu circa 1 Å bestimmt (**Abbildung 8.4d**) und liegt damit unter dem Wert von $(1,8 \pm 0,2)$ Å [116], der in der Vergangenheit für die erste Monolage NaCl auf Au(111) gemessen wurde. Beide Substrate scheinen jedoch gemein zu haben, dass, anders als bei Ag(111) und Cu(111), auch NaCl-Monolagen beobachtet werden können. Bei den hier untersuchten Oberflächen existieren allerdings keine NaCl-Inseln, die ausschließlich vollständig aus einer Monolage gebildet werden. Stattdessen scheint die initiale Lage bereits eine Doppellage zu sein, die durch monolagentiefe Bereiche unvollständigen Wachstums durchsetzt ist. Die Höhe der zweiten Lage gegenüber der ersten Monolage wurde zu $(1,65 \pm 0,1)$ Å bestimmt (**Abbildung 8.4b, d**) und liegt damit über dem Wert, der für die Höhe der ersten Lage bestimmt wurde. Dies erscheint für eine Insel aus einem isolierenden Material wie Natriumchlorid ungewöhnlich und ist auch in der Vergangenheit bei anderen Substraten nicht beobachtet worden. Stattdessen sollte die Höhe mit zunehmender Lagenanzahl tendenziell abnehmen. Es liegt daher die Vermutung nahe, dass die NaCl-Insel gegenüber der missing-row Rekonstruktion der Au(110)-Terrasse eingesunken ist, womit die gemessene Höhe die tatsächliche Schichthöhe unterschätzt. Unter der Annahme, dass die erste Monolage genauso hoch ist wie die zweite Lage, ergibt sich für die Doppellage eine Gesamthöhe von $(3,2 \pm 0,2)$ Å. Im Rahmen der Messungengenauigkeit stimmt dies mit dem Literaturwert von $(2,8 \pm 0,2)$ Å [116] für zwei Monolagen NaCl auf Au(111) überein. Auch die in dieser Arbeit gemessene Höhe einer Doppellage NaCl auf Ag(111) liegt mit $(3,5 \pm 0,1)$ Å im selben Größenbereich.

Wird nun die Aufdampfrate oder Aufdampfzeit erhöht, kann, wie bereits in [6, 7] prognostiziert wurde, das Wachstum der zweiten Monolage abgeschlossen und die Einkerbungen geschlossen werden. Vereinzelt bilden sich weitere rechteckige Ad-Inseln, wie es beispielsweise auch für Cu(111) und Ag(111) beobachtet wurde (Kapitel 6.1 u. 6.2). Die Schichthöhe dieser dritten Monolage wurde zu $(1,64 \pm 0,1) \text{ \AA}$ bestimmt und ist damit im Rahmen der Messunsicherheit identisch zur Höhe der zweiten Monolage. Die Gesamthöhe dreier Monolagen gegenüber dem Substrat ergibt sich wiederum unter der Annahme, dass die erste Schicht in Wirklichkeit die gleiche Höhe habe wie die zweite Lage, aus der Addition aller Einzelhöhen zu $(4,9 \pm 0,3) \text{ \AA}$. Dieser Wert übersteigt leicht die Höhe von $(4,0 \pm 0,2) \text{ \AA}$ [116], die für drei Monolagen NaCl auf Au(111) gemessen wurde. Die Höhenprofile aus **Abbildung 8.4** lassen sich entsprechend der vorangegangenen Diskussion, wie in **Abbildung 8.7** gezeigt, beschriften, wobei die Frage, wie weit die Insel in **Abbildung 8.7d** in die Au-Terrasse eingesunken sein könnte, unbeantwortet bleibt. Dieser Bereich ist daher nur schraffiert dargestellt.

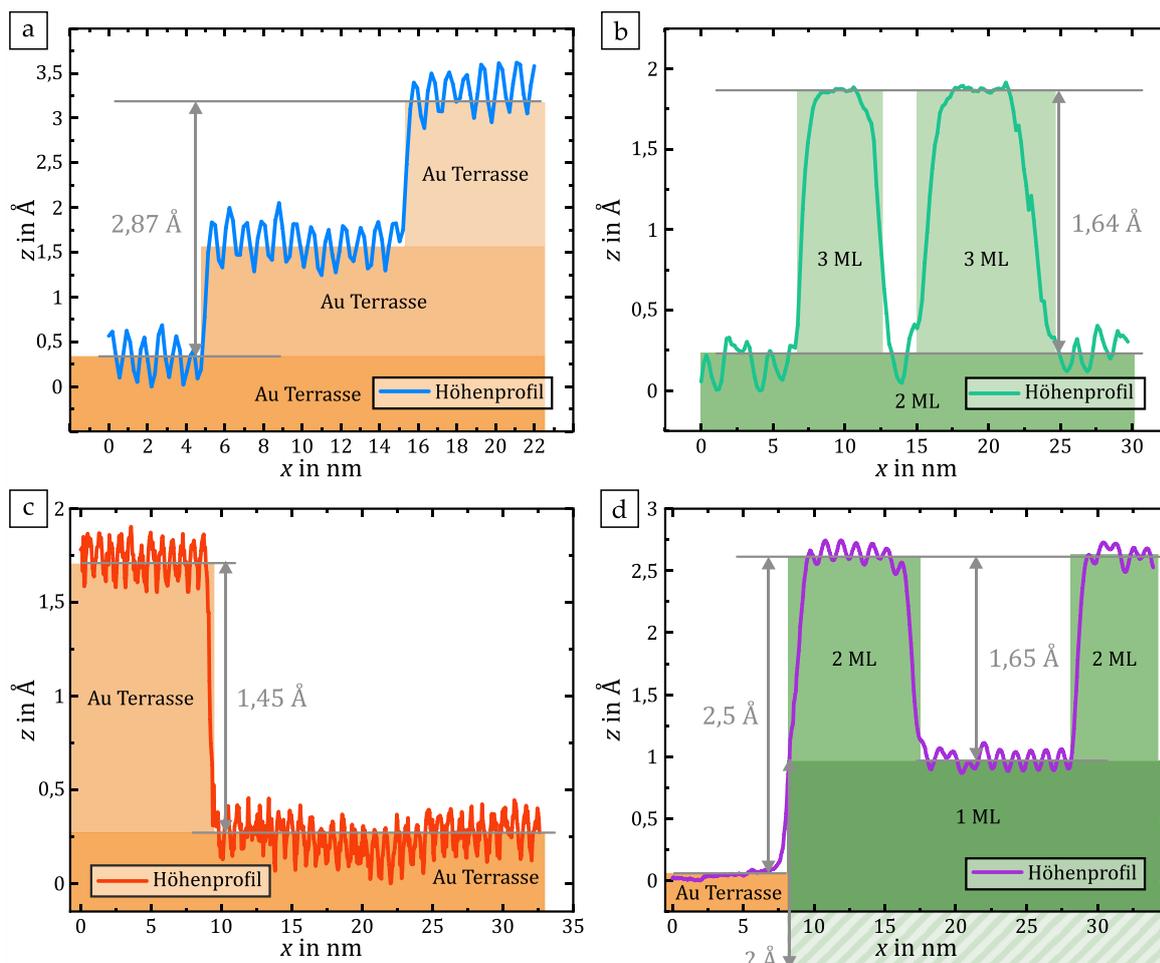


Abbildung 8.7: Anhand der Höhenprofile aus **Abbildung 8.4** können die Schichthöhen bestimmt und die verschiedenen Inseln über die Zahl der Monolagen deklariert werden.

Wie LEED- und STM-Messungen zeigen, verursacht das Wachstum von NaCl auf Au(110) ein periodisches nanoskopisches Streifenmuster mit hoher Korrugation auf der NaCl-Oberfläche. Die LEED-Messungen (**Abbildung 6.6**) lassen dabei einen Abstand von $d = 4a_{\text{Au}}/\sqrt{2} = \sqrt{8} a_{\text{Au}} \approx 11,54 \text{ \AA}$ zwischen den Reihen erwarten, wobei diese senkrecht zu den Rekonstruktionslinien der Au(110)-Oberfläche stehen. STM-Messungen zeigen, dass die erste und zweite Monolage tatsächlich durch ein solches Streifenmuster dominiert wird, wobei der Abstand $(10,9 \pm 1) \text{ \AA}$ beträgt. In früheren Arbeiten wurde für die Periodizität der Überstruktur ein Wert von $12,5 \text{ \AA}$ ermittelt [7]. Wie aus der Übersichtsaufnahme in **Abbildung 8.1** hervorgeht, ist die lange Seite der Einkerbungen parallel zu den Reihen des Übergitters ausgerichtet. Dies könnte darauf hinweisen, dass senkrecht zu den Reihen eine größere Verspannung vorliegt als parallel zu ihnen, die durch Aufbruch der NaCl-Schicht und die Bildung eines Loches minimiert wird. Die dritte Monolage zeigt keine Korrugation und ist so ausgerichtet, dass die jeweils lange Seite einen Winkel von circa 45° mit den Streifen der darunterliegenden Schicht einschließt.

Zur Beschreibung der periodischen Überstruktur auf den NaCl-Inseln konnte bereits in den Arbeiten [6, 7] ein Strukturmodell gefunden werden (siehe **Abbildung 8.5**). Die Koinzidenz der Natrium- bzw. Chloridionen mit den Goldatomen führt auf eine Supereinheitliche Zelle, die bei unterdrückter Rekonstruktion des Goldsubstrats durch eine Matrix der Form $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 4 \end{pmatrix}$ beschrieben werden kann. Unter Berücksichtigung der Rekonstruktion verändert sie sich zu $\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 4 \end{pmatrix}$. Beide Modelle führen, wie aus den Messungen gefordert, zu Reihen, die senkrecht zur missing-row Rekonstruktion ausgerichtet sind und einen Abstand von $d = \sqrt{8} a_{\text{Au}} \approx 11,54 \text{ \AA}$ besitzen. Bei diesem Modell wurde das Natriumchlorid-Gitter so gewählt, dass sich die koinzidierenden Ionen exakt oberhalb („on-top“) der Goldatome befinden. Eine Adsorptionsposition auf Hollow- und Bridge-Plätzen könnte ebenfalls in Betracht gezogen werden. Der Vergleich mit artverwandten Systemen wie NaCl auf Cu(311) [112, 113] legt jedoch eine Adsorption auf Top-Plätzen nahe.

Basierend auf dem in **Abbildung 8.5** gezeigten Modell wurden DFT-Berechnungen durchgeführt. Der Vergleich der Adsorptionsenergien (**Tabelle 8.3**) verschiedener Konfigurationen (**Abbildung 8.6**) legt nahe, dass das Monolagenwachstum vom System präferiert wird, wobei sich die Chloridionen auf und die Natriumionen zwischen den Goldatomen anordnen. Hierbei scheint es wiederum energetisch günstiger zu sein, wenn die Rekonstruktion der Goldoberfläche unterhalb der Natriumchlorid-Schicht unterdrückt ist.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Messungen, in denen ausschließlich Inseln mit mindestens zwei Lagen Dicke beobachtet wurden, erscheint die theoretische Vorhersage der Präferenz des Monolagenwachstums zunächst widersprüchlich. Jedoch gilt unter anderem zu beachten, dass die Inseln im Falle niedriger Bedeckung innerhalb der Doppellage auch Bereiche besitzen, die nur eine Monolage hoch sind. Das Lagenwachstum scheint folglich zunächst als Monolage zu beginnen, um anschließend auf dieser die zweite Lage zu bilden. Würde die Aufdampf- rate oder Depositionszeit weiter reduziert, erscheint es denkbar, dass auch Inseln mit einer Dicke von einer Monolage zu finden sein werden. Eine unterdrückte Re- konstruktion der Goldoberfläche unterhalb der NaCl-Schicht erscheint ebenfalls plausibel. Dies könnte beispielsweise erklären, weshalb die gemessene Höhe der ersten Monolage NaCl in Bezug auf die Goldterrasse wesentlich kleiner erscheint als der Höhenunterschied zwischen erster und zweiter Monolage. Nimmt man, wie auch die Messungen nahelegen, für die Tiefe der Korrugation die halbe Stu- fenhöhe an und addiert diese auf die gemessene Höhe der ersten Monolage auf, ergibt sich ein Wert von $1,9 \text{ \AA}$. Dieser Wert stimmt im Rahmen der Messgenauig- keit mit der in der Vergangenheit an NaCl auf Au(111) gemessenen Schichthöhe von $(1,8 \pm 0,2) \text{ \AA}$ [116] überein.

Eine wesentliche Fragestellung in [7] war, ob auch die Bereiche der Terrasse mit NaCl bedeckt sind. Ein Grund für diese Annahme war unter anderem eine Zick- zack-Struktur innerhalb der Rekonstruktionsreihen, die nicht durch die missing- row Rekonstruktion zu erklären ist. Unterstützt wurde eine solche zweite Struktur durch ein zweites Strukturmodell, das wiederum zu einer Koinzidenz von NaCl- Gitter und Au(110)-Substrat führt. Das so erklärbares periodische Streifenmuster in [001]-Richtung zeigt einen Reihenabstand von $2a_{\text{Au}}$ und wäre damit in Periodizität und Ausrichtung nicht von der missing-row Rekonstruktion von Au(110) zu unterscheiden. Ein Übersichtsscan, wie in **Abbildung 8.1** zu sehen, der mehr als 15 Terrassen umfasst, zeigt jedoch neben den NaCl-Inseln ausschließlich Bereiche, die eine für Au(110) wohlbekanntes Oberflächenstruktur besitzen [49]. So zeigen die Terrassen in $[1\bar{1}0]$ -Richtung eine wesentlich größere Ausdehnung als in [001]- Richtung. Zudem verlaufen die Stufenkanten entlang $[1\bar{1}0]$ glatt, wohingegen sie in [001]-Richtung eine auffällige Skyline-ähnliche Struktur aufweisen, die aus dem zufälligen Abbruch der einzelnen (1×2) -Reihen resultiert. Wird die Depositionszeit erhöht und damit eine deutlich höhere NaCl-Bedeckung als in den Arbeiten [6, 7] erzielt, bleibt die Struktur der Stufenkanten erhalten und auf den bestehenden NaCl-Inseln kann das Wachstum der dritten Monolage beobachtet werden. Die in **Abbildung 8.2** dargestellten Detailaufnahmen der Oberfläche könnten jedoch eine

Begründung für die beobachtete Zickzack-Struktur innerhalb der Terrassen liefern. Durch eine erhöhte Anzahl an Adsorbaten auf der Goldoberfläche kommt es entlang der Rekonstruktions-Reihen zu einer Cluster-Bildung. Es könnte sich dabei um einzelne desorbierte Wasserstoffmoleküle auf der Oberfläche handeln, die bei der Präparation aus einem unzureichend ausgeheizten Tiegel ebenfalls evaporieren wurden. Eventuell sind es auch einzelne Chloridionen, die beim Erhitzen des festen Natriumchlorids freigeworden sind. Da jedoch der Großteil der restlichen Terrassen keine innere Struktur zeigt, kann eine Vollbedeckung ausgeschlossen werden.

9 Zusammenfassung & Ausblick

9.1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss ultradünner Natriumchlorid-Schichten auf metallischen Substraten mittels der Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie untersucht. Hierzu wird NaCl mit geringer Bedeckung auf Gold-, Silber- und Kupferoberflächen aufgewachsen. Es bilden sich einzelne Salzinseln, deren Größe wesentlich vom gewählten Substrat abhängt. Die Schichtdicke liegt im Bereich einiger weniger Monolagen.

Für alle hier betrachteten Probensysteme führt das inkommensurable Schichtwachstum zur Ausbildung einer Überstruktur auf der Oberfläche der NaCl-Inseln. Sowohl im Falle der (111)-Oberflächen von Silber und Kupfer, als auch für die (110)-Oberfläche von Gold zeichnet sich diese Überstruktur durch parallel angeordnete, äquidistante Linien aus. Im Rahmen dieser Arbeit wurden dabei für auf Ag(111) gewachsene NaCl-Inseln Periodizitäten von 1,7 nm bis 2,6 nm beobachtet, für Cu(111) sind die Abstände mit etwa 1 nm wesentlich kleiner. Sowohl die Ausrichtung als auch die Größe der periodischen Struktur ist abhängig von der Orientierung der Inseln auf dem Substrat. Entsprechend kann gezeigt werden, dass das mechanische Verschieben einer NaCl-Insel auf der Substratoberfläche zu einem in Ausrichtung und Periodizität veränderten Verspannungsgitter führt. Anders verhält es sich mit der auf NaCl/Au(110) beobachteten Überstruktur. Diese ist in Periodizität (ca. 1,1 nm) und Ausrichtung (parallel zur [001]-Richtung von Au(110)) für alle beobachteten Inseln im Rahmen der Messunsicherheit identisch. Das in dieser Arbeit vorgestellte Strukturmodell gibt eine mögliche Atomanordnung vor. Durch Verzerrung des NaCl-Gitters um wenige Prozent kann durch Koinzidenz der Natrium- bzw. Chloridionen mit den Goldatomen eine $p(1 \times 4)$ -Überstruktur auf der unrekonstruierten Au(110)-Oberfläche erzielt werden. Die koinzidierenden Reihen stehen dabei senkrecht zu den Reihen der (1x2)-missing-row Rekonstruktion von Au(110) und besitzen einen Abstand von $d = \sqrt{8} a_{\text{Au}}$ zueinander, wobei a_{Au} die Gitterkonstante von Gold ist. Wird davon ausgegangen, dass die Gold-Oberfläche auch unterhalb der NaCl-Schicht die missing-row Rekonstruktion beibehält, ergibt sich eine (2×4) -Supereinheitliche Zelle der Überstruktur. Berechnungen mittels der Dichtefunktionaltheorie geben Aufschluss über die Adsorptionsenergie und Austrittsarbeit für verschiedene Konstellationen. Sie lassen den Schluss zu, dass Natriumchlorid initial als Monolage aufwächst, wobei es die

Chloridionen und nicht die Natriumionen sind, die mit den Goldatomen koinzidieren, also die Adsorptionsplätze „on-top“ einnehmen. Wie der energetische Vergleich der $p(1 \times 4)$ - und der $p(2 \times 4)$ -Überstruktur zeigt, scheint dabei die Rekonstruktion der Au(110)-Oberfläche unterhalb der NaCl-Inseln unterdrückt zu sein. Dies könnte bedeuten, dass die unterste NaCl-Lage bildlich gesprochen gegenüber dem Substrat eingesunken ist und somit erklären, weshalb der gemessene Höhenunterschied zwischen der ersten Monolage und dem Goldsubstrat den geometrischen Wert einer Lage NaCl sowie die bekannten Literaturwerte für andere Substrate deutlich unterschreitet.

Die Oberflächen von NaCl/Ag(111) und NaCl/Cu(111) sind ideale Beispielsysteme, um den Einfluss eines eindimensionalen Potentials auf ein zweidimensionales Elektronengas experimentell zu untersuchen. Der Oberflächenzustand der (111)-Metalloberflächen existiert auch in der Grenzfläche zwischen der Salzschrift und dem Metallsubstrat, wobei er als Grenzflächenzustand zu höheren Energien verschoben ist. Die effektive Masse der Elektronen in diesem Zustand ist im Rahmen der Messunsicherheit mit $m^* = (0,45 \pm 0,03)m_e$ identisch zur effektiven Masse der Elektronen im Oberflächenzustand. Die Elektronen lassen sich dabei als quasifrei beschreiben (NFE-Modell), womit ohne weitere Einflüsse eine quadratische Abhängigkeit der Energie vom Wellenvektor vorliegt. Das aus dem Wachstum resultierende Verspannungsgitter wirkt auf die Elektronen im Grenzflächenzustand nun wie ein eindimensionales elektrostatisches Potential. Die Elektronen lassen sich in Folge dessen als Bloch-Wellen beschreiben, deren gitterperiodischer Anteil durch die Periodizität des Verspannungsgitters bestimmt wird. Entfernt von Streuzentren, wie Punktdefekten oder Inselkanten, wird die Modulation der lokalen Zustandsdichte deshalb durch die Periodizität des Verspannungsgitters dominiert sein. Die vollständige theoretische Beschreibung der lokalen Zustandsdichte kann nun Aufschluss über die Energieabhängigkeit der zugehörigen relativen Modulationsamplitude geben. Aus dem einfachen zweidimensionalen Modell folgt zunächst, dass die lokale Zustandsdichte oberhalb einer bestimmten Energie nahezu keine Modulation mit der Periodizität des Verspannungsgitters zeigt. Diese Energie bestimmt sich dabei aus dem Wert der Dispersionsrelation des freien eindimensionalen Elektronengases in einem periodischen Potential am Rand der ersten Brillouin-Zone. Wie für ein rein eindimensionales System zu erwarten, befinden sich unterhalb dieser Energie die Maxima der LDOS zwischen den Maxima des periodischen Potentials. Im Experiment hat die Modulationsamplitude des dI/dV -Signals auch oberhalb dieser Energie einen nicht zu vernachlässigenden Wert und

zeigt, wie auch die lokale Zustandsdichte im eindimensionalen Modell, ab hier einen Phasensprung von π , der mit einem Vorzeichenwechsel der Amplitude einhergeht. Im zweidimensionalen Modell kann das Nichtverschwinden der Modulation oberhalb der Energie des Phasensprungs unter anderem auf den häufig als „Tunnelfilter“ bezeichneten exponentiell ins Vakuum abklingenden Anteil der Wellenfunktion zurückgeführt werden, der den endlichen Abstand zwischen Tunnelspitze und Probe und damit auch die Dimension senkrecht zur Oberfläche in die Rechnung miteinbezieht. Er beinhaltet die Abhängigkeit der Tunnelwahrscheinlichkeit vom \mathbf{k} -Vektor, wodurch die Beiträge, die phasengleich mit dem Potential sind, gegenüber den gegenphasigen verstärkt werden und eine Nettomodulation bestehen bleibt. Dieser Effekt allein ist jedoch zu klein, um die Energieabhängigkeit der gemessenen Modulationsamplitude erklären zu können. Wird zusätzlich die eingeschränkte Phasenkohärenz berücksichtigt, führt dies zu einer stärkeren Dämpfung der Beiträge von Wellenvektoren, die einen kleinen Winkel zu den Reihen des Verspannungsgitters einschließen. Diese legen gegenüber den Reihen des Verspannungsgitters einen längeren effektiven Weg zurück und unterliegen dadurch verstärkt Dekohärenzeffekten, die unter anderem zu einer Dephasierung führen können. Ihr Beitrag zur Modulation der lokalen Zustandsdichte ist somit verringert. Das eigentlich zweidimensionale System erscheint daher zu Teilen eindimensional, was unter anderem erklärt, weshalb der Phasensprung bei einer Energie auftritt, die im freien eindimensionalen Fall dem Rand der Brillouin-Zone entspricht. Das in dieser Arbeit entwickelte theoretische Modell basiert auf den Parametern des Grenzflächenzustands von NaCl auf Ag(111). Es lässt sich jedoch ohne Einschränkung auch auf artverwandte Probensysteme übertragen.

9.2 Ausblick

9.2.1 Modulation in ortsaufgelöster dI/dV -Messung auf Ag(111)

Die ortsaufgelösten dI/dV -Messungen auf dem reinen Ag(111)-Substrat zeigen in nächster Umgebung zu Punktdefekten eine isotrope periodische Modulation ausgehend vom Defekt. Die Fouriertransformation der Bilder ermöglicht die Analyse der beteiligten Frequenzen und zeigt zwei voneinander unabhängige Kreisstrukturen. Der Radius des äußeren Kreises lässt sich dem Wellenvektor der Elektronen im Oberflächenzustand bei der durch die Tunnelspannung vorgegebenen Energie zuordnen. Sein Radius wächst entsprechend der Dispersionsrelation des Oberflächenzustands von Ag(111) mit ansteigender Energie. Die innere ausgefüllte Kreis-

scheibe ist in ihrem Radius hingegen energieunabhängig. Auch im Bild der Topografie sind die Punktdefekte von einer isotropen Intensitätsverteilung umgeben. Das Signal der Topografie ist durch den Tunnelstrom bestimmt, der sich aus dem Integral über alle unbesetzten Zustände vom Fermi-niveau bis zur durch die Tunnelspannung vorgegebenen Energie ergibt. Eine Modulation dieses Signals ist entweder auf eine Höhenänderung der Probe oder eine Änderung der Elektronendichte zurückzuführen. Im Falle einer vollkommen flachen Probe gibt das Topografiebild die Variation des Spitzen-Proben-Abstands wieder. Um diesen Einfluss aus den Messungen der differentiellen Leitfähigkeit zu eliminieren, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Normierung mit dem Transmissionsfaktor vorgenommen. Die Fouriertransformation des so erhaltenen dI/dV -Signals zeigt keine innere Kreisscheibe mehr, was die Vermutung nahelegt, dass dieser Anteil nur auf einen veränderlichen Spitzen-Proben-Abstand zurückzuführen ist.

Wie in Kapitel 7.6.1 diskutiert wurde, konnten doppelte Kreisstrukturen in der Fouriertransformation der Streuwellen auch bei anderen Probensystemen beobachtet werden, wobei in früheren Arbeiten der zusätzliche Beitrag den Volumenzuständen zugeschrieben wurde. Unter anderem die Energieunabhängigkeit des zugehörigen Kreises ist jedoch auch hier noch nicht vollständig verstanden, weshalb weiterführende Untersuchungen lohnenswert erscheinen. Für zukünftige Messreihen zur Untersuchung des Streuverhaltens von Elektronen an Punktdefekten kann zur Komplementierung der Daten der Messmodus der konstanten Höhe gewählt werden. In diesem Fall verändert sich bei einer geometrisch flachen Probe der Abstand zwischen Spitze und Probe nicht und die Variation im dI/dV -Signal ist auf eine Veränderung der lokalen Zustandsdichte bei der durch die Tunnelspannung festgelegten Energie zurückzuführen. Mithilfe dieser Daten könnte der Ursprung der doppelten Kreisstruktur in der Fouriertransformation des dI/dV -Signals besser verstanden werden.

9.2.2 Signalabfall im dI/dV -Punktspektrum auf NaCl/Ag(111)

Wie in dieser Arbeit ausführlich diskutiert wurde, verursacht das inkommensurable Wachstum von ultradünnen NaCl-Inseln auf Ag(111) unter gewissen Umständen ein eindimensionales periodisches Verspannungsgitter auf der Oberfläche. dI/dV -Punktspektren, die auf diesen Oberflächen aufgenommen wurden, können dabei einen Signalabfall („Dip“) mit einer Breite von circa 60 meV symmetrisch um die Fermienergie zeigen (**Abbildung 9.1**). Das Signal geht in diesem Energiebereich auf 0 zurück, was gleichbedeutend mit einer verschwindenden Leitfä-

higkeit und somit ein Indikator für die Öffnung einer Bandlücke ist. Aus dem Vergleich der vier in **Abbildung 9.1** gezeigten Spektren wird deutlich, dass die Form des Signalabfalls nicht davon abhängig ist, ob das Spektrum auf einem Maximum oder einem Minimum des eindimensionalen periodischen Potentials aufgenommen wurde.

Die Öffnung einer Bandlücke bei der Fermienergie ist unter anderem ein charakteristisches Merkmal von niederdimensionalen Elektronengasen, die einen sogenannten Peierls-Übergang zeigen [117]. Hierbei handelt es sich um einen Phasenübergang des elektronischen Systems sowie des Kristallgitters, bei dem unter einer stationären Gitterverzerrung das Leitungsband bei der Fermienergie aufspaltet. Für den hier gezeigten Signaleinbruch in den dI/dV -Spektren konnte bislang keine Erklärung gefunden werden, weshalb es weitergehender experimenteller sowie theoretischer Untersuchungen bedarf, die jedoch nicht Teil dieser Arbeit sind. Es gilt unter anderem zu klären, ob der Signalabfall nur bei Verspannungsgittern mit bestimmter Periodizität und Ausrichtung auftritt. Weiterhin muss untersucht werden, ob der „Dip“ in Breite und Tiefe eine Ortsabhängigkeit zeigt und so beispielsweise abhängig ist vom Abstand zu den NaCl-Inselkanten. Wie beim Peierls-Übergang könnte auch eine Temperaturabhängigkeit der Bandlückenbreite vorliegen. Dies kann mit dem im Rahmen dieser Arbeit konzipierten STM untersucht werden, da es die Möglichkeit bietet, die Probe bei einer variablen Temperatur zwischen 8 K und Raumtemperatur zu vermessen.

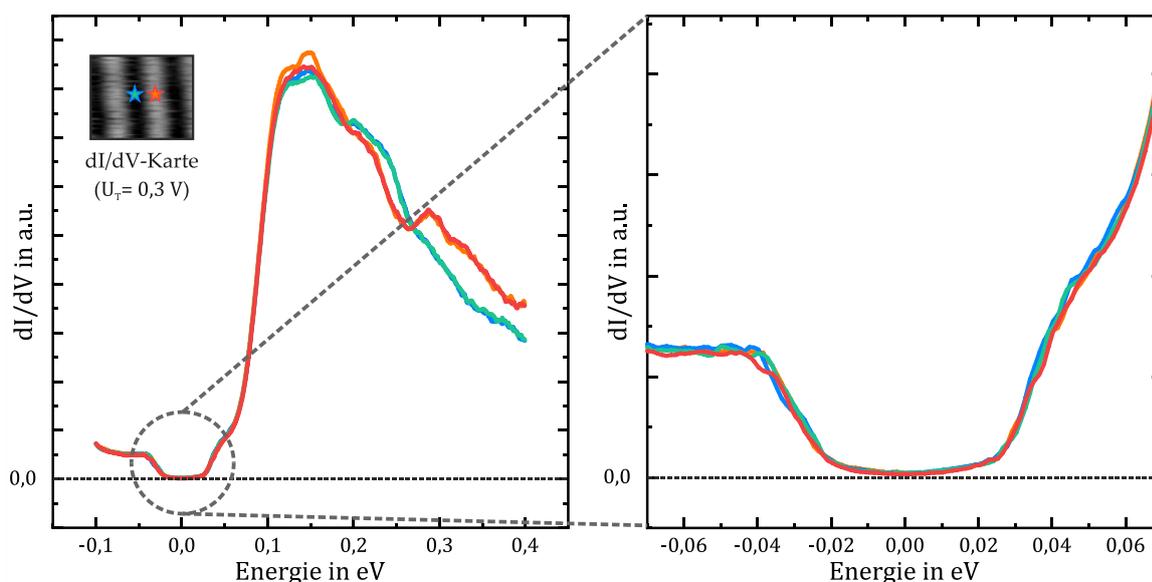


Abbildung 9.1: Vier dI/dV -Punktspektren jeweils auf einem Maximum (rot u. orange) beziehungsweise Minimum (blau u. grün) des durch das Verspannungsgitter erzeugten periodischen eindimensionalen Potentials. Der rechte Graph zeigt den im linken Graphen markierten Bereich in Detailansicht. ($U_{\text{mod}} = 5 \text{ mV}$; $I_T = 0,2 \text{ nA}$; $T_{\text{STM}} \approx 8 \text{ K}$.)

10 Anhang

10.1 Ergänzende Abbildungen des Rastertunnelmikroskops

Die folgenden zwei Abbildungen (**Abbildung 10.1** und **Abbildung 10.2**) zeigen detaillierte technische CAD-Zeichnungen des Eigenbau-Tieftemperatur STMs. **Abbildung 10.1** zeigt den Gesamtaufbau des STM im Überblick, wobei insbesondere das Temperaturschildsystem, das zur Abschirmung der thermischen Strahlung dient, im Fokus steht. **Abbildung 10.1a** zeigt die Außenansicht des Gesamtaufbaus, wobei die Schilde geöffnet dargestellt sind, sodass man in der oberen Öffnung Spitze und Probe erkennen kann. Durch die untere Öffnung kann mit Hilfe des Vakuumbreifers eine Schraube gedreht werden, die zur Fixierung der Basis im inneren Schild dient. Hierzu wird die Basis von unten gegen einen Kühlring gedrückt, der innen an das Temperaturschild geschraubt ist. Dies ermöglicht neben der Fixierung auch eine Angleichung der Temperatur von Basis und innerem Schild, das mit Helium als Kühlmittel eine Temperatur von unter 5 K erreichen kann. In **Abbildung 10.1b** sind durch einen vertikalen Schnitt auch die normalerweise durch die Schilde verdeckten Komponenten sichtbar gemacht. In **Abbildung 10.2** sind drei technische Zeichnungen der Basis gezeigt, wobei von links nach rechts immer mehr außenliegende Komponenten ausgeblendet werden, um den Blick auf sonst verdeckte Teile freizugeben. Der Röhrenpiezo, an dem der Spitzenhalter befestigt ist, ist in ein Prisma eingeklemmt, dessen Außenwände aus Al_2O_3 -Platten bestehen. Sechs Piezostacks, die jeweils paarweise an den drei Seiten des Prismas angreifen, sind an Halbschalen befestigt, die wiederum in einen Titanzylinder eingeschraubt sind. Da das Prisma innerhalb dieser Halbschalen lediglich mechanisch geklemmt ist, kann es durch eine spannungsgesteuerte Scherung der Stacks nach oben und unten bewegt werden, um so den Abstand zwischen Spitze und Probe zu verändern. Die Probenplatte sitzt dabei in dafür vorgesehenen Einschüben des Titanzylinders und lässt sich durch eine Andrückvorrichtung in diesen fixieren. Dort, wo in der technischen Zeichnung eine Einkerbung mit 5 Bohrlöchern zu sehen ist, sitzt im Betrieb eine Blattfeder, deren Befestigung die Andruckstärke der vorderen Halbschale an das Prisma und damit dessen mechanische Fixierung bestimmt. Je lockerer der Andruck, desto leichter lässt sich das Prisma bewegen. Ist der Andruck jedoch zu schwach, reicht die Reibung nicht mehr aus, um das Prisma ortsfest zu halten.

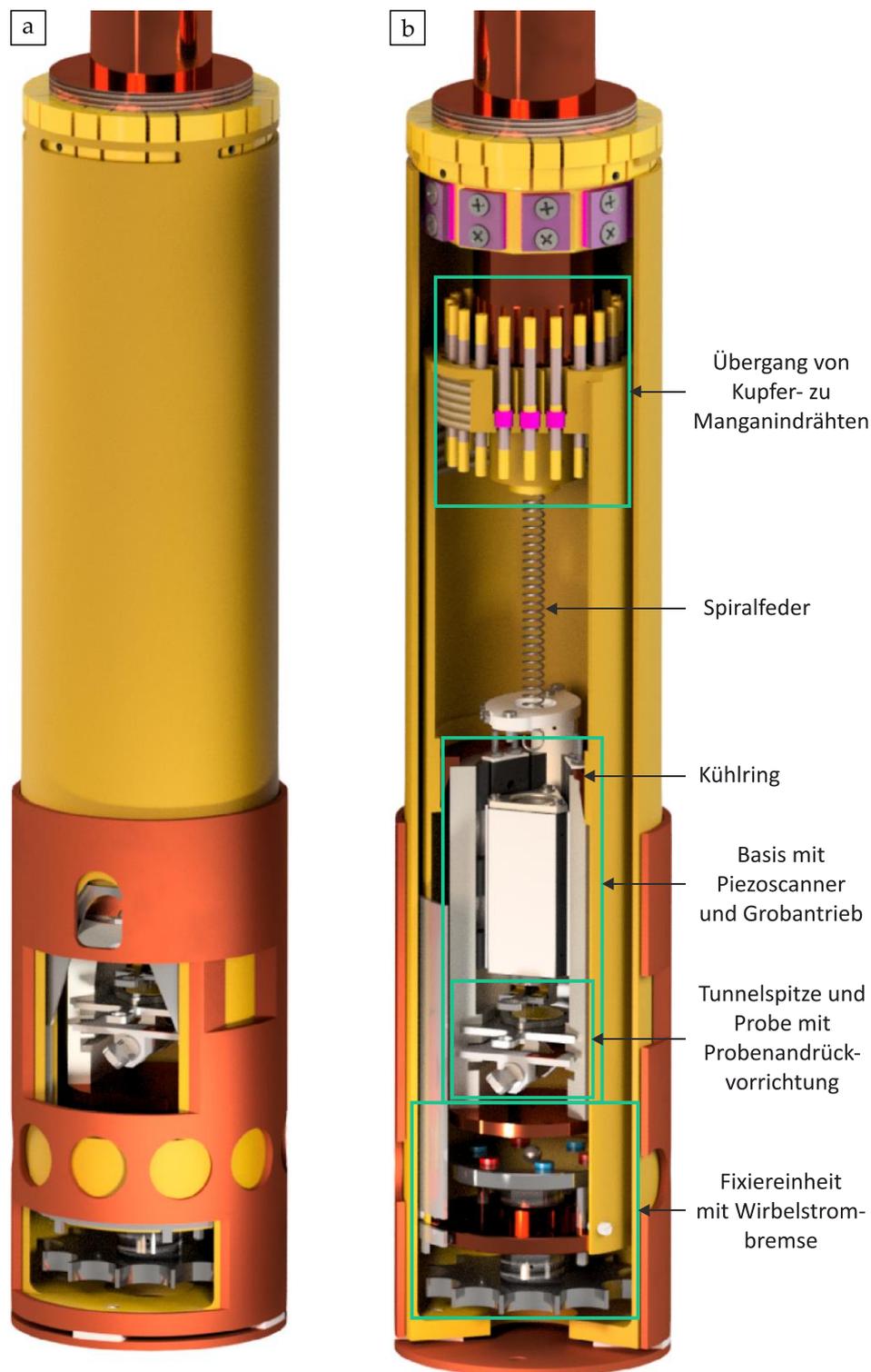


Abbildung 10.1: Gesamtansicht der STM-Messeinheit inklusive der Schilde zur Abschirmung der thermischen Strahlung und Dämpfung über Spiralfeder und Wirbelstrombremse. a) Fotografie des aufgebauten STM. b) und c): Technische CAD-Zeichnungen, wobei rechts durch einen eingefügten Schnitt auch die eigentlich durch die Schilde und Basis verborgenen Teile sichtbar sind.

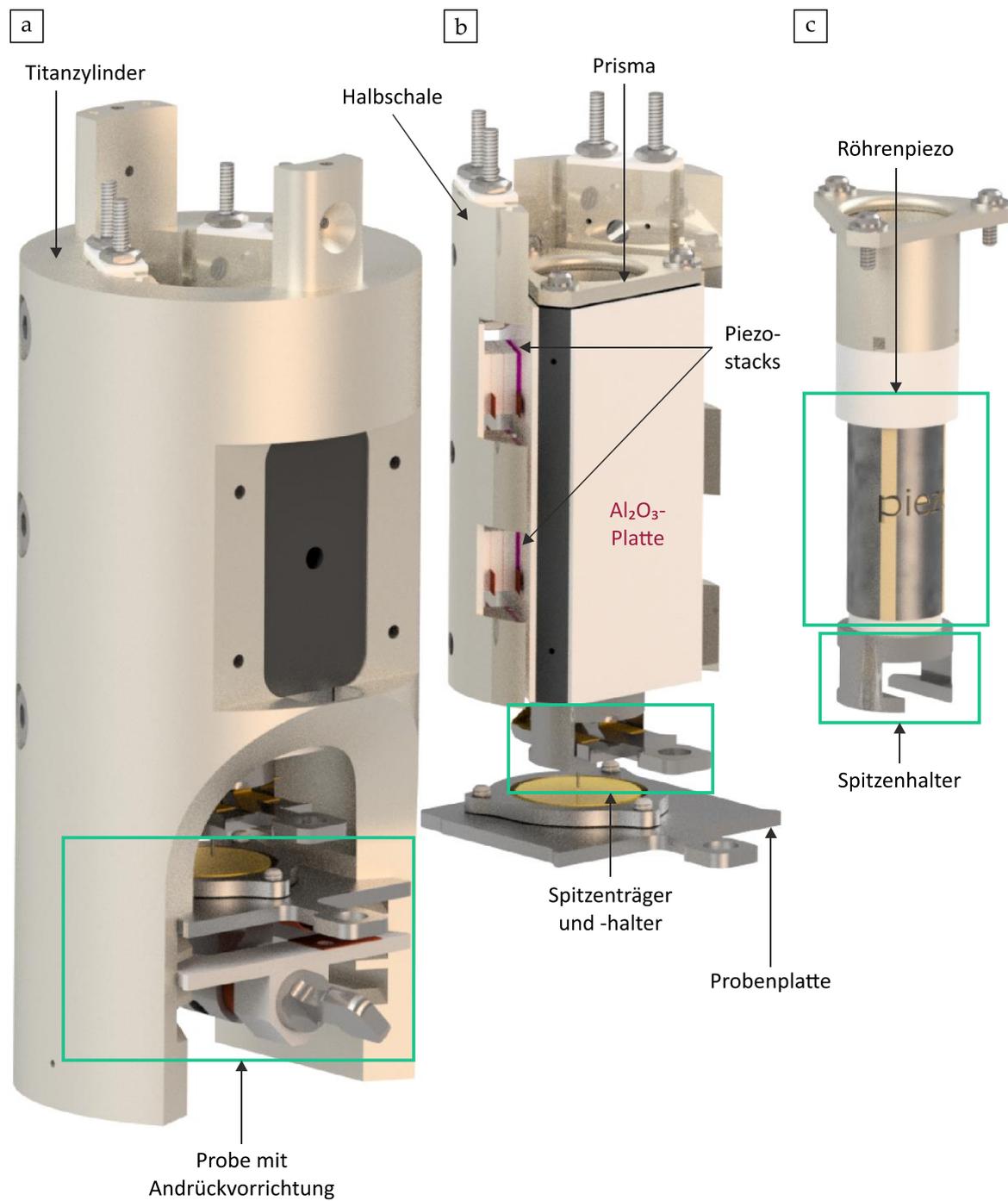


Abbildung 10.2: Technische CAD-Zeichnungen der Basis (a) und des darin geklemmten Prismas (b), in dem sich der Röhren-Scanpiezo (c) befindet.

10.2 Ergänzende Abbildungen zu NaCl/Ag(111)

Für die in **Abbildung 7.4** und **Abbildung 7.5** gezeigten Messungen wurde eine kontrastoptimierte Darstellung gewählt. Einerseits sind dadurch die einzelnen Merkmale innerhalb der NaCl-Inseln deutlicher zu erkennen, andererseits sind die Absolutwerte der einzelnen Messungen aufgrund unterschiedlicher Farbskalen nicht mehr miteinander vergleichbar. Um eine für alle Bilder einheitliche Grauskala wählen zu können, muss beachtet werden, dass die Messungen bei eingeschalteter Regelung aufgenommen wurden. Eine Veränderung der Spannung hat folglich eine Veränderung des Abstandes zwischen Spitze und Probe zur Folge. Um diesen Effekt in erster Näherung zu kompensieren, wurde das Signal jeweils mit der Tunnelspannung multipliziert und so eine mit der Energie skalierte Farbskala erzeugt. Dies ermöglicht eine Vergleichbarkeit der Absolutwerte sowie der Variation des dI/dV -Signals der Einzelmessungen. Mit ansteigender Energie (vorgegeben durch die Tunnelspannung) nimmt der Absolutwert des Signals trotz der Multiplikation mit der Tunnelspannung kontinuierlich ab, was sich in der hier gewählten Farbskala in immer dunkleren Grautönen widerspiegelt. Die so erzeugte Darstellung ist für beide Messreihen in **Abbildung 10.3** und **Abbildung 10.4** gezeigt.

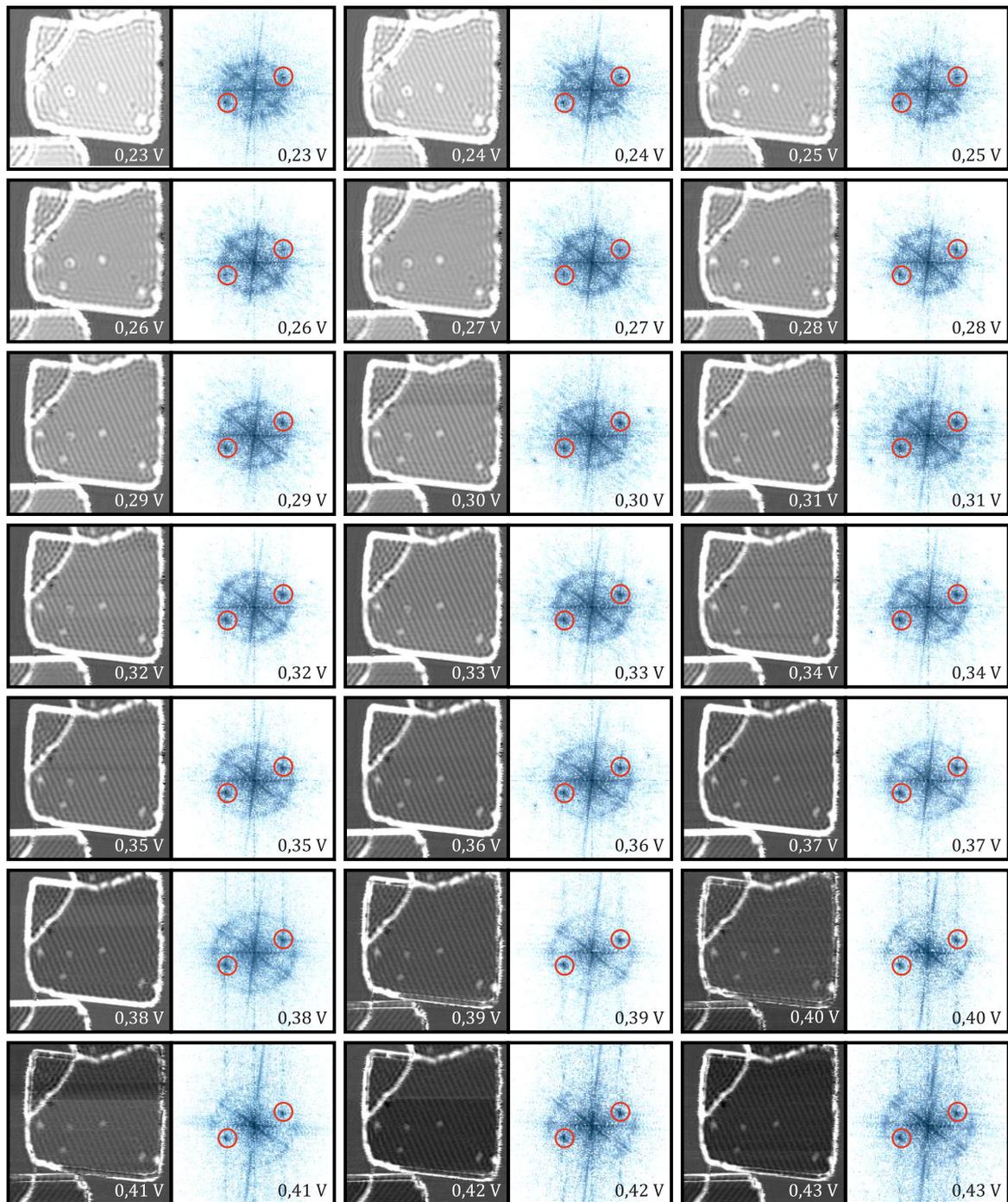


Abbildung 10.3: Darstellung der normierten dI/dV -Messungen mit einheitlicher Grauskala. Die genauen Parameter sind **Abbildung 7.4** zu entnehmen.

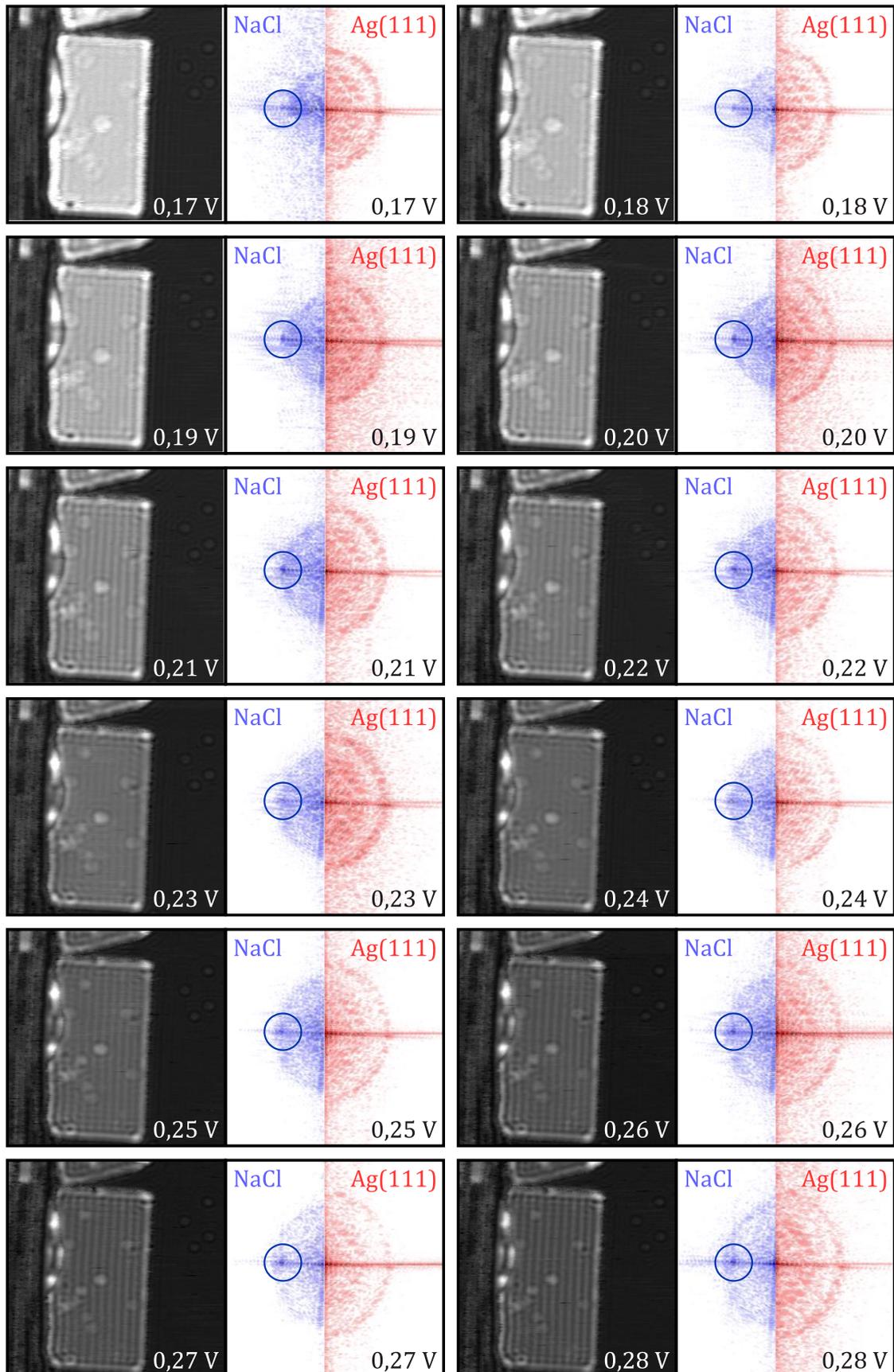


Abbildung 10.4: Darstellung der normierten dI/dV -Messungen mit einheitlicher Grauskala. Die genauen Parameter sind **Abbildung 7.5** zu entnehmen.

10.3 Programme zur Berechnung der LDOS

Nachfolgend ist der maßgeblich von Prof. Dr. Nicolas Lorente Palacios beigesteuerte vollständige Fortran-Programmtext für die Berechnung der LDOS eines zweidimensionalen Elektronensystems unter dem Einfluss eines eindimensionalen Potentials angehängt:

```

1  program band
2      ! All internal units are atomic units HARTREE system
3      ! only print out is in Angstroems and eV
4      Use algebra ! contains diagonalization call to LAPACK
5      Use declarations !here we declare some parameters like
        bohr, Hartree, etc
6      implicit none
7      integer, parameter :: N_k = 250, N_omega=100
8      integer, parameter :: N_G = 250, N_x=100
9      ! D height of potential, Vo barrier to ionize , z STM
        tip height
10     ! p is periodicity and expressed in lattice parameter a
11     real (q), parameter :: m_eff=0.52_q !effective mass...
12     real (q), parameter :: a=4.50/bohr, Vo=3./Hartree,
        D=0.030/Hartree,z=8./bohr, E0 =0.1/Hartree
13     real (q), parameter :: omega_ini=0.0/Hartree+E0,
        omega_fin=0.5/Hartree+E0
14     real (q), parameter :: sigma = 0.03/Hartree
15     real (q), parameter :: l_phi = 100, E_f = -0.1, pre_fac
        = 00 ! coherencelength in Angstroem, Fermi level rela-
        tive to band minum in eV, prefactor
16     real (q) :: x, p, kx, ky, step_x, step_kx, step_ky, G,
        omega, step_omega
17     complex (qc) :: psi0, psi
18     complex (qc), dimension (N_G,N_G) :: H
19     real (q), dimension(N_G) :: E
20     real (q), dimension(N_x,N_omega) :: LDOS, LDOS1, LDOS2
21     real (q), dimension(N_G,N_G,N_k) :: coefc
22     integer :: i, i_x, iG, iGp, n, i_omega, j, idG
23     real (q) , dimension(5) :: weight, weight2
24     real(q) :: w, psi_incoh_2, p_coh25
25
26
27     p = 5*a ! period in x 5 times a
28     step_kx = 2*pi_d/(p*(N_k-1))
29     step_ky = 2*pi_d/(a*(2*N_G-1))
30     step_x = 10.*p/(N_x-1)
31     step_omega = (omega_fin - omega_ini)/(N_omega - 1)
32     open (2, file='LDOS.dat')
33     open (3, file='TestOutput.dat')
34     open (5, file='TestOutput2.dat')
35     open (7, file='LDOS1.dat')
36     open (8, file='LDOS2.dat')
37
38     LDOS = 0._q
39     coefc = 0._q
40 !main loops on k, nothing stored on k
41     do i= 1, N_k
42         kx=-pi_d/p + (i-1)*step_kx
43         do j= 1, 2*N_G
44             ky=(-pi_d/a + (j-1)*step_ky)
45
46             !set Hamiltonian matrix
47             do iG=1,N_G

```

```

48 ! G runs from  $-\pi_d \cdot N_G/p$  to  $\pi_d \cdot (N_G-2)/p$  in steps of
2 $\pi_d/p$ , G=0 for  $iG = N_G/2$ 
+1
49 G=- $\pi_d \cdot N_G/p + (iG-1) \cdot 2 \cdot \pi_d/p$ 
50
51 do iGp=1,N_G
52 H (iG,iGp) = Potential(iG,iGp)
53 enddo
54 H (iG,iG) = H (iG,iG) + (0.5*(kx-G)**2 +
0.5*(ky)**2)/m_eff +E0!effective mass is included
55 enddo
56 !diagonalie
57 call DIAGONALIZE(H,E)
58 ! After diagonalization H contains the wavefunction coefficients
59 ! The coefficients are real but I use them like complex (lazy)
60 ! Compute LDOS
61 ! sum over kx and ky
62 ! sum over bands
63 ! Compute wave function in bands
64 do i_x=1,N_x
65 x=step_x*(i_x-1)! x coordinate, real space
66 do n=1,N_G !Total number of bands is the same as number of G
67 psi0=(0._q,0._q)! initialize full wavefunction without e^ikx e^iky
68 psi=(0._q,0._q)! initialize full wavefunction without e^ikx e^iky
69 psi_incoh_2=0! initialize full wavefunction without e^ikx e^iky
70 w = 0
71 if (E(n) < Vo) then ! Stay below the vacuum level
72 do iG = 1, N_G
73 G=- $\pi_d \cdot N_G/p + (iG-1) \cdot 2 \cdot \pi_d/p$ 
74 psi0= psi0 + (H(iG,n)) * exp(-ui*G*x) ! without decay
into vacuum
75 psi = psi
+ (H(iG,n)) * exp(-ui*G*x) * exp(-sqrt(2*(Vo-E(n)) + ((kx-
G)**2+ky**2)/m_eff)*z)
!effective mass is included
76 ! for the incoherent part the absolut square of every
element of the sumfor psi is calculated and summed afterwards
77 psi_incoh_2 = psi_incoh_2 + real(abs(H(iG,n))**2) * &
&exp(-sqrt(2*(Vo-E(n)) + ((kx-G)**2+ky**2)/m_eff)*2*z) 79
80 enddo
81 endif
82
83 do i_omega = 1, N_omega
84 omega = omega_ini + step_omega * (i_omega-1)
85
86 LDOS (i_x,i_omega) = LDOS (i_x,i_omega) +
real(abs(psi0)**2) * delta
(omega-E(n)) ! without decay into vacuum
87 LDOS1 (i_x,i_omega) = LDOS1 (i_x,i_omega) +
real(abs(psi)**2) * delta
(omega-E(n)) ! including decay into vacuum
88 ! now the probability that the state will stay coher-
ent is calculated asfunction of kx and ky (only the ratio ky/kx
matters)
89 ! and of the coherence length
90 p_coh = exp(-sqrt(1+(ky/kx)**2)*2*p/l_phi)
91 ! the LDOS contains now two contributions, the coher-
ent and the incoherentweighted by p_coh and (1-p_coh)
92 LDOS2 (i_x,i_omega) = LDOS2 (i_x,i_omega) +
(real(abs(psi)**2)*p_coh +
psi_incoh_2*(1-p_coh)) * delta (omega-E(n))
93 enddo

```

```

94
95     enddo ! n
96     enddo ! i_x
97
98     ! Plot wf G components for ky=0
99     if (ky>0 .and. kx>0) then
100 do n = 1, N_G
101 if (E(n)*Hartree < 1.5) then
102   iG=N_G/2+1
103
104   if(real((H(iG,n)))<0) then
105     do idG=-2,2
106       H(iG+idG,n)=-1*H(iG+idG,n)
107     enddo
108   endif
109
110   write (3,'(i3,9g14.4)') n, kx, ky,E(n)*Hartree,
111     real((H(iG-2,n))),real((H(iG-1,n))),
112     real((H(iG,n))),&
113     &real((H(iG+1,n))), real((H(iG+2,n))), p_coh112
114     do idG=-2,2
115       G=-pi_d*N_G/p+(iG+idG-1)*2*pi_d/p 115
116
117       H(iG+idG,n)=H(iG+idG,n)*exp(-sqrt(2*(Vo-
118         E(n))+((kx-G)**2+ky**2)/m_eff)*z) / exp(-
119         sqrt(2*(Vo-E(n)))*z)
120       p_coh = exp(-sqrt(1+(ky/kx)**2)*2*p/l_phi)
121     enddo
122
123     write (5,'(i3,9g14.4)') n, kx, ky, E(n)*Hartree,
124     real((H(iG-2,n))),real((H(iG-1,n))),
125     real((H(iG,n))),&
126     &real((H(iG+1,n))), real((H(iG+2,n))), p_coh122
127
128     write (3,*)
129     write (5,*)
130   endif
131 enddo
132
133     endif
134
135     enddo ! ky
136
137     enddo ! kx
138
139     !print 2D array with LDOS constant height z
140     ! for gnuplot splot format
141     do i_x = 1, N_x
142       x = step_x*(i_x-1)
143       do i_omega = 1, N_omega
144         omega = omega_ini + step_omega * (i_omega-1)
145         write (2,*) x*bohr, omega*Hartree, LDOS
146         (i_x,i_omega)
147         write (7,*) x*bohr, omega*Hartree, LDOS1
148         (i_x,i_omega)
149         write (8,*) x*bohr, omega*Hartree, LDOS2
150         (i_x,i_omega)
151       enddo
152       write (2,*)
153       write (7,*)
154       write (8,*)
155     enddo
156
157     stop
158 CONTAINS

```

```

149     function delta (w)
150         real (q):: delta, w151
151
152         delta = exp(-(w/sigma)**2)/(sqrtpi_d*sigma)
153
154         return
155     end function
156     !
157     function Potential(i,j)
158         complex (qc) :: Potential
159         integer :: i,j
160     ! This part is for sinusoidal potential
161         if (i == j-1) then
162             Potential = D/2._q
163         endif
164     !
165         if (i == j+1) then
166             Potential = D/2._q
167         endif
168     ! End of sinusoidal
169
170         return
171     end function
172
173 end program

```

Und anbei die zur Darstellung verwendeten Matlab-Skripte:

Programm zur Abbildung der Energie als Funktion von k_x und der Amplitude im 1D-Fall:

```

1  cgk=importdata('TestOutput.dat');
2  cgk_sort=sortrows(cgk,[3 4]);
3  cgk_sort_rows=size(cgk_sort,1); 5
6  %Plot von Energie gegen k_x soll bei einem festen ky aufgetragen
   werden:
7  %Bestimme die Zeile, bei der sich ky in cgk_sort ändert.
8  for i = 1:cgk_sort_rows
9      if cgk_sort(i,3)~=cgk_sort(i+1,3)
10         k=i;
11         break
12     end
13 end
14
15 j=1;
16 index(1,1)=1;
17 for i = 1:cgk_sort_rows-1
18     if cgk_sort(i,3)~=cgk_sort(i+1,3)19     index(j+1,1)=i;
20         index(j+1,2)=i/k;
21         j=j+1;
22     end
23 end
24
25 figure('Name','Energie_gegen_kx','NumberTitle','off')
26 plot(cgk_sort(index(1,1):index(2,1),2),cgk_sort(index(1,1):in-
   dex(2,1),4),'ob','MarkerSize',5,'MarkerFaceCol-
   or','#0084FF','MarkerEdgeColor','#0084FF')
30 axis([0.0 0.08 0.0 0.5])
31 axis square;
32 hold off
33 figure('Name','Energie_gegen_Amplitude','NumberTitle','off')

```

```

34 plot((2*cgk_sort(index(1,1):index(2,1),7).*cgk_sort(index(1,1):index(2,1),8))./(cgk_sort(index(1,1):index(2,1),7).*cgk_sort(index(1,1):index(2,1),7)+cgk_sort(index(1,1):index(2,1),8).*cgk_sort(index(1,1):index(2,1),8)), cgk_sort(index(1,1):index(2,1),4),'ob','MarkerSize',5,'MarkerFaceColor','#0084FF','MarkerEdgeColor','#0084FF')
35 axis([-1.1 1.1 0 0.5])
36 axis square;
37 hold off

```

Programm zur Abbildung der Auftragung von k_y gegen k_x und gegen die Modulationsamplitude:

```

1 clear;
2 clf(figure(1));
3 clf(figure(2));4
5 cgk=importdata('TestOutput.dat');
6 cgk_sort=sortrows(cgk,[4]); 7
8 cgk2=importdata('TestOutput2.dat');
9 cgk2_sort=sortrows(cgk2,[4]); 10
11
12 %Will man nur den Plot ohne Tunnelfilter, ist für Farbcode2 ' '
13 einzugeben.13 [table,a1_E1,a2_E1]=a1D(0.24,0.00225,cgk_sort,'#0084FF','#1CC48F');
14 [table,a1_E2,a2_E2]=a1D(.32,.0024,cgk_sort,'#F24040','#FF7700');
15
16 % [table,a1_E1,a2_E1]=a1D(0.17,0.0015,cgk_sort,'#1CC48F','');
17 % [table,a1_E2,a2_E2]=a1D(.24,.0024,cgk_sort,'#0084FF','');
18 % [table,a1_E2,a2_E2]=a1D(.35,.0028,cgk_sort,'#F24040','');
19
20 V1=a1_E2/a1_E1;
21 V2=a2_E2/a2_E1;
22
23 function [table,a1,a2] =a1D(E,dE,datalist,Farbcode1, Farbcode2)
24 Max=0;
25 Min=0;
26 if Farbcode1~=''
27 %ky_vs_kx
28 j=1;
29 for i = 1:length(datalist)
30 if (datalist(i,4) > E-dE/2)
31 if (datalist(i,4) < E+dE/2)
32 for k = 1:9
33 table(j,k)=datalist(i,k);
34 end
35 table(j,11)= 2*datalist(i,7)*datalist(i,8);36 j=j+1 ;
37 end
38 end
39 end
40
41 Max=max(table(:,11));
42 Min=min(table(:,11));43
44 figure (1);
45 plot(table(:,2),table(:,3),'o','MarkerSize',5,'MarkerFaceColor',Farbcode1,'MarkerEdgeColor', Farbcode1)
46 axis([0 0.09 0 0.09])
47 axis square;
48 hold on49
50
51 j=0;
52 a1=0;

```

```

53 for i = 1:length(table)
54     if(table(i,11)~=0)
55         a1 = a1 + table(i,11);56 j=j+1;
57     end
58 end
59 a1 = a1 /j;
60 for i=1:length(table)61     table(i,12)=a1;
62 end
63
64 %ky_vs_ampl
65 figure (2);
66 plot(table(:,11),table(:,3),'o','MarkerSize',5', 'MarkerFace-
Color',Farbcode1,'MarkerEdgeColor', Farbcode1)
67 hold on
68 plot(table(:,12),table(:,3), 'Color', Farbcode1, 'LineWidth', 3)
69 axis([Min Max 0 0.09])
70 axis square;
71 %xticks(-0.6:0.2:0.6);
72 else
73     a1=1;
74 end
75
76 if Farbcode2~= '77j=1;
77 for i = 1:length(datalist)
78     if (datalist(i,4) > E-dE/2)
79         if (datalist(i,4) < E+dE/2)
80             for k = 1:9
81                 table(j,k)=datalist(i,k);
82             end
83             table(j,11)=
84                 2*datalist(i,7)*datalist(i,8)*datal-
ist(i,10);85             j=j+1;
86         end
87     end
88 end
89
90 if Max<max(table(:,11))
91     Max=max(table(:,11));
92 end
93 if Min>min(table(:,11))
94     Min=min(table(:,11));
95 end
96
97
98 j=0;
99 a2=0;
100 for i = 1:length(table)
101     if(table(i,11)~=0)
102         a2 = a2 + table(i,11);103 j=j+1;
104     end
105 end
106 a2 = a2 /j;
107 for i=1:length(table)
108     table(i,12)=a2;
109 end
110
111 figure (2);
112 plot(table(:,11),table(:,3),'o','MarkerSize',5', 'MarkerFace-
Color',Farbcode2,'MarkerEdgeColor', Farbcode2)
113 hold on
114 plot(table(:,12),table(:,3), 'Color', Farbcode2, 'LineWidth', 3)
115 axis([Min Max 0 0.09])
116 axis square;

```

```

117 else
118     a2=1;
119 end
120 if strcmp(Farbcode1,' ') && strcmp(Farbcode2,' ')
121     table=zeros(1,1);
122 end
123 end

```

Programm zur Abbildung der Modulationsamplitude für die 3 in der Arbeit diskutierten Fälle:

```

1 ldos=importdata('LDOS.dat');
2 ldos1=importdata('LDOS1.dat');
3 ldos2=importdata('LDOS2.dat');
4 ldos_sort=sortrows(ldos, 2);5
6 sz=size(ldos);
7 Spaltenzahl=sz(1,1);8
9
10 %Bestimme die Anzahl der Zeilen mit demselben x-Wert11 j=1;
12 for i=1:Spaltenzahl
13     if ldos(i,1)~=ldos(i+1,1)
14         j=i;
15         break;
16     end
17 end
18
19 %Bestimme den Index der Stelle des ersten Maximums20 k=1;
21 for i=1:Spaltenzahl
22     if ldos(k,3) > ldos(k+j,3)
23         break;
24     end
25     k=k+j;
26 end
27
28 figure (1);
29 plot(ldos(1:100,2), (-ldos(k:k+j-1,3)+ldos(1:j,3))./(ldos(k:k+j-1,3)+ldos(1:j,3)), "Color", '#0084FF', 'LineWidth', 3)
30 hold on31
31     plot(ldos1(1:100,2), (-ldos1(k:k+j-1,3)+ldos1(1:j,3))./(ldos1(k:k+j-1,3)+ldos1(1:j,3))
32     , "Color", '#F24040', 'LineWidth', 3)
33 hold on
34     plot(ldos2(1:100,2), (-ldos2(k:k+j-1,3)+ldos2(1:j,3))./(ldos2(k:k+j-1,3)+ldos2(1:j,3)), "Color", '#1CC48F', 'LineWidth', 3)
35 axis([0.1 0.6 -0.3 0.1]);
36 yticks(-0.3:0.02:0.3)
37 ax = gca;
38 ax.PlotBoxAspectRatio= [1 0.75 1];
39 hold off

```

Programm zur Abbildung der LDOS-Dichtedarstellung für die 3 in der Arbeit diskutierten Fälle:

```

1 ldos=importdata('LDOS.dat');
2 ldos_sort_1=sortrows(ldos, 1);
3 ldos_sort_2=sortrows(ldos, 2);4
5 X=zeros(100,100);
6 for j=1:100
7     for i=1:100
8         X(i,j)=ldos_sort_2(i,1);
9     end
10 end

```

```

11  X1=transpose(X);12
13  Y=zeros(100,100);
14  for j=1:100
15      for i=1:100
16          Y(i,j)=ldos_sort_1(i,2);
17      end
18  end
19  Y1=transpose(Y);20
21  M=zeros(100,100);
22  k=1;
23  mw=mean(ldos_sort_2);24 for j=0:99
25      for i=1:100
26          K(i,j+1)=ldos_sort_2(k,3);
27          M(i,j+1)=ldos_sort_2(k,3)/mw(1,3);
28          k=k+1;
29      end
30      k=1;
31      k=k+(j+1)*100;
32  end
33
34  figure(1);
35  s=surf(X,Y1,K);
36  s.FaceColor = 'flat';
37  s.EdgeColor="none";
38  colormap(gray(10000))
39  axis([0.0 225.0 0.1 0.5 0.0 100e5])
40  view(0, 90)
41  caxis([25e5 50e5])
42  colorbar;
43  xlabel("x in Angström")
44  ylabel("Energie in eV")
45  zlabel("LDOS in a.u.")46
47
48  %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
49  %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
50  ldos=importdata('LDOS1.dat');
51  ldos_sort_1=sortrows(ldos, 1);
52  ldos_sort_2=sortrows(ldos, 2);51
53  X=zeros(100,100);
54  for j=1:100
55      for i=1:100
56          X(i,j)=ldos_sort_2(i,1);
57      end
58  end
59  X1=transpose(X);59
60  Y=zeros(100,100);
61  for j=1:100
62      for i=1:100
63          Y(i,j)=ldos_sort_1(i,2);
64      end
65  end
66  Y1=transpose(Y);67
68  K=zeros(100,100);
69  M=zeros(100,100);
70  k=1;
71  mw=mean(ldos_sort_2);72 for j=0:99
73      for i=1:100
74          K(i,j+1)=ldos_sort_2(k,3);
75          M(i,j+1)=ldos_sort_2(k,3)/mw(1,3);
76          k=k+1;
77      end
78      k=1;

```

```

79     k=k+(j+1)*100;
80 end
81
82 figure(2);
83 s=mesh(X,Y1,K);
84 s.FaceColor = 'flat';
85 s.EdgeColor="none";
86 colormap(gray(10000))
87 axis([0.0 225.0 0.1 0.5 0.0 4])
88 view(0, 90)
89 caxis([2.8 4])
90 colorbar
91 xlabel("x in Angström")
92 ylabel("Energie in eV")
93 zlabel("LDOS in a.u.") 94
95
96 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
97 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
98 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
99 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
100 ldos=importdata('LDOS2.dat');
101 ldos_sort_1=sortrows(ldos, 1);
102 ldos_sort_2=sortrows(ldos, 2);99
103 X=zeros(100,100);
104 for j=1:100
105     for i=1:100
106         X(i,j)=ldos_sort_2(i,1);
107     end
108 end
109 X1=transpose(X);107
110 Y=zeros(100,100);
111 for j=1:100
112     for i=1:100
113         Y(i,j)=ldos_sort_1(i,2);
114     end
115 end
116 Y1=transpose(Y);115
117 M=zeros(100,100);
118 k=1;
119 mw=mean(ldos_sort_2);
120 for j=0:99
121     for i=1:100
122         K(i,j+1)=ldos_sort_2(k,3);
123         M(i,j+1)=ldos_sort_2(k,3)/mw(1,3);
124         k=k+1;
125     end
126     k=1;
127     k=k+(j+1)*100;
128 end
129 figure(3);
130 s=mesh(X,Y1,K);
131 s.FaceColor = 'flat';
132 s.EdgeColor="none";
133 colormap(gray(10000))
134 axis([0.0 225.0 0.1 0.5 0.0 4])
135 view(0, 90)
136 caxis([2.8 4])
137 colorbar
138 xlabel("x in Angström")
139 ylabel("Energie in eV")
140 zlabel("LDOS in a.u.")

```

Programm zur Abbildung der Entwicklungskoeffizienten:

```

1  cgk=importdata('TestOutput.dat');
2  cgk2=importdata('TestOutput2.dat');
3  cgk_sort=sortrows(cgk,[3 4]);
4  cgk2_sort=sortrows(cgk2,[3 4]);
5  cgk_rows= size(cgk,1);
6  cgk2_rows= size(cgk2,1);7 j=2;
8  %bestimme Zeile, ab der sich in cgk_sort die Energie wieder wie-
   derholt
9  for i = 1:cgk_rows
10     if cgk_sort(i,4)>cgk_sort(i+1,4)
11         n=i;
12         break;
13     end
14 end
15 index(1,1)=1;
16 for i = 2:cgk_rows-2
17     if cgk_sort(i,4)>cgk_sort(i+1,4)
18         index(j,1)=i;
19         index(j,2)=i/n;
20         j=j+1;
21     end
22 end
23 j=2;
24 for i = 1:cgk2_rows
25     if cgk2_sort(i,4)>cgk2_sort(i+1,4)
26         k=i;
27         break;
28     end
29 end
30 index2(1,1)=1;
31 for i = 2:cgk2_rows-2
32     if cgk2_sort(i,4)>cgk2_sort(i+1,4)
33         index2(j,1)=i;
34         index2(j,2)=i/n;
35         j=j+1;
36     end
37 end
38
39 figure(1);
40 plot(cgk_sort(1:n,4),cgk_sort(1:n,7),'o-','Color',
   '#F24040','MarkerEdgeColor','#F24040','Markerfacecolor',
   '#F24040','Markersize',5,'Linewidth',2)
41 hold on
42 plot(cgk_sort(1:n,4),cgk_sort(1:n,8),'o-','Color','#0084FF','Mark-
   erEdgeColor','#0084FF','Markerfacecolor','#0084FF','Mark-
   ersize',5,'Linewidth',2)
43 plot(cgk_sort(1:n,4),cgk_sort(1:n,9),'o-','Color','#1CC48F','Mark-
   erEdgeColor','#1CC48F','Markerfacecolor','#1CC48F','Mark-
   ersize',5,'Linewidth',2)
44 plot(cgk_sort(1:n,4),cgk_sort(1:n,6),'o-','Color','#FF7700','Mark-
   erEdgeColor','#FF7700','Markerfacecolor','#FF7700','Mark-
   ersize',5,'Linewidth',2)
45 axis([0.12 0.5 -0.8 1.1])

```

Programm zur Darstellung des Kohärenzfaktors:

```
1  p=22.5;
2  l_coh=100;
3
4  kx=linspace(0,0.1,200);
5  ky=linspace(0,0.1,200);
6  [KX,KY]=meshgrid(kx,ky);
7
8  PCOH=exp(-sqrt(1 + KY./KX.*KY./KX)*p/l_coh);
9
10 figure(1)
11 surf(KX,KY,PCOH,'EdgeColor','none');
12 colormap(gray(100000));
13 colorbar;
14 axis([0 0.09 0 0.09]);
15 view(0, 90);
16 axis square;
```

Literaturverzeichnis

- [1] F. Bloch, Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. *Zeitschrift für Physik*. **52**, 555–600 (1929).
- [2] Y. Pan, S. Benedetti, N. Nilius, H.-J. Freund, Change of the surface electronic structure of Au(111) by a monolayer MgO(001) film. *Physical Review B*. **84**, 075456 (2011).
- [3] D. Malterre, B. Kierren, Y. Fagot-Revurat, S. Pons, A. Tejada, C. Didiot, H. Cercellier, A. Bendounan, ARPES and STS investigation of Shockley states in thin metallic films and periodic nanostructures. *New Journal of Physics*. **9**, 391–391 (2007).
- [4] J. Repp, G. Meyer, K.-H. Rieder, Snell's Law for Surface Electrons: Refraction of an Electron Gas Imaged in Real Space. *Physical Review Letters*. **92** (2004).
- [5] T. L. Cocker, D. Peller, P. Yu, J. Repp, R. Huber, Tracking the ultrafast motion of a single molecule by femtosecond orbital imaging. *Nature*. **539**, 263–267 (2016).
- [6] E. Ekici, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, Fakultät Physik (2019).
- [7] K. Kolpatzeck, Masterarbeit, Universität Duisburg-Essen, Fakultät Physik (2017).
- [8] J. Bardeen, Tunnelling from a Many-Particle Point of View. *Physical Review Letters*. **6**, 57–59 (1961).
- [9] J. Tersoff, D. R. Hamann, Theory of the scanning tunneling microscope. *Physical Review B*. **31**, 805–813 (1985).
- [10] J. Tersoff, D. R. Hamann, Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope. *Physical Review Letters*. **50**, 1998–2001 (1983).
- [11] C. F. Quate, Vacuum Tunneling: A New Technique for Microscopy. *Physics Today*. **39**, 26–33 (1986).
- [12] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, (111) facets as the origin of reconstructed Au(110) surfaces. *Surface Science Letters*. **131**, L379–L384 (1983).
- [13] C. J. Chen, Origin of atomic resolution on metal surfaces in scanning tunneling microscopy. *Physical Review Letters*. **65**, 448–451 (1990).

- [14] J. Li, W.-D. Schneider, R. Berndt, Local density of states from spectroscopic scanning-tunneling-microscope images: Ag(111). *Physical Review B*. **56**, 7656–7659 (1997).
- [15] W. Krenner, D. Kühne, F. Klappenberger, J. V. Barth, Assessment of Scanning Tunneling Spectroscopy Modes Inspecting Electron Confinement in Surface-Confined Supramolecular Networks. *Scientific Reports*. **3** (2013).
- [16] F. Schwabl, in *Quantenmechanik* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998), pp. 67, 208–211.
- [17] R. Gross, A. Marx, in *Festkörperphysik*, D. Gruyter, Ed. (De Gruyter Studium, ed. 2, 2014), pp. 315–368.
- [18] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley & Sons, 2005).
- [19] K. Kopitzki, P. Herzog, *Einführung in die Festkörperphysik* (Vieweg+Teubner, ed. 6, 2007).
- [20] S. G. Davison, M. Steslicka, *Basic Theory of Surface States* (Oxford University Press Inc., New York, 1992).
- [21] I. Tamm, Über eine mögliche Art der Elektronenbindung an Kristalloberflächen. *Zeitschrift für Physik*. **76**, 849–850 (1932).
- [22] A. W. Maue, Die Oberflächenwellen in der Elektronentheorie der Metalle. *Zeitschrift für Physik*. **94**, 717 (1935).
- [23] R. D. L. Kronig, W. G. Penney, Quantum mechanics of electrons in crystal lattices. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*. **130**, 499–513 (1931).
- [24] E. T. Goodwin, Electronic states at the surfaces of crystals. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. **35**, 221–231 (1939).
- [25] W. Shockley, On the Surface States Associated with a Periodic Potential. *Physical Review*. **56**, 317–323 (1939).
- [26] M. Schlosshauer, *Decoherence and the Quantum-To-Classical Transition* (Springer Berlin Heidelberg, 2007).
- [27] P. Schattschneider, S. Löffler, Entanglement and decoherence in electron microscopy. **190**, 39–44 (2018).

- [28] L. Bürgi, H. Brune, O. Jeandupeux, K. Kern, Quantum coherence and lifetimes of surface-state electrons. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. **109**, 33–49 (2000).
- [29] L. Bürgi, O. Jeandupeux, H. Brune, K. Kern, Probing Hot-Electron Dynamics at Surfaces with a Cold Scanning Tunneling Microscope. **82**, 4516–4519 (1999).
- [30] L. Bürgi, O. Jeandupeux, A. Hirstein, H. Brune, K. Kern, Confinement of Surface State Electrons in Fabry-Pérot Resonators. *Physical Review Letters*. **81**, 5370–5373 (1998).
- [31] M. F. Crommie, C. P. Lutz, D. M. Eigler, Imaging standing waves in a two-dimensional electron gas. *Nature*. **363**, 524–527 (1993).
- [32] Wolfram-Mathematica, Webseite abgerufen am 08.02.2022, (available at <https://www.wolfram.com/mathematica/>).
- [33] S. H. Pan, E. W. Hudson, J. C. Davis, ³He refrigerator based very low temperature scanning tunneling microscope. *Review of Scientific Instruments*. **70**, 1459–1463 (1999).
- [34] C. Wittneven, R. Dombrowski, S. H. Pan, R. Wiesendanger, A low-temperature ultrahigh-vacuum scanning tunneling microscope with rotatable magnetic field. *Review of Scientific Instruments*. **68**, 3806–3810 (1997).
- [35] G. Tahmasebipour, Y. Hojjat, V. Ahmadi, A. Abdullah, Optimization of STM/FIM nanotip aspect ratio based on the Taguchi method. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. **44**, 80–90 (2008).
- [36] J. P. Ibe, P. P. Bey, S. L. Brandow, R. A. Brizzolara, N. A. Burnham, D. P. DiLella, K. P. Lee, C. R. K. Marrian, R. J. Colton, On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. **8**, 3570–3575 (1990).
- [37] B.-F. Ju, Y.-L. Chen, Y. Ge, The art of electrochemical etching for preparing tungsten probes with controllable tip profile and characteristic parameters. *Review of Scientific Instruments*. **82**, 013707 (2011).
- [38] M. Lange, Dissertation, Universität Duisburg-Essen (2014).
- [39] P. Zahl, M. Bierkandt, S. Schröder, A. Klust, The flexible and modern open source scanning probe microscopy software package GXSM. *Review of Scientific Instruments*. **74**, 1222–1227 (2003).

- [40] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, A. M. Baro, WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of Scientific Instruments*. **78**, 013705 (2007).
- [41] ImageJ, Webseite abgerufen am 29.09.2021, (available at <https://imagej.nih.gov/ij/>).
- [42] OriginLab, Webseite abgerufen am 29.09.2021, (available at <https://www.originlab.com/>).
- [43] CorelDRAWGraphicsSuite2019, Webseite abgerufen am 27.09.2021, (available at <https://www.coreldraw.com/de/>).
- [44] Fortran, Webseite abgerufen am 03.11.2021, (available at <http://www.fortran.de/>).
- [45] G. Octave, Webseite abgerufen am 03.11.2021, (available at <https://www.gnu.org/software/octave/index>).
- [46] Matlab, Webseite abgerufen am 03.11.2021, (available at <https://de.mathworks.com/products/matlab.html>).
- [47] W. Moritz, D. Wolf, Structure determination of the reconstructed Au(110) surface. *Surface Science*. **88**, L29–L34 (1979).
- [48] W. Moritz, D. Wolf, Multilayer distortion in the reconstructed (110) surface of Au. *Surface Science Letters*. **163**, L655–L665 (1985).
- [49] T. Gritsch, D. Coulman, R. J. Behm, G. Ertl, A scanning tunneling microscopy investigation of the structure of the Pt(110) and Au(110) surfaces. *Surface Science*. **257**, 297–306 (1991).
- [50] T.-S. Choy, J. Naset, S. Hershfield, C. Stanton, J. Chen, in *A Database of Fermi Surfaces in Virtual Reality Modeling Language* (2000), *APS Meeting Abstracts*, p. L36.042.
- [51] W. P. Davey, Precision Measurements of the Lattice Constants of Twelve Common Metals. *Phys. Rev.* **25**, 753–761 (1925).
- [52] W. Wicke, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster (1958).
- [53] M. E. Straumanis, L. S. Yu, Lattice parameters, densities, expansion coefficients and perfection of structure of Cu and of Cu–In α phase. *Acta Crystallographica Section A*. **25**, 676–682 (1969).

- [54] M. Garofalo, E. Tosatti, F. Ercolessi, Structure, energetics, and low-temperature behaviour of the Au(110) reconstructed surface. *Surface Science*. **188**, 321–326 (1987).
- [55] H. B. Michaelson, The work function of the elements and its periodicity. *Journal of Applied Physics*. **48**, 4729–4733 (1977).
- [56] J. Kliewer, Dimensionality Effects in the Lifetime of Surface States. *Science*. **288**, 1399–1402 (2000).
- [57] G. Hörmandinger, Imaging of the Cu(111) surface state in scanning tunneling microscopy. *Physical Review B*. **49**, 13897–13905 (1994).
- [58] W. T. Barrett, W. 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**, 366–369 (1954).
- [59] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*. **318**, 162–163 (1985).
- [60] H. W. Kroto, The stability of the fullerenes C_n, with n = 24, 28, 32, 36, 50, 60 and 70. *Nature*. **329**, 529–531 (1987).
- [61] T. Hashizume, K. Motai, X. D. Wang, H. Shinohara, Y. Saito, Y. Maruyama, K. Ohno, Y. Kawazoe, Y. Nishina, H. W. Pickering, Y. Kuk, T. Sakurai, Intramolecular structures of C₆₀ molecules adsorbed on the Cu(111)-(1x1) surface. *Physical Review Letters*. **71**, 2959–2962 (1993).
- [62] E. I. Altman, R. J. Colton, Determination of the orientation of C₆₀ adsorbed on Au(111) and Ag(111). *Physical Review B*. **48**, 18244–18249 (1993).
- [63] H. I. Li, K. Pussi, K. J. Hanna, L.-L. Wang, D. D. Johnson, H.-P. Cheng, H. Shin, S. Curtarolo, W. Moritz, J. A. Smerdon, R. McGrath, R. D. Diehl, Surface Geometry of C₆₀ on Ag(111). *Physical Review Letters*. **103**, 056101 (2009).
- [64] G. Schull, R. Berndt, Orientationally Ordered (7x7) Superstructure of C₆₀ on Au(111). *Physical Review Letters*. **99**, 226105 (2007).
- [65] J. Li, W.-D. Schneider, R. Berndt, S. Crampin, Electron Confinement to Nanoscale Ag Islands on Ag(111): A Quantitative Study. *Physical Review Letters*. **80**, 3332–3335 (1998).
- [66] M. Becker, S. Crampin, R. Berndt, Theoretical analysis of STM-derived lifetimes of excitations in the Shockley surface-state band of Ag(111). *Physical Review B*. **73**, 081402 (2006).

- [67] W.-D. Schneider, R. Berndt, Low-temperature scanning tunneling spectroscopy: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. **109**, 19–31 (2000).
- [68] L. Bürgi, L. Petersen, H. Brune, K. Kern, Noble metal surface states: deviations from parabolic dispersion. *Surface Science*. **447**, L157–L161 (2000).
- [69] R. Courths, H. Wern, S. Hüfner, The Tamm surface state on Cu(111) and Ag(111). *Solid State Communications*. **61**, 257–260 (1987).
- [70] J. Li, W.-D. Schneider, R. Berndt, O. R. Bryant, S. Crampin, Surface-State Lifetime Measured by Scanning Tunneling Spectroscopy. *Physical Review Letters*. **81**, 4464–4467 (1998).
- [71] K. Quertite, K. Lasri, H. Enriquez, A. J. Mayne, A. Bendounan, G. Dujardin, N. Trcera, W. Malone, A. E. Kenz, A. Benyoussef, A. Kara, H. Oughaddou, Atomic Structure of Submonolayer NaCl Grown on Ag(110) Surface. *The Journal of Physical Chemistry C*. **121**, 20272–20278 (2017).
- [72] S. Heidorn, B. Gerss, K. Morgenstern, Step Edge Induced Reconstructions of NaCl(100) Bilayers on Ag(111): A Route To Alter the Properties of Nanoscale Insulators. *ACS Applied Nano Materials*. **1**, 6818–6823 (2018).
- [73] S.-C. Heidorn, A. Sabellek, K. Morgenstern, Size Dependence of the Dispersion Relation for the Interface State between NaCl(100) and Ag(111). *Nano Letters*. **14**, 13–17 (2013).
- [74] S. Heidorn, C. Bertram, J. Koch, K. Boom, F. Matthaei, A. Safiei, J. Henzl, K. Morgenstern, Influence of Substrate Surface-Induced Defects on the Interface State between NaCl(100) and Ag(111). *The Journal of Physical Chemistry C*. **117**, 16095–16103 (2013).
- [75] F. Matthaei, S. Heidorn, K. Boom, C. Bertram, A. Safiei, J. Henzl, K. Morgenstern, Coulomb attraction during the carpet growth mode of NaCl. *Journal of Physics: Condensed Matter*. **24**, 354006 (2012).
- [76] W. Hebenstreit, M. Schmid, J. Redinger, R. Podloucky, P. Varga, Bulk Terminated NaCl(111) on Aluminum: A Polar Surface of an Ionic Crystal? *Physical Review Letters*. **85**, 5376–5379 (2000).
- [77] K. Lauwaet, K. Schouteden, E. Janssens, C. V. Haesendonck, P. Lievens, M. I. Trioni, L. Giordano, G. Pacchioni, Resolving all atoms of an alkali halide via nanomodulation of the thin NaCl film surface using the Au(111) reconstruction. *Physical Review B*. **85**, 245440 (2012).

- [78] K. Lauwaet, K. Schouteden, E. Janssens, C. V. Haesendonck, P. Lievens, Dependence of the NaCl/Au(111) interface state on the thickness of the NaCl layer. *Journal of Physics: Condensed Matter*. **24**, 475507 (2012).
- [79] I. Mauch, G. Kaindl, A. Bauer, Formation of NaCl stripes on Cu(100). *Surface Science*. **522**, 27–33 (2003).
- [80] Q. Guo, Z. Qin, C. Liu, K. Zang, Y. Yu, G. Cao, Bias dependence of apparent layer thickness and Moiré pattern on NaCl/Cu(001). *Surface Science*. **604**, 1820–1824 (2010).
- [81] M. Wagner, F. R. Negreiros, L. Sementa, G. Barcaro, S. Surnev, A. Fortunelli, F. P. Netzer, Nanostripe Pattern of NaCl Layers on Cu(110). *Physical Review Letters*. **110**, 216101 (2013).
- [82] J. Repp, G. Meyer, Scanning tunneling microscopy of adsorbates on insulating films. From the imaging of individual molecular orbitals to the manipulation of the charge state. *Applied Physics A*. **85**, 399–406 (2006).
- [83] J. Repp, Dissertation, Freie Universität Berlin (2002).
- [84] R. Bennewitz, V. Barwich, M. Bammerlin, C. Loppacher, M. Guggisberg, A. Baratoff, E. Meyer, H.-J. Güntherodt, Ultrathin films of NaCl on Cu(111): a LEED and dynamic force microscopy study. *Surface Science*. **438**, 289–296 (1999).
- [85] H.-J. R. Bammerlin M. Guggisberg M. Loppacher C. Baratoff A. Meyer E. Güntherodt Bennewitz, Aspects of dynamic force microscopy on NaCl/Cu(111): resolution, tip–sample interactions and cantilever oscillation characteristics. *Surf. Interface Anal.*, **27**, 462–466 (1999).
- [86] R. Bennewitz, A. S. Foster, L. N. Kantorovich, M. Bammerlin, C. Loppacher, S. Schär, M. Guggisberg, E. Meyer, A. L. Shluger, Atomically resolved edges and kinks of NaCl islands on Cu(111): Experiment and theory. *Physical Review B*. **62**, 2074–2084 (2000).
- [87] T. Kakudate, M. Nakaya, T. Nakayama, Local modification of NaCl thin films on Cu(111) under different bias voltages. *Thin Solid Films*. **520**, 2004–2008 (2012).
- [88] G. V. Nazin, S. W. Wu, W. Ho, Tunneling rates in electron transport through double-barrier molecular junctions in a scanning tunneling microscope. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. **102**, 8832–8837 (2005).

- [89] W. Hebenstreit, J. Redinger, Z. Horozova, M. Schmid, R. Podloucky, P. Varga, Atomic resolution by STM on ultra-thin films of alkali halides: experiment and local density calculations. *Surface Science*. **424**, L321–L328 (1999).
- [90] C. Schwennicke, J. Schimmelpfennig, H. Pfnür, Morphology of thin NaCl films grown epitaxially on Ge(100). *Surface Science*. **293**, 57–66 (1993).
- [91] H. Karacuban, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, Fakultät Physik (2010).
- [92] H. Hövel, B. Grimm, B. Reihl, Modification of the Shockley-type surface state on Ag(111) by an adsorbed xenon layer. *Surface Science*. **477**, 43–49 (2001).
- [93] C. H. Schwalb, S. Sachs, M. Marks, A. Schöll, F. Reinert, E. Umbach, U. Höfer, Electron Lifetime in a Shockley-Type Metal-Organic Interface State. **101**, 146801 (2008).
- [94] B. W. Heinrich, L. Limot, M. V. Rastei, C. Iacovita, J. P. Bucher, D. M. Djimbi, C. Massobrio, M. Boero, Dispersion and Localization of Electronic States at a Ferrocene/Cu(111) Interface. **107**, 216801 (2011).
- [95] K. Kolpatzeck, L. Brendel, R. Robles, N. Lorente, R. Möller, Paradoxical effects for a 1D periodic potential embedded in a 2D system. *In Vorb.*
- [96] A. Bendounan, F. Forster, J. Ziroff, F. Schmitt, F. Reinert, Influence of the reconstruction Ag/Cu(111) on the surface electronic structure: Quantitative analysis of the induced band gap. *Physical Review B*. **72**, 075407 (2005).
- [97] D. Malterre, B. Kierren, Y. Fagot-Revurat, C. Didiot, F. J. G. de Abajo, F. Schiller, J. Cerdón, J. E. Ortega, Symmetry breaking and gap opening in two-dimensional hexagonal lattices. *New Journal of Physics*. **13**, 013026 (2011).
- [98] B. Aufray, M. Göthelid, J.-M. Gay, C. Mottet, E. Landemark, G. Falkenberg, L. Lottermoser, L. Seehofer, R. L. Johnson, An Incommensurate Reconstruction Studied with Scanning Tunnelling Microscopy and Surface X-Ray Diffraction. *Microscopy Microanalysis Microstructures*. **8**, 167–174 (1997).
- [99] L. Eschmann, A. Sabitova, R. Temirov, F. S. Tautz, P. Krüger, M. Rohlfing, Coverage-dependent anisotropy of the NTCDA/Ag(111) interface state dispersion. *Physical Review B*. **100**, 125155 (2019).

- [100] A. Sabitova, R. Temirov, F. S. Tautz, Lateral scattering potential of the PTCDA/Ag(111) interface state. *Physical Review B*. **98**, 205429 (2018).
- [101] F. Schiller, J. Córdón, D. Vyalikh, A. Rubio, J. E. Ortega, Fermi Gap Stabilization of an Incommensurate Two-Dimensional Superstructure. *Physical Review Letters*. **94**, 016103 (2005).
- [102] C. Bombis, F. Ample, J. Mielke, M. Mannsberger, C. J. Villagómez, C. Roth, C. Joachim, L. Grill, Mechanical Behavior of Nanocrystalline NaCl Islands on Cu(111). *Physical Review Letters*. **104**, 185502 (2010).
- [103] L. Petersen, P. Laitenberger, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, Screening waves from steps and defects on Cu(111) and Au(111) imaged with STM: Contribution from bulk electrons. *Physical Review B*. **58**, 7361–7366 (1998).
- [104] K. Schouteden, P. Lievens, C. V. Haesendonck, Fourier-transform scanning tunneling microscopy investigation of the energy versus wave vector dispersion of electrons at the Au(111) surface. *Physical Review B*. **79**, 195409 (2009).
- [105] M. Becker, S. Crampin, R. Berndt, Lifetimes of electrons in the Shockley surface state band of Ag(111). *Applied Physics A*. **88**, 555–557 (2007).
- [106] O. Jeandupeux, L. Bürgi, A. Hirstein, H. Brune, K. Kern, Thermal damping of quantum interference patterns of surface-state electrons. **59**, 15926–15934 (1999).
- [107] L. Vitali, P. Wahl, M. A. Schneider, K. Kern, V. M. Silkin, E. V. Chulkov, P. M. Echenique, Inter- and intraband inelastic scattering of hot surface state electrons at the Ag(111) surface. *Surface Science*. **523**, L47–L52 (2003).
- [108] S. Crampin, M. H. Boon, J. E. Inglesfield, Influence of Bulk States on Laterally Confined Surface State Electrons. *Physical Review Letters*. **73**, 1015–1018 (1994).
- [109] K. Kolpatzeck, V. Begum-Hudde, M. Gruner, R. Pentcheva, R. Möller, Study of Epitaxial Growth of NaCl on Au(110). *In Vorb.*
- [110] A. Patra, J. E. Bates, J. Sun, J. P. Perdew, Properties of real metallic surfaces: Effects of density functional semilocality and van der Waals nonlocality. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. **114**, E9188–E9196 (2017).
- [111] N. E. Singh-Miller, N. Marzari, Surface energies, work functions, and surface relaxations of low-index metallic surfaces from first principles. *Physical Review B*. **80**, 235407 (2009).

- [112] F. E. Olsson, M. Persson, A density functional study of adsorption of sodium-chloride overlayers on a stepped and a flat copper surface. *Surface Science*. **540**, 172–184 (2003).
- [113] F. E. Olsson, M. Persson, J. Repp, G. Meyer, Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of NaCl overlayers on the stepped Cu(311) surface: Experimental and theoretical study. *Physical Review B*. **71**, 075419 (2005).
- [114] G. V. Hansson, S. A. Flodström, Photoemission study of the bulk and surface electronic structure of single crystals of gold. *Physical Review B*. **18**, 1572–1585 (1978).
- [115] G. N. Derry, M. E. Kern, E. H. Worth, Recommended values of clean metal surface work functions. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. **33**, 060801 (2015).
- [116] M. E. Cañas-Ventura, W. Xiao, P. Ruffieux, R. Rieger, K. Müllen, H. Brune, R. Fasel, Stabilization of bimolecular islands on ultrathin NaCl films by a vicinal substrate. *Surface Science*. **603**, 2294–2299 (2009).
- [117] G. Grüner, The dynamics of charge-density waves. *Reviews of Modern Physics*. **60**, 1129–1181 (1988).

Danksagung

Abschließend möchte ich mich gerne herzlich bei all denen bedanken, die mich auf meinem Weg hierhin begleitet und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Zunächst gilt mein Dank Herrn Professor Dr. Rolf Möller, der mir die Möglichkeit gegeben hat, in seiner Arbeitsgruppe zu promovieren. Die den im Rahmen dieser Arbeit konstruierten Rastertunnelmikroskop zugrundeliegenden Zeichnungen stammen maßgeblich aus seiner Feder und profitieren dementsprechend von seiner großen Erfahrung in diesem Bereich. Auch bei der Auswertung und Interpretation meiner Messdaten konnte ich von dieser Erfahrung profitieren.

Ein großer Dank gilt darüber hinaus Prof. Dr. Nicolas Lorente Palacios, der durch seine numerischen Berechnungen für das Probensystem NaCl auf Ag(111) die in dieser Arbeit vorgestellten Messergebnisse komplementierte und dadurch viel Licht ins Dunkel bringen konnte. Dieser Dank gilt auch Dr. Vijaya Begum-Hudde, Dr. Markus Gruner und Prof. Dr. Rossitza Pentcheva, die durch DFT-Berechnungen die Interpretation der gemessenen Oberflächengeometrie von NaCl auf Au(110) maßgeblich unterstützten.

Auch die Zeit, die ich in Donostia–San Sebastián am Institut CIC nanoGUNE in der „Nanoimaging group“ von Nacho Pascual verbringen durfte, werde ich immer in guter Erinnerung behalten. Nach meiner Rückkehr konnte ich die vielen neuen Erfahrungen, die ich durch den persönlichen und fachlichen Austausch mit den dortigen Wissenschaftlern gesammelt habe, auch im „heimischen“ Labor nutzen.

Beim Aufbau des Mikroskops wie auch bei allen weiteren größeren und kleineren Nöten im Labor standen mir darüber hinaus Doris Tarasevitch und Tobias Roos jederzeit tatkräftig zur Seite. Auch abseits von technischen Problemen hatten sie immer ein offenes Ohr und waren dadurch eine große Unterstützung auch in Zeiten in denen die Zweifel mal die Oberhand gewinnen wollten.

Eine Arbeitsgruppe Möller ohne Detlef Utzat ist für etliche Doktoranden-Generationen wohl undenkbar. Er hat schon zahlreichen STM durch sein Wissen in Messtechnik Leben eingehaucht und gab mir auch in stressigen Phasen das Gefühl, dass auftretende Probleme schon lösbar sein werden; und wenn das manchmal auch hieß: „Das müssen wir jetzt wohl wegbrutscheln, einen passenden Stecker werden wir schon zusammengelötet bekommen.“

In organisatorischen Fragen bezüglich Verträgen, Anträgen und Bestellungen konnte ich mich immer an Ingo Thiele wenden.

Professor Dr. Hermann Nienhaus und Juniorprofessor Dr. Manuel Gruber waren zwar nicht direkt involviert in die Fragestellungen meiner Arbeit, unterstützten mich aber durch ihre fachliche Expertise beispielsweise bei der Vorbereitung auf Konferenzvorträge. Im Rahmen diverser Lehrveranstaltungen durfte ich darüber hinaus unter ihnen oder mit ihnen Übungsleiterin sein. Bei Rückfragen bezüglich der Lösung von Übungsaufgaben konnte ich mich dabei immer auf eine gewissenhafte und fundierte Antwort verlassen. Nicht zuletzt erinnere ich mich gerne an die verzwickte Diskussion zurück, wie genau nun die Energien für das Maxwell-Rad aufzustellen sind und weshalb an mancher Stelle der Satz von Steiner doch nicht die Lösung ist.

Ein großer Dank gilt auch Tobias Prost und Andre Mölleken, die mir immer wieder mit Rat und Tat zur Seite standen, sei es bei Problemen mit Origin oder neuen Kniffen im Umgang mit CorelDraw. Mit ihnen wie auch mit Hüseyin Azazoglu und Dr. Paul Graf kam auch der Spaß auf der Arbeit nie zu kurz. Bei diesem Punkt darf ich auch Mirco Kaponig nicht vergessen, mit dem ich während der Zeiten seiner Abschlussarbeiten viele interessante und unterhaltsame Gespräche führen konnte und von dessen Backkünsten ich sehr profitiert habe. Für einen Karriereprung in mein Labor hat es jedoch leider nie gereicht.

Neben der nie ausbleibenden Versorgung mit Kuchen, Keksen und sonstigem Gebäck konnte ich mich immer auf die große Hilfsbereitschaft aller Mitarbeiter der AG Möller und AG Nienhaus verlassen. Um nicht Gefahr zu laufen, jemanden zu vergessen, möchte ich an dieser Stelle allen Mitarbeitern, Doktoranden, Masteranden und Bacheloranden, die mich auf meinem Weg begleitet haben, danken.

Zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken, die eine große moralische Stütze für mich sind. Eine Promotion bringt naturgemäß Höhen und Tiefen mit sich, bei meinen Eltern konnte ich mir aber immer sicher sein ein offenes Ohr und Unterstützung in allen Belangen zu finden. Und spätestens beim nächsten nervenaufreibenden Volleyballspiel waren für diese Zeit alle Probleme im Labor vollends aus dem Kopf gepritscht. An dieser Stelle gilt mein größter Dank natürlich dem besten Co-Trainer der Welt, der ohne Zweifel noch so viel mehr für mich ist.

Danke!

DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken

ub | universitäts
bibliothek

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

DOI: 10.17185/duepublico/77098

URN: urn:nbn:de:hbz:465-20230421-141009-2

Alle Rechte vorbehalten.