

**Tunnelspektroskopie und Photoemission bei tiefen
Temperaturen an Edelgas-Modellsystemen und
Nanostrukturen**

Dissertation

**zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
des Fachbereichs Physik der Universität Dortmund**

vorgelegt von

Burkhard Grimm

aus Bonn

Januar 2000

1	Einleitung	1
2	Methodisches	3
2.1	Rastertunnelmikroskopie	3
2.2	Rastertunnelspektroskopie	7
2.3	Ultraviolette Photoelektronenspektroskopie	12
3	Apparatives	16
3.1	Das Tieftemperatur-Oberflächenanalysesystem	16
3.2	Instrumentierung für die Rastertunnelspektroskopie	22
4	Xenon auf Graphit	25
4.1	Substrat und Probenpräparation	26
4.2	Abbildbarkeit von Edelgasen mit dem Rastertunnelmikroskop	29
4.3	Ergebnisse früherer Studien	31
4.4	Nachweis verkippter Domänenwände	33
4.5	Lokale Eigenschaften der Domänenwände	38
4.5.1	Adsorbatinduzierte Verzerrungen	38
4.5.2	Einfluss von Stufenkanten	41
4.5.3	Nanostrukturierung in der Xenon-Schicht	43
4.6	Dynamik von Domänenwänden bei $T = 5 \text{ K}$	44
4.7	Spannungsabhängiger Kontrast im Konstantstrom-Modus	47
5	Rastertunnelspektroskopie an Oberflächenzuständen	51
5.1	Oberflächenzustände von Metallen	51
5.2	Das Testsystem Ag(111)	56
5.2.1	Streuung von Oberflächenzuständen an Stufenkanten	57
5.2.2	Bestimmung der Dispersionsrelation aus dI / dV -Karten	59
5.2.3	dI / dV -Kennlinien des Oberflächenzustandes	63
5.3	Xenon auf Ag(111)	66
5.3.1	Präparation und Oberflächentopografie	66
5.3.2	Photoemissionsmessungen	68
5.3.3	Nachweis der Verschiebung des Oberflächenzustandes	69
5.3.4	dI / dV -Karten und die effektive Masse	72
5.4	Xenon auf Au(111)	75
5.4.1	Präparation und Oberflächentopografie	75
5.4.2	Photoemissionsmessungen	78
5.4.3	Eindimensionaler Einschluss des Oberflächenzustandes	81

6 Silbercluster auf Graphit	87
6.1 Cluster auf Oberflächen	87
6.2 Herstellungsmethode	89
6.3 Rastertunnelspektroskopie an Silberclustern	94
6.3.1 Größenabhängige Einflüsse in den dI / dV -Kennlinien	95
6.3.2 Lokale elektronische Struktur einzelner Cluster	99
7 Zusammenfassung	102
8 Literaturverzeichnis	104

1 Einleitung

Oberflächen sind omnipräsent. Betrachtet man einen idealen in alle drei Dimensionen des Raumes unendlich ausgedehnten Kristall, so bedeutet die Terminierung eines solchen Kristalls an einer Oberfläche eine Unterbrechung der periodischen Eigenschaften des Festkörpers und führt damit zu veränderten physikalischen Phänomenen im oberflächennahen Bereich. Die um eine Dimension reduzierte Periodizität und die Grenzfläche zum Vakuum sind Ursache für neue elektronische Zustände an der Oberfläche und können durch die geänderten Bindungsverhältnisse der Atome eine Umordnung der obersten Atomlagen bewirken.

Eine Adsorbatschicht mit einer Dicke von einer Atomlage auf einer Oberfläche bildet einen Prototypen für ein zweidimensionales System. Die Abhängigkeit der Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung sowie der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung untereinander kann dabei zu periodischen Überstrukturen in der Adsorbatschicht führen und auf diese Weise eine zweidimensionale Nanostrukturierung des Systems verursachen.

Neben den geometrischen Eigenschaften ist der Einfluss der Adsorbatschicht auf die elektronische Struktur der Oberfläche von fundamentalem Interesse und lässt Aussagen über die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat zu. Zusätzlich zeigt die Adsorbatschicht selbst Quantengrößeneffekte aufgrund der reduzierten Dimensionalität, d.h. der räumlichen Einschränkung senkrecht zur Oberfläche. Besonders deutlich werden solche Effekte für nulldimensionale Nanostrukturen, deren Ausdehnung in alle drei Raumrichtungen beschränkt ist. Diese als Cluster bezeichneten Strukturen bestehen aus einer nur geringen Anzahl von Atomen. Sie bilden daher den Übergang zwischen Atom und Festkörper und weichen in ihren Eigenschaften mitunter erheblich von diesen beiden Grenzfällen ab.

Das kommerzielle Interesse zur Untersuchung solcher Systeme liegt in der Relevanz von Oberflächen für z.B. katalytische Anwendungen oder Beschichtungsverfahren. Nanostrukturen und nanostrukturierte Systeme werden in Zukunft vor allem in Hinblick auf die weiter fortschreitende Verkleinerung elektronischer Bauelemente und für neue Materialien an Bedeutung gewinnen.

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zur Aufklärung solcher Fragestellungen aus dem Bereich Oberflächen und Nanostrukturen leisten. Als sinnstiftender Kontext dienen dabei die verwendeten Messmethoden der Rastertunnelmikroskopie und Rastertunnelspektroskopie zur Aufklärung der lokalen geometrischen und elektronischen Eigenschaften von Oberflächen. Die räumliche Auflösung dieser Rastersondenmethoden öffnet den Weg zu vielfältigen neuen Resultaten auf atomarer Skala. Die Kombination mit Photoemission, die räumlich mittelnd ebenfalls elektronische Eigen-

schaften misst, liefert zusätzliche Informationen über die Probensysteme und eignet sich daher gut zur Ergänzung der anderen Messmethoden.

Die weiteren Kapitel gliedern sich wie folgt. Zunächst wird eine Einführung in die verwendeten Messmethoden (Kap. 2) und die Versuchsanordnung (Kap. 3) gegeben. Kapitel 4 behandelt das System Xe auf Graphit als Beispiel für die geometrischen und elektronischen Eigenschaften einer Adsorbatschicht. In Kap. 5 werden Oberflächenzustände der Edelmetalle Ag und Au sowie ihre Beeinflussung durch eine Xe-Adsorbatschicht diskutiert. Kapitel 6 gibt ein Beispiel für die Untersuchung von Nanostrukturen anhand von Ag-Teilchen auf Graphit.

2 Methodisches

Im folgenden Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten Messmethoden beschrieben. Generell können Methoden zur Oberflächenanalyse nach unterschiedlichen Aspekten eingeteilt werden. Eine Möglichkeit hierzu bietet die Größe des untersuchten Bereichs, was eine Unterscheidung nach lokalen und über einen größeren Ausschnitt der Oberfläche mittelnden Methoden erlaubt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden schwerpunktmäßig die lokalen Methoden Rastertunnelmikroskopie und Rastertunnelspektroskopie eingesetzt. Man spricht von Rastertunnelmikroskopie (engl.: Scanning Tunneling Microscopy (STM)) wenn man vor allem an der Aufklärung geometrischer Fragestellungen, d.h. der Anordnung der Atome auf einer Oberfläche interessiert ist. Mit Rastertunnelspektroskopie (engl.: Scanning Tunneling Spectroscopy (STS)) hingegen erhält man Aufschluss über die elektronische Struktur an der Oberfläche, d.h. die energieabhängige Zustandsdichte der Elektronen und z.B. den Einfluss von Adsorbaten hierauf.

Beide Methoden werden mit dem gleichen Gerät, dem Rastertunnelmikroskop (engl.: Scanning Tunneling Microscope (STM)), durchgeführt. Das erste Gerät, das auf diesem Prinzip beruht, wurde 1982 von Binnig und Rohrer vorgestellt [1,2]. Seitdem hat sich die Rastertunnelmikroskopie zu einem bedeutenden Werkzeug der modernen Oberflächenanalyse mit einer Auflösung auf atomarer Skala entwickelt.

Die sukzessive Beschreibung von Rastertunnelmikroskopie und Rastertunnelspektroskopie in getrennten Unterkapiteln soll die Bedeutung von STS als separate Untersuchungsmethode hervorheben und die mehrheitlich geometrische Information der STM-Messungen von der Information über die elektronische Struktur der Oberfläche der STS-Messungen absetzen. Aufgrund der ausgezeichneten Kombinationsmöglichkeit zwischen diesen lokalen Methoden und der über einen größeren Probenbereich mittelnden Ultravioletten PhotoelektronenSpektroskopie (UPS) zur Untersuchung von Oberflächen wird in dieser Arbeit verschiedentlich auf UPS-Messungen zurückgegriffen, die daher ebenfalls erläutert werden.

2.1 Rastertunnelmikroskopie

Die Rastertunnelmikroskopie ist eine Realraummethode zur Untersuchung geometrischer Strukturen an leitenden und halbleitenden Oberflächen. Im Gegensatz zu Beugungsmethoden, die sich aufgrund ihres mittelnden Charakters vorwiegend zur Untersuchung periodischer geometrischer Strukturen eignen, liegt die Stärke des Rastertunnelmikroskops in der Aufklärung lokaler Oberflächenstrukturen.

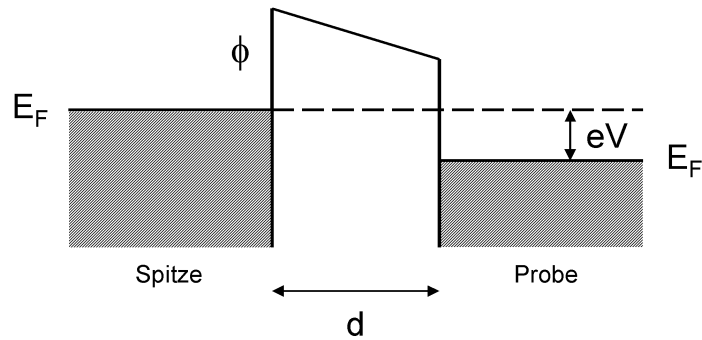


Abb. 1: Bändermodell einer eindimensionalen Potenzialbarriere unter der Annahme gleicher Austrittsarbeit ϕ für Spitze und Probe.

Das Prinzip der Rastertunnelmikroskopie besteht im zeilenweisen Abfahren eines Oberflächenbereichs mittels einer Metallspitze unter Ausnutzung des quantenmechanischen Tunneleffekts. In Abb. 1 ist ein eindimensionaler Vakuum-Tunnelkontakt zwischen Spitze und Probe im Bändermodell dargestellt. Nach den Gesetzen der klassischen Physik verbietet die mit der Austrittsarbeit ϕ verbundene Energiebarriere einen Übergang der Elektronen zwischen Spitze und Probe. Quantenmechanisch betrachtet können Elektronen den Vakuumbereich zwischen Spitze und Probe überwinden. Wird eine Spannung V zwischen Spitze und Probe angelegt, so fließt ein Strom I , der als Tunnelstrom bezeichnet wird. Für diesen ergibt sich für kleine Spannungen V und unter Annahme exponentiell ins Vakuum abklingender Wellenfunktionen aus der quantenmechanischen Stromdichte die folgende Beziehung:

$$I \propto \exp(-2qd). \quad (1)$$

Hierbei ist d der Abstand zwischen Spitze und Probe und $q = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(\phi - E)}$ der Imaginärteil des Wellenvektors im Vakuumbereich mit m der Elektronenmasse und E der Elektronenenergie. Die Spitze wirkt daher als oberflächenempfindliche Sonde. Der beim Rastern an jedem Punkt fließende Tunnelstrom ist die Wechselwirkungsgröße.

Die in der vorliegenden Arbeit gezeigten STM-Bilder wurden im sogenannten Konstantstrom-Modus aufgenommen, bei dem die Spitze beim Rastern vertikal zur Oberfläche mittels einer Regelschleife stets so nachgefahren wird, dass der Tunnelstrom konstant ist. Dies ist schematisch in Abb. 2 gezeigt. Ein Auftragen der vertikalen Auslenkung der Spitze über den als Raster variierten Ort der Spitze, erzeugt auf diese Weise ein Abbild der Oberfläche. Da man üblicherweise ein zweidimensionales Bild der Oberfläche darstellen möchte, wird die vertikale Auslenkung der Spitze in Form eines Grauwerts dargestellt. Hierbei entsprechen hellere Graustufen größeren z -Werten in Abb. 2.

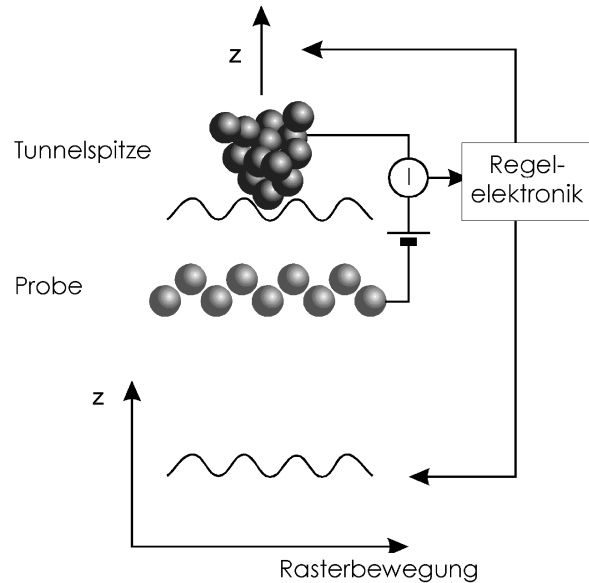


Abb. 2: Schematische Darstellung des Konstantstrom-Modus. Beim Rastern über die Oberfläche wird die Spitze über die Regelelektronik stets so nachgefahren, dass der Tunnelstrom I konstant ist. Ein Auftragen der z -Position der Spitze gegen die Rasterbewegung erzeugt ein Abbild der Probe.

Aus Gleichung (1) erhält man bereits eine Abschätzung für die Abhängigkeit zwischen Tunnelstrom und Abstand zwischen Spitze und Probe. Mit einem typischen Wert von $\phi - E = 4$ eV ergibt sich $q \approx 10$ nm⁻¹. Das bedeutet, dass eine Änderung von d um 0.1 nm eine Veränderung des Tunnelstromes um etwa eine Größenordnung bewirkt. Daher folgt die Spitze äußerst genau der Probenkontur und das STM-Bild entspricht im Konstantstrom-Modus auf mesoskopischer Skala, z.B. der Anordnung von Stufen, der geometrischen Struktur der Oberfläche. In atomaren Dimensionen spielen zusätzlich elektronische Effekte eine Rolle, die bei der Interpretation der STM-Aufnahmen berücksichtigt werden müssen.

Die erste umfassende Theorie des STM für den dreidimensionalen Fall lieferten Tersoff und Hamann [3,4], die hier aus Gründen ihrer Relevanz für die Interpretation von STM-Bildern kurz skizziert wird.

Sie erhalten für den Tunnelstrom I in erster Ordnung Störungstheorie folgenden Ausdruck:

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

Dabei ist $f(E)$ die Fermi-Dirac-Verteilung, V die angelegte Spannung, $M_{\mu,\nu}$ das Tunnelmatrixelement zwischen den Zuständen ψ_μ der Spitze und ψ_ν der Probe sowie $\delta(E)$ die Dirac'sche Delta-Funktion. Aufgrund der Fermi-Dirac-Verteilung können

nur Tunnelprozesse von besetzten nach unbesetzten Zuständen erfolgen. Die enthaltene Delta-Funktion zeigt, dass nur elastische Tunnelprozesse berücksichtigt werden.

Die Fermi-Dirac-Verteilung wird im Limes $T = 0$ K zu einer Stufenfunktion, so dass sich im Grenzfall tiefer Temperaturen und kleiner Tunnelspannungen Gleichung (2) vereinfachen lässt:

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} e^2 V \sum_{\mu,\nu} |M_{\mu,\nu}|^2 \delta(E_\nu - E_F) \delta(E_\mu - E_F), \quad (3)$$

wobei E_F die Fermi-Energie bezeichnet. Für die Berechnung des Tunnelstromes müssen zunächst die Matrixelemente bestimmt werden. Dies erfolgt mittels des Transfer-Hamiltonian-Formalismus von Bardeen [5], welcher einen allgemeinen Ausdruck für die Übergangsmatrixelemente beim Tunneln eines Elektrons durch eine Potenzialbarriere angibt:

$$M_{\mu,\nu} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int d\vec{S} (\psi_\mu^* \vec{\nabla} \psi_\nu - \psi_\nu \vec{\nabla} \psi_\mu^*). \quad (4)$$

ψ_μ und ψ_ν beschreiben hierbei die Elektronen-Wellenfunktionen zu beiden Seiten der Potenzialbarriere. Der geklammerte Ausdruck entspricht dem Stromoperator. Das Integral wird über eine Fläche ausgewertet, die vollständig im Bereich der Vakuumbarriere liegt.

Zur Berechnung der Tunnelmatrixelemente behandeln Tersoff und Hamann die Wellenfunktionen der Probe exakt. Da man die genaue Form der Spitze im Allgemeinen nicht kennt, wird diese lokal als sphärischer Potenzialwall mit Radius R genähert und somit bei der Berechnung der Tunnelmatrixelemente die Wellenfunktion der Spitze als s Welle approximiert. Die Spitzengeometrie ist in Abb. 3 illustriert. Der Mittelpunkt der Spitze hat den Ortsvektor \vec{r}_0 , der kleinste Abstand zwischen Spitze und Probe wird mit d bezeichnet.

Aus diesen Annahmen erhält man folgenden Ausdruck für den Tunnelstrom:

$$I = \frac{32\pi^3}{\hbar} e^2 V \phi^2 \frac{R^2}{q^4} \exp(2qR) \frac{1}{\Omega_S} \sum_{\mu,\nu} |\psi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F) \delta(E_\mu - E_F). \quad (5)$$

Dabei bezeichnet Ω_S das Volumen der Spitze. Nun kann die Doppelsumme in (5) aufgelöst werden. Unter Verwendung der lokalen Zustandsdichte der Probe am Ort der Spitze $\rho_P^{lokal}(\vec{r}_0, E_F) = \sum_\nu |\psi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F)$ sowie der totalen Zustandsdichte der

Spitze $\rho_S(E_F) = \frac{1}{\Omega_S} \sum_\mu \delta(E_\mu - E_F)$ folgt schließlich für den Tunnelstrom:

$$I \propto V \rho_S(E_F) \rho_P^{lokal}(\vec{r}_0, E_F). \quad (6)$$

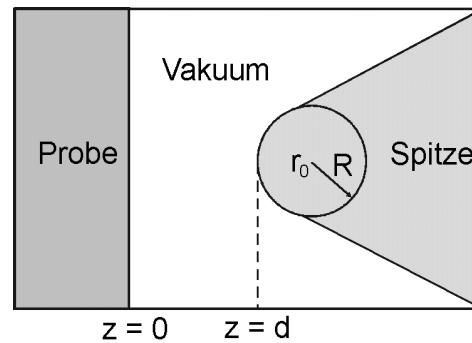


Abb. 3: Schema der Tunnelgeometrie in der Theorie von Tersoff und Hamann. Die Spitze wird durch einen sphärischen Potenzialwall mit Radius R approximiert. Nach [3,4].

Der Tunnelstrom ist demnach im Fall kleiner Spannungen V proportional zur lokalen Zustandsdichte der Probe $\rho_P^{lokal}(\vec{r}_0, E_F)$ am Ort der Spitze \vec{r}_0 bei der Fermi-Energie E_F . Im Konstantstrom-Modus ergibt sich somit die Abbildung einer Fläche konstanter Zustandsdichte an der Oberfläche. Dies bildet vielfach den Ausgangspunkt für die Interpretation von STM-Aufnahmen und zeigt die Gefahr der Fehldeutung von Messungen aufgrund der Überlagerung von geometrischen und elektronischen Effekten.

2.2 Rastertunnelspektroskopie

Neben der lokalen geometrischen Information über die Probenoberfläche kann mit dem STM auch gezielt die lokale elektronische Struktur der Oberfläche untersucht werden.

Ein Schema der STS-Methode ist in Abb. 4 dargestellt. Das vereinfachte Energie-diagramm einer Tunnelbarriere zwischen Spitze und Probe verdeutlicht, dass für positive Spannungen (Abb. 4 (a)) an der Probe Elektronen aus der Spitze in die unbesetzten Zustände der Probe übergehen können und somit die unbesetzten Zustände der Probe zum Tunnelstrom beitragen. Dabei haben die Zustände nahe E_F der Spitze aufgrund der Energieabhängigkeit von q in Gleichung (1) den größten Anteil. Bei negativer Probenspannung (Abb. 4 (b)) können entsprechend Elektronen aus den besetzten Zuständen der Probe in die Spitze übergehen und werden somit spektroskopisch zugänglich. Im Schema der Abb. 4 ist die Zustandsdichte der Spitze als konstant angenommen, aber bedingt durch die Äquivalenz von Spitze und Probe trägt auch die Dichte der Zustände in der Spitze zum Tunnelstrom bei. Die ersten experimentellen Arbeiten, die dies an unterschiedlichen Probensystemen demonstrierten, sind in den Referenzen [6-8] zu finden.

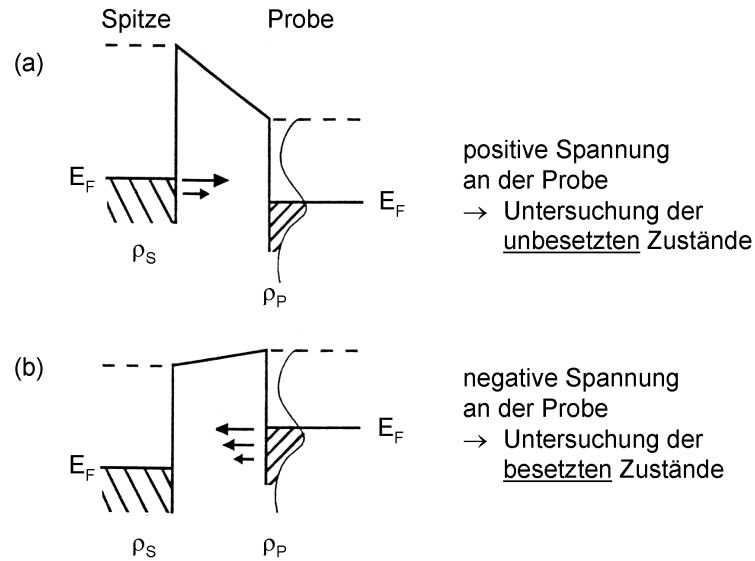


Abb. 4: Schematische Darstellung der am Tunnelprozess beteiligten Zustände von Probe und Spitze in Abhängigkeit der Polarität der angelegten Spannung.

Bereits diese qualitativen Aspekte zeigen das beträchtliche Potenzial von STS. Lediglich durch Ändern der Polarität der Tunnelspannung können sowohl die besetzten als auch die unbesetzten elektronischen Zustände einer Probe spektroskopiert werden.

Für eine quantitativere Diskussion sei hier an die oben erläuterte Theorie von Tersoff und Hamann angeknüpft. Im Fall größerer Tunnelspannungen, die bei STS im Bereich von einem bis mehreren Volt liegen, sind die Voraussetzungen für Gleichung (3) und (6) nicht mehr erfüllt. Ausgehend von Gleichung (2) lässt sich für den Tunnelstrom I schreiben [9,10]:

$$I \propto \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{\mu, \nu} [f(E_{\mu} - eV) - f(E_{\nu})] |M_{\mu, \nu}|^2 \delta(E_{\mu} - E_{\nu}) dE. \quad (7)$$

In einem häufig verwendeten Ansatz schreibt man den Tunnelstrom ortsunabhängig als Faltung der totalen Zustandsdichten von Spitze ρ_S und Probe ρ_P gewichtet mit einer Transmissionswahrscheinlichkeit $T(d, V, E)$ [9,10],

$$I(d, V) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \rho_S(E - eV) \rho_P(E) T(d, V, E) [f(E - eV) - f(E)] dE, \quad (8)$$

auch wenn dies im allgemeinen Fall für dreidimensionales Tunneln und größere Tunnelspannungen nicht möglich ist [9]. In Gleichung (8) bezeichnet d den Abstand zwischen Spitze und Probe.

Im Tieftemperatur-Limes, d.h. $k_B T \ll eV$, lassen sich die Fermi-Dirac-Verteilungen in Gleichung (8) durch Stufenfunktionen ersetzen und es ergibt sich für den Tunnelstrom:

$$I(d, V) \propto \int_0^{eV} \rho_S(E - eV) \rho_P(E) T(d, V, E) dE. \quad (9)$$

Die Zustandsdichte der Probe ist somit ein Faktor im Integranden des Tunnelstromes.

Für einen planaren Tunnelkontakt – dies entspricht einer trapezförmigen Barriere in einer Dimension – lässt sich $T(d, V, E)$ in der Wentzel-Kramers-Brillouin-Näherung [11] explizit angeben [10]:

$$T(d, V, E) \propto \exp\left\{-2d \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left[\bar{\phi} + \frac{eV}{2} - (E - E_{\parallel})\right]}\right\}. \quad (10)$$

$\bar{\phi}$ entspricht in diesem Zusammenhang dem arithmetischen Mittel der Austrittsarbeiten von Probe ϕ_P und Spitze ϕ_S . $E_{\parallel} = \hbar^2 k_{\parallel}^2 / 2m$ ist der Anteil der Elektronenenergie parallel zur Tunnelbarriere. Da nur der Wellenvektor senkrecht zur Tunnelbarriere \vec{k}_{\perp} für den eigentlichen Tunnelvorgang von Bedeutung ist, enthält Gleichung (10) $E_{\perp} = E - E_{\parallel}$. Somit hängt die Transmissionswahrscheinlichkeit stark von der Richtung von \vec{k} ab und Zustände mit großem \vec{k}_{\parallel} tragen wenig zum Tunnelstrom bei. Aus diesem Grund wird häufig ρ_P durch die Zustandsdichte der Probe bei $k_{\parallel} = 0$ ersetzt. Gleichzeitig vereinfacht sich Gleichung (10) zu:

$$T(d, V, E) \propto \exp\left\{-2d \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left[\bar{\phi} + \frac{eV}{2} - E\right]}\right\}. \quad (11)$$

Die exponentielle Abhängigkeit der Transmissionswahrscheinlichkeit von der Energie in Gleichung (11) ist für die Interpretation von STS-Messungen von Bedeutung.

Da man bei STS-Messungen an der Zustandsdichte der Probe ρ_P interessiert ist, wird im Weiteren die differentielle Leitfähigkeit dI/dV betrachtet. Für die Ableitung des Tunnelstromes in Gleichung (9) folgt:

$$\begin{aligned} \frac{dI(d, V)}{dV} &\propto [e\rho_S(E - eV)\rho_P(E)T(d, V, E)]_{E=eV} \\ &+ \int_0^{eV} \frac{d\rho_S(E - eV)}{dV} \rho_P(E)T(d, V, E) dE \quad . \\ &+ \int_0^{eV} \rho_S(E - eV)\rho_P(E) \frac{dT(d, V, E)}{dV} dE \end{aligned} \quad (12)$$

Vernachlässigt man die beiden Integralterme in Gleichung (12), so erhält man aus dem 1. Term in Gleichung (12) nach Evaluierung an der Stelle $E = eV$:

$$\frac{dI(d,V)}{dV} \propto \rho_s(0)\rho_p(eV)T(d,V,eV). \quad (13)$$

In dieser Näherung ist somit die differenzielle Leitfähigkeit proportional zur Zustandsdichte der Probe bei der der Tunnelspannung V_T entsprechenden Energie eV_T . Daher erlauben Messungen der differenziellen Leitfähigkeit unmittelbar Aussagen über die Zustandsdichte der Probe.

Der zweite Term in Gleichung (12) darf vernachlässigt werden, wenn die Zustandsdichte ρ_s der Spitze eine mit der Energie nur schwach variierende Funktion ist. Diese Annahme ist in vielen Fällen berechtigt, obwohl scharfe Strukturen in der Zustandsdichte der Spitze die STS-Messungen signifikant beeinflussen können. Vergleichende Messungen mit verschiedenen Spitzen oder anderen Spitzenzuständen eignen sich zur Identifikation solcher Artefakte.

Der dritte Term in (12) enthält die Ableitung der Transmissionswahrscheinlichkeit $T(d,V,E)$, deren explizite Energieabhängigkeit in Gleichung (11) angegeben ist. Da diese Abhängigkeit jedoch ein monotoneres Verhalten aufweist, gibt der Term der differenziellen Leitfähigkeit keine zusätzliche Struktur sondern lediglich einen langsam mit der Energie variierenden Untergrund. Analog liefert die Transmissionswahrscheinlichkeit in Gleichung (13) einen exponentiellen Untergrund in Abhängigkeit von der Energie.

In der Literatur finden sich unterschiedliche Ansätze, um aus einer gemessenen differenziellen Leitfähigkeit auf die Zustandsdichte der Probe zu schließen. Eine vielfach verwendete Größe ist die normierte differenzielle Leitfähigkeit $d \ln I / d \ln V = (dI/dV)/(I/V)$, die zunächst von Feenstra et al. [12] und Lang [13] eingeführt wurde. Der Vorteil dieser Normierung besteht darin, dass das exponentielle Verhalten aufgrund der Transmissionswahrscheinlichkeit in (13) für Spannungen im Bereich bis zu einigen Volt korrigiert wird. Andere numerische Ansätze, um aus der totalen oder differenziellen Leitfähigkeit die Zustandsdichte der Probe zu erhalten, finden sich in [10].

Im Allgemeinen lassen sich drei Spannungsbereiche unterscheiden [14]: Für kleine Spannungen beider Polaritäten ist die differenzielle Leitfähigkeit in guter Näherung der Zustandsdichte der Probe proportional. Im Bereich größerer positiver Spannungen enthält dI/dV ein signifikantes Untergrundsignal mit einem Beitrag aus den unbesetzten Zuständen der Probe. Der dominante Beitrag der unbesetzten Zustände der Probe im dI/dV -Signal für größere positive Spannungen gegenüber den besetzten Zuständen der Spitze hat seine Ursache in der exponentiellen Energieabhängigkeit der Transmissionswahrscheinlichkeit in Gleichung (11). Aufgrund des kleineren Energieabstandes der unbesetzten Zustände der Probe vom Vakuumniveau führt dies zu

erhöhten Tunnelwahrscheinlichkeiten gegenüber den besetzten Zuständen der Spitze [15]. Für größere negative Spannungen wird dI/dV entsprechend von den mit einem Untergrund versehenen unbesetzten Zuständen der Spitze dominiert. Daher sind die letzteren Bereiche nur eingeschränkt geeignet, um Aussagen über die Zustandsdichte der Probe zu treffen. Die Grenze zwischen diesen Spannungsbereichen kann unter der Annahme eines Untergrundsignals von maximal 20% zu etwa $|V| \approx 0.2$ V abgeschätzt werden [14]. Dies gilt für einen Abstand zwischen Spitze und Probe von 0.7 nm und verringert sich im Fall kleinerer Abstände aufgrund der kleineren Tunnelbarriere.

Mit dem STM können nun unterschiedliche Messmethoden für die differenzielle Leitfähigkeit realisiert werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Messmodi sind einerseits die Messung der differenziellen Leitfähigkeit in Form einer dI/dV -Kennlinie an einem bestimmten Punkt der Oberfläche und andererseits die Aufnahme sogenannter dI/dV -Karten.

Um eine dI/dV -Kennlinie an einem Punkt der Oberfläche zu erhalten, wird bei konstantem Abstand zwischen Spitze und Probe eine $I(V)$ -Kennlinie gemessen, aus der anschließend noch die differenzielle Leitfähigkeit bestimmt werden muss. In der Praxis wählt man während der Aufnahme eines Konstantstrom-Bildes eine Stelle aus, an der eine $I(V)$ -Kennlinie aufgenommen werden soll. Dort wird zunächst die Regelschleife abgeschaltet, damit die Messung der Kennlinie bei konstantem Abstand zwischen Spitze und Probe erfolgt, der über die Tunnelspannung und den Tunnelstrom im Konstantstrombetrieb vorgegeben ist und über die Wahl dieser Parameter variiert werden kann. Nun wird die Spannung im gewünschten Bereich durchgeföhren und gleichzeitig der Tunnelstrom gemessen. Um aus der $I(V)$ -Beziehung die differenzielle Leitfähigkeit zu erhalten, kann die Kennlinie numerisch differenziert werden. Üblicherweise geht man jedoch einen anderen Weg und nimmt mittels Lock-in-Technik direkt dI/dV auf. Dies hat den Vorteil eines wesentlich besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnisses.

Das Prinzip der Lock-in-Messung beruht auf der Addition einer kleinen sinusförmigen Spannung mit der Frequenz ω auf die eigentliche Tunnelspannung. Jener Anteil des Tunnelstromes, der die Frequenz ω besitzt, ist dann proportional zu dI/dV . Einzelheiten des Aufbaus für die Lock-in-Messungen und der verwendeten Parameter des Lock-in-Verstärkers sind in Abschnitt 3.2 wiedergegeben.

Eine wesentliche Rolle bei der Messung mit dem Lock-in-Verstärker spielt die Amplitude der aufmodulierten Spannung, welche so klein gewählt werden muss, dass die in der dI/dV -Kennlinie auftretenden Strukturen nicht zusätzlich verbreitert werden. Andererseits führen sehr kleine Modulationsspannungen zu einem schlechteren Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Typische Amplituden liegen im Bereich einiger

mV. Eine detailliertere Diskussion des Einflusses der Amplitude erfolgt am Beispiel des Oberflächenzustandes von Ag(111) in Abschnitt 5.2.3. Die Frequenz der aufmodulierten Spannung soll möglichst hoch sein, um die Aufnahmezeit der Kennlinien zu minimieren.

Um ein Bild der Zustandsdichte der Probenoberfläche zu erhalten, werden dI/dV -Karten aufgenommen. Hierzu misst man an jedem Bildpunkt eine dI/dV -Kennlinie, so dass dann die differentielle Leitfähigkeit als Funktion des Ortes für verschiedene Tunnelspannungen dargestellt werden kann. Die Aufnahme einer der Serien von dI/dV -Karten, wie sie in dieser Arbeit gezeigt werden, dauerte etwa 17 h und erfordert daher mechanische und thermische Stabilität auf einer Nanometer-Skala während dieses Zeitraumes. Für die dI/dV -Karten wurden auf einem Gitter von 150×150 Punkten dI/dV -Kennlinien mit jeweils etwa 15 Messpunkten aufgenommen.

2.3 Ultraviolette Photoelektronenspektroskopie

Wie eingangs erwähnt, werden in dieser Arbeit auch UPS-Messungen diskutiert, die sich aufgrund des mittelnden Charakters dieser Methode als ideale Ergänzung zu den durch STS gewonnen Informationen eignen. Eine gute Einführung in die Methode findet sich in Ref. [16].

Mittels UPS lassen sich die besetzten elektronischen Zustände einer Probe auf Grundlage des photoelektrischen Effekts untersuchen. Hierzu wird Licht auf die Probe eingestrahlt, das bei hinreichend großer Photonenenergie Elektronen aus der Probe auslösen kann. Im verwendeten Aufbau wurde für die Anregung ultraviolettes Licht einer Helium-Gasentladungslampe mit der Energie $h\nu = 21.22$ eV (He-I-Linie) verwendet. Die Photonenenergie kann nun auf die Elektronen übertragen werden. Liegt ihre Energie nach dem Anregungsprozess über der Vakuumenergie, so können die Elektronen den Festkörper verlassen und in einem Detektor als Funktion ihrer kinetischen Energie nachgewiesen werden. Auf diese Weise ergibt sich eine Energieverteilungskurve, d.h. eine Darstellung der Anzahl der detektierten Elektronen in Abhängigkeit ihrer Energie. Diese Energieverteilungskurven werden im Weiteren als Spektren bezeichnet.

Die Oberflächensensitivität der Methode hat ihre Ursache in der geringen mittleren freien Weglänge der Elektronen im Festkörper, die in diesem Energiebereich bei etwa 1 nm liegt. Daher können nur Elektronen aus oberflächennahen Bereichen die Probe verlassen und nachgewiesen werden. Die wesentlich größere mittlere freie Weglänge der Photonen ist aus diesem Grund für die Oberflächenempfindlichkeit der Methode unerheblich.

Als Ausgangspunkt für die Interpretation der Energieverteilungskurve dient die Einstein-Relation:

$$E_{kin} = h\nu - \phi_p - E_B. \quad (14)$$

Hierin ist E_{kin} die kinetische Energie des Elektrons, ϕ_p die Austrittsarbeit der Probe und E_B die Bindungsenergie des Elektrons vor der Emission aus dem Festkörper. In diesem Einteilchenbild nimmt das Elektron die gesamte nach dem Emissionsprozess verbleibende Energie als kinetische Energie auf. Beiträge aus der Wechselwirkung des Photoelektrons mit dem Festkörper werden in dieser Betrachtungsweise vernachlässigt und es wird ferner angenommen, dass sich der Vielteilchenzustand des Festkörpers infolge der Abgabe eines Elektrons nicht ändert.

Einen Zusammenhang zwischen gemessenem Spektrum und Zustandsdichte der Probe erhält man aus dem „Drei-Stufen-Modell“ von Berglund und Spicer [17]. Im Rahmen dieses Modells wird der Photoemissionsprozess in drei unabhängigen Stufen behandelt. In der ersten Stufe geschieht die optische Anregung des Elektrons durch Photoabsorption in einen unbesetzten Endzustand. Es schließt sich der Transport des Elektrons an die Oberfläche des Festkörpers an. Die dritte Stufe besteht aus der eigentlichen Emission des Elektrons ins Vakuum.

Da die zweite und dritte Stufe eine nur schwache Energieabhängigkeit aufweisen, entsteht „Struktur“ in den Spektren durch die Energieabhängigkeit in der optischen Anregung der Elektronen. Diese optische Anregungswahrscheinlichkeit kann nun mittels Fermis Goldener Regel berechnet werden und entspricht im Wesentlichen der kombinierten Zustandsdichte aus dem Anfangs- und Endzustand des Elektrons. Die Struktur in der Endzustandsdichte nimmt mit zunehmender Energie ab, so dass die Zustandsdichte des Endzustandes das Spektrum in der Regel nur wenig beeinflusst. Somit entspricht die Intensität des Messsignals in guter Näherung den besetzten Zuständen der Probe. Dies ist schematisch in Abb. 5 dargestellt. Das breite Maximum der Energieverteilungskurve bei niedrigen Energien entsteht durch inelastisch gestreute Sekundärelektronen. Ihr Beitrag zu den Photoelektronen nimmt zu höheren Energien allmählich ab und ist ein glatter, strukturloser Untergrund im Spektrum. Trotz der Vernachlässigung von Oberflächen- und Vielteilcheneffekten ist das Drei-Stufen-Modell gut geeignet, Positionen von Maxima in den UPS-Spektren vorherzusagen. Für eine quantitative Beschreibung der Spektren muss allerdings auf Vielteilchentheorien zurückgegriffen werden [18].

Detaillierte Informationen über die elektronische Bandstruktur einer Oberfläche in Form von Dispersionsrelationen, d.h. der Beziehung zwischen der Energie und dem Wellenzahlvektor einzelner Zustände, lassen sich mittels winkelaufgelöstem UPS

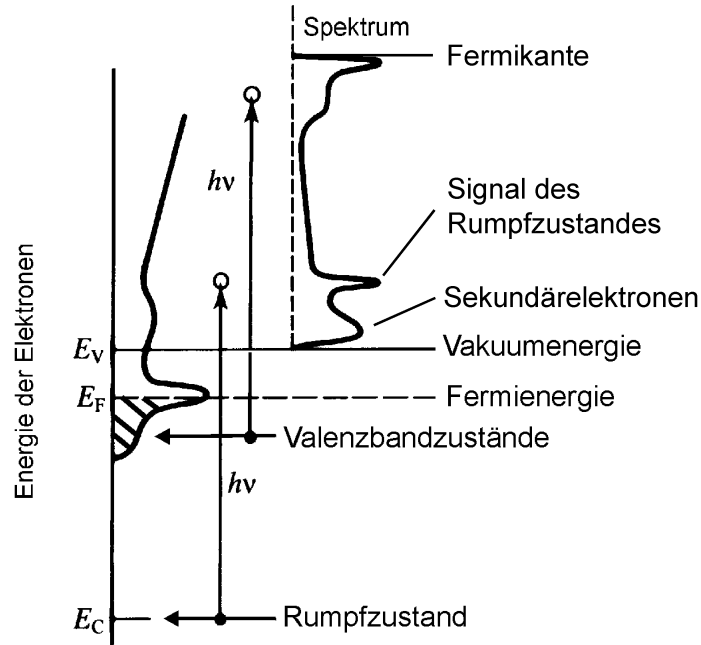


Abb. 5: Zusammenhang zwischen besetzten Zuständen der Probe und UPS-Spektrum. Im linken Bildteil ist schematisch die Zustandsdichte der Probe gegen die Energie dargestellt. Gezeigt sind die Emission eines Elektrons aus einem Rumpfungszustand sowie eines Elektrons aus dem Valenzband. Das resultierende UPS-Spektrum ist im rechten Teil der Abbildung illustriert.

(ARUPS, von engl.: Angle-Resolved UPS) erhalten. Die kinetische Energie der Elektronen in Gleichung (14) lässt sich als

$$E_{kin} = \hbar^2(k_{\parallel}^2 + k_{\perp}^2) / 2m \quad (15)$$

mit \vec{k}_{\parallel} dem Wellenzahlvektor des Elektrons im Vakuum parallel und \vec{k}_{\perp} dem Wellenzahlvektor senkrecht zur Oberfläche schreiben. So erhält man die Beziehung

$$k_{\parallel} = \sqrt{2mE_{kin} / \hbar^2} \sin \Theta \quad (16)$$

zwischen k_{\parallel} und dem Winkel Θ zwischen Oberflächennormale und Richtung der analysierten Elektronen. Bedingt durch die Translationsinvarianz entlang der Oberfläche ist \vec{k}_{\parallel} beim Übergang ins Vakuum bis auf einen reziproken Gittervektor \vec{g} erhalten. (\vec{k}_{\perp} dagegen ändert sich aufgrund der Potenzialstufe an der Oberfläche.) Daher können aus ARUPS-Messungen unmittelbar Dispersionsrelationen zweidimensionaler Systeme der Form $E(\vec{k}_{\parallel})$ gewonnen werden. Für die Bestimmung von dreidimensionalen Festkörperbandstrukturen $E(\vec{k}) = E(\vec{k}_{\parallel}, \vec{k}_{\perp})$ muss im Allgemeinen ein

Satz von Spektren für variierende Winkel oder Photonenenergien mit geeigneten Auswertungsmethoden analysiert werden [16].

In die Messung von E_{kin} geht die zunächst unbekannte Austrittsarbeit des Analysators ϕ_A ein. Daher muss die maßgebliche kinetische Energie der Elektronen in der Vakuumkammer unmittelbar nach Verlassen der Probe ausgehend von dem gemeinsamen Fermi-Niveau von Probe und Analysator ermittelt werden. Im Analysator beträgt die kinetische Energie der Elektronen vom Fermi-Niveau $E_{An} \Big|_{E_B=0} = h\nu - \phi_A$. Diese Energie kann gut im Elektronenspektrum bestimmt werden an der Fermi-Kante einer metallischen Probe oder einer metallischen Referenzprobe, die leitend mit ihr verbunden ist. Für $E_B \neq 0$ gilt daher entsprechend $E_{An} = h\nu - \phi_A - E_B$. Die kinetische Energie der Elektronen in der Vakuumkammer erhält man dann aus Gleichung (14) zu $E_{kin} = E_{An} + \phi_A - \phi_P$. Eine weitere gut erkennbare Struktur ist die „Einsatzkante“ des Spektrums bei niedrigen Energien für $E_{kin} = 0$, d.h. $E_B = h\nu - \phi_P$. Hier gilt $E_{An} \Big|_{E_B=h\nu-\phi_P} = -\phi_A + \phi_P$. Die Austrittsarbeit der Probe ϕ_P ergibt sich schließlich aus der „Gesamtbreite“ des UPS-Spektrums

$$\phi_P = h\nu - E_{An} \Big|_{E_B=0} + E_{An} \Big|_{E_B=h\nu-\phi_P} \quad (17)$$

[16]. Die Einsatzkante des Spektrums misst man, indem eine negative Spannung von einigen Volt an die Probe gelegt wird, die das gesamte Spektrum zu höheren kinetischen Energien verschiebt. Im Fall von Proben mit einer kleineren Austrittsarbeit als die des Analysators wird die Einsatzkante des Spektrums so erst in den Bereich positiver kinetischer Energien im Analysator verschoben. Zusätzlich bewirken die höheren kinetischen Energien eine Unterdrückung der Sekundärelektronen aus dem Analysator und erleichtern somit die Bestimmung der Einsatzkante des UPS-Spektrums.

3 Apparatives

Die für die Experimente dieser Arbeit verwendete Messapparatur ist ein dediziertes Tieftemperatur-Oberflächenanalyzesystem der Firma Omicron Vakuumphysik GmbH. Eine detaillierte Beschreibung der Anlage ist in den Referenzen [19,20] zu finden. Daher wird an dieser Stelle lediglich eine zusammenfassende Darstellung der Apparatur gegeben und auf konzeptionelle Besonderheiten hingewiesen. Zusätzlich werden einige Testmessungen gezeigt, die im Rahmen dieser Arbeit zur Auflösungsbestimmung benutzt wurden. Die apparativen Einzelheiten für die STS-Messungen sind in einem separaten Unterkapitel dargestellt.

3.1 Das Tieftemperatur-Oberflächenanalyzesystem

Die Grundidee des UltraHochVakuum (UHV) - Oberflächenanalyzesystems ist die Integration von Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie sowie hochauflösender Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie bei tiefen Temperaturen [19]. Eine schematische Ansicht der Apparatur ist in Abb. 6 als Grund- und Aufriss gegeben. Es handelt sich um eine Zweikammeranlage, die aus einer Analysechamber mit dem Tieftemperatur-STM und einer Präparationschamber mit dem hemisphärischen Analysator für UPS-Messungen sowie weiteren Geräten zur Oberflächenanalyse und -präparation besteht.

Untersuchungen an Festkörperoberflächen müssen bis auf wenige Ausnahmen im UHV durchgeführt werden, um eine Verunreinigung der zu untersuchenden Proben durch Adsorbate aus der Umgebung gering zu halten. Der Vakuumerzeugung dienen im vorgestellten System Turbomolekularpumpen mit vorgeschalteten Drehschieberpumpen sowie Ionengetter- und Titansublimationspumpen. Der Basisdruck der Anlage liegt im Bereich von 10^{-11} mbar.

Das Verbindungselement zwischen den beiden Kammern ist ein auf Basis eines Helium-Durchflusskryostaten kühlbarer Manipulator zum Transfer von Proben und Tunnelspitzen zwischen den Vakuumkammern. Auf diese Weise ist eine Probenübergabe zwischen Präparationschamber und STM bei tiefen Temperaturen möglich. In der Präparationschamber dient der in allen drei Raumrichtungen verschiebbare und um die Längsachse drehbare Manipulator als Probenhalterung für Probenpräparation und -analyse. Die minimal erreichbare Probentemperatur auf dem Manipulator beträgt $T = 40$ K an der Standardprobenposition. Wird die Probe direkt fest mit dem Kryostatkopf verbunden, ist eine Temperatur von $T = 10$ K erreichbar. Ferner ist es möglich, die Proben auf dem Manipulator mittels Widerstandsheizung oder Direktstromheizung zu heizen.

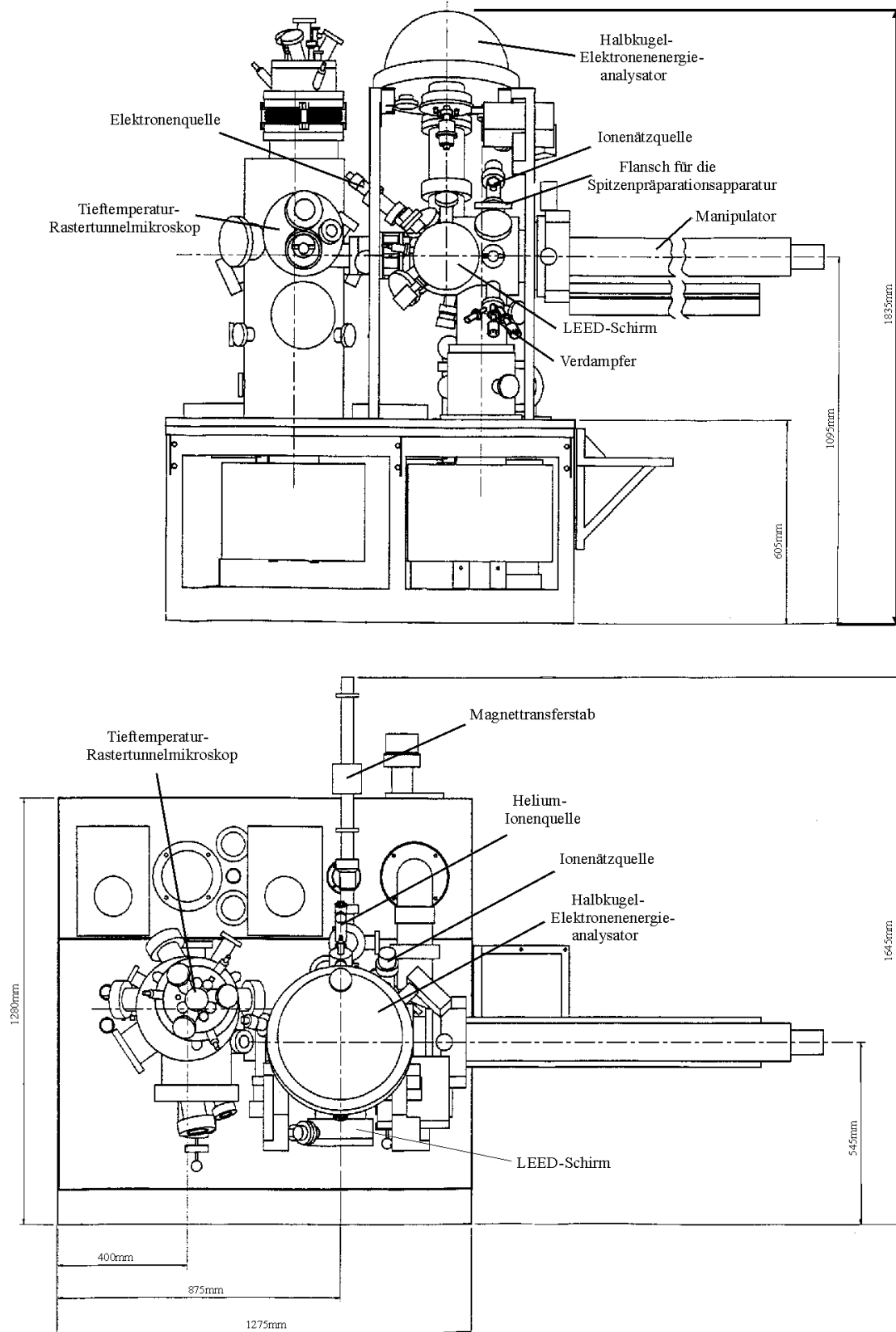


Abb. 6: Schematische Ansicht des Tieftemperatur-Oberflächenanalyzesystem in Aufriss (oben) und Grundriss (unten).

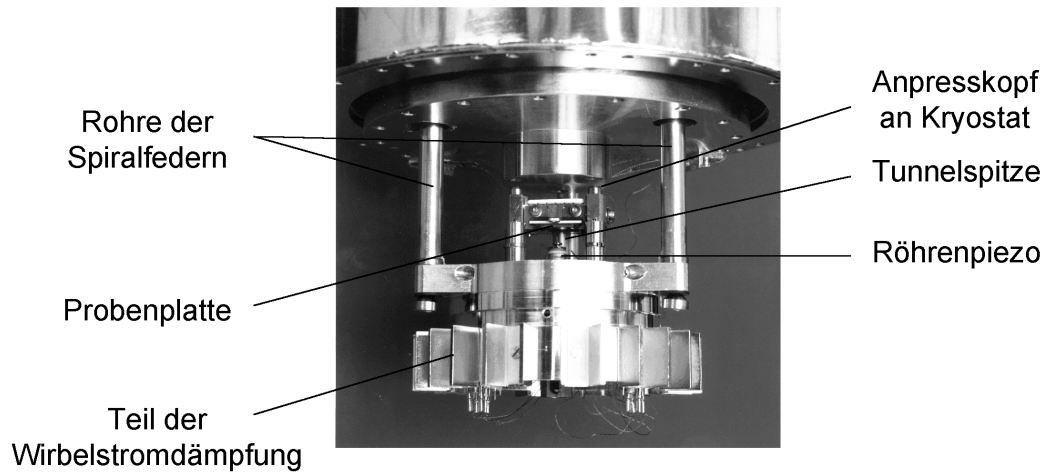


Abb. 7: Foto der STM-Einheit nach Demontage der Kupfertöpfe.

Das STM wurde im IBM-Forschungslabor Rüslikon, Schweiz in Kooperation mit der Firma Omicron entwickelt [21]. Es wird vermöge zweier Badkryostate gekühlt, die sich oberhalb der eigentlichen STM-Einheit befinden. Der äußere Kryostat dient auf der Temperatur des flüssigen Stickstoffs von 77 K als Strahlungsschild für den inneren Kryostat, der wahlweise mit flüssigem Stickstoff oder Helium befüllt werden kann. Im letzteren Fall werden Probentemperaturen von $T \leq 5$ K erreicht, so dass Messungen bei 5 K, 77 K sowie Raumtemperatur möglich sind.

Die STM-Einheit wird während des Einkühlvorgangs durch mechanisches Anpressen an die Kryostateinheit thermisch angekoppelt. Im Messbetrieb hängt die STM-Einheit frei an drei Federn und ist lediglich über dünne Kupferdrähte mit dem inneren Kryostat in thermischem Kontakt. Vergoldete Kupfertöpfe umgeben die STM-Einheit als Strahlungsschild. Aufgrund dieser sehr guten thermischen Entkopplung von der Umgebung wird eine hohe Temperaturdriftstabilität sowie lange Standzeiten der Kryostate von etwa 20 h erreicht, was besonders im Hinblick auf die lange Messdauer bei der Aufnahme von dI/dV -Karten von Bedeutung ist.

Die eigentliche STM-Einheit nach Demontage der Kupfertöpfe ist in Abb. 7 gezeigt. Im Zentrum der Abbildung ist die Probenplatte mit der nach unten zeigenden Probenoberfläche erkennbar, ebenso die Tunnelspitze, die magnetisch auf einem Röhrenpiezo gehalten ist. Der obere Bereich von Abb. 7 zeigt den Anpresskopf an den inneren Kryostat sowie die Rohre, die die Aufhängfedern beherbergen. Der im unteren Bereich abgebildete Kranz aus kleinen Blechen ist Teil der Wirbelstromdämpfung (siehe unten).

Das röhrenförmige Piezoelement sorgt für die nanoskopische Rasterbewegung der Tunnelspitze über die Probe. Der maximal zur Verfügung stehende Rasterbereich

beträgt bei Raumtemperatur $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ und reduziert sich bedingt durch die Temperaturabhängigkeit der Piezokonstanten auf $1.8 \times 1.8 \mu\text{m}^2$ bei $T = 5 \text{ K}$. Senkrecht zur Probenoberfläche kann die Spitze um $1 \mu\text{m}$ bei Raumtemperatur und $0.2 \mu\text{m}$ bei $T = 5 \text{ K}$ bewegt werden. Die Grobannäherung der Spitze an die Probe wird über drei piezoelektrische Antriebe realisiert, die Verschiebewege von $5 \times 5 \text{ mm}^2$ parallel zur Probe und 10 mm senkrecht zur Probe erlauben.

Die für eine störungsfreie Rasterbewegung der Spitze erforderliche Schwingungsdämpfung wird durch eine Aufhängung der STM-Einheit an drei langen Federn in Kombination mit einer Wirbelstromdämpfung erreicht. Die Auflösung senkrecht zur Probenoberfläche liegt im Bereich weniger pm.

Als Testmessung sind in Abb. 8 zwei STM-Bilder einer Ag(111)-Oberfläche bei $T = 5 \text{ K}$ in einer dreidimensionalen Darstellung gezeigt. Beide Messungen bilden den gleichen Oberflächenausschnitt der Größe $50 \times 50 \text{ nm}^2$ ab. Das obere STM-Bild wurde mit einer Tunnelspannung von $V_T = 7 \text{ mV}$ aufgenommen und zeigt eine wellige Struktur. Wie in Abschnitt 5.2 im Detail erläutert werden wird, besitzt die Ag(111)-Oberfläche einen Oberflächenzustand nahe der Fermi-Energie. Aufgrund der kleinen Tunnelspannung entspricht das Konstantstrom-Bild der räumlichen Verteilung der Zustandsdichte der Probe am Fermi-Niveau (siehe Abschnitt 2.1), welche in diesem Fall durch dem Oberflächenzustand dominiert wird. Eine Streuung der Elektronen des Oberflächenzustandes an den Punktdefekten der Oberfläche führt zur Ausbildung eines Musters stehender Wellen in der STM-Messung (siehe Abschnitt 5.2). Die Schwingungsamplituden nehmen mit zunehmendem Abstand von den Streuzentren ab und liegen im Bereich von wenigen (≤ 5) pm. Daher kann die Abbildung dieser stehenden Wellen als besonders hartes Kriterium für das Auflösungsvermögen eines STM dienen. In der unteren Aufnahme, die bei einer Tunnelspannung von $V_T = 0.32 \text{ V}$ aufgenommen wurde, erkennt man auf einer atomar glatten Terrasse eine Fehlstelle sowie ein Adatom. Aufgrund der höheren Tunnelspannung trägt die Zustandsdichte der Probe aller Energien vom Fermi-Niveau bis zu der der Tunnelspannung entsprechenden Energie bei. Die Energieabhängigkeit der Wellenlänge des Musters aus stehenden Wellen (siehe Abschnitt 5.2) führt dabei zu einer Mittelung über unterschiedliche Wellenlängen, so dass Interferenzeffekte das Bild aus stehenden Wellen auslöschen und sich eine mehr topografische Abbildung der Oberfläche ergibt. Die obere Messung wurde Tiefpass gefiltert, das untere Bild ist Vier-Punkte geglättet.

Als STM-Spitzen wurde für die hier gezeigten Messungen elektrochemisch in einer 20%-igen NaOH-Lösung geätzter Wolframdraht verwendet. Die Spitzen werden nach dem Einbringen ins Vakuum in der Präparationskammer mittels Heizen und Ionenätzen nachpräpariert, wobei die Einsatzspannung eines Feldemissionsprozesses als Kontrollparameter zwischen den Präparationsschritten dient [20].

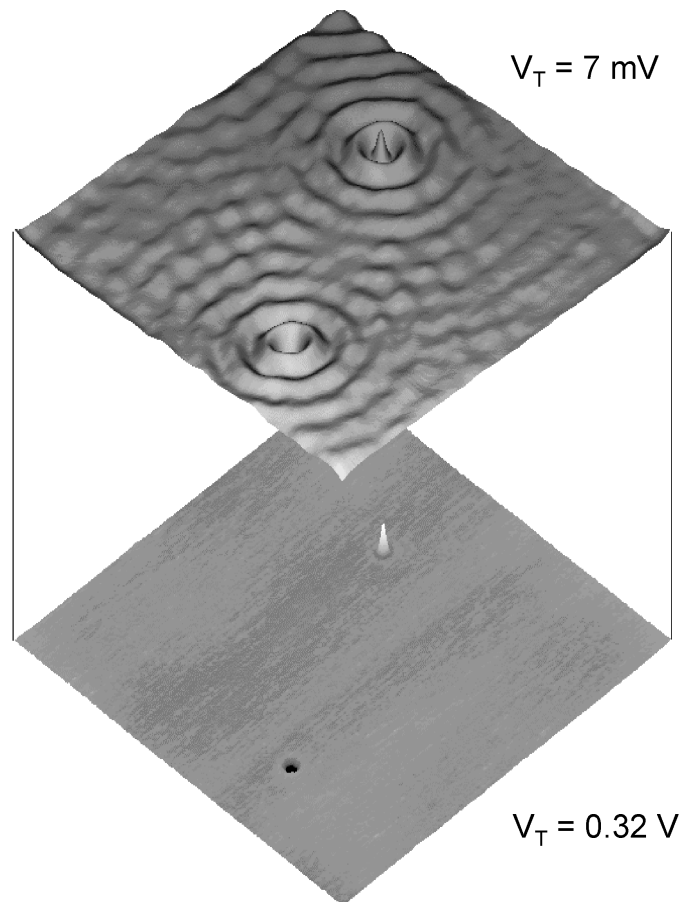


Abb. 8: STM-Bilder des gleichen Ausschnitts ($50 \times 50 \text{ nm}^2$) einer $\text{Ag}(111)$ -Oberfläche bei $T = 5 \text{ K}$ in dreidimensionalen Darstellung. Die wellige Struktur in der oberen Messung resultiert aus der Streuung des Oberflächenzustandes der $\text{Ag}(111)$ -Fläche an den Punktdefekten und ist nur bei kleinen Tunnelspannungen sichtbar (siehe Diskussion im Text).

Das verwendete Probenkonzept basiert auf Probenplatten, auf denen die eigentlichen Proben montiert werden. Die Probenplatten können mittels einer Greifzange (engl.: Wobblestick) im Vakuum zwischen STM und Manipulator transferiert werden. Zusätzlich ist die Analysechamber mit einem Probenkarussell ausgestattet, das die Lagerung weiterer Proben gestattet. Weiterhin fügt sich in das Konzept eine spezielle Form von Platten für den Wechsel von STM-Spitzen ein. Mittels dieser Spitzenwechsellplatten können Tunnelspitzen im STM in-situ ausgetauscht werden, was einen erheblichen Zeitgewinn beim Spitzenwechsel bedeutet. Schließlich ist die Apparatur mit einer Schleusenkammer ausgestattet, die das Konzept schneller Proben- und Spitzenwechsel ohne Brechen des Vakuums in den eigentlichen UHV-Kammern abrundet.

An der Präparationskammer der Anlage ist ein hemisphärischer Elektronenenergieanalysator für hochauflösende UPS-Messungen zusammen mit der hierfür erforderlichen Lichtquelle in Form einer Gasentladungslampe installiert. Der Analysator dient der Bestimmung der kinetischen Energie der von der Probe kommenden Elektronen. Die hemisphärische Geometrie des Analysators erreicht aufgrund der Fokussierung in zwei Ebenen und der resultierenden hohen Elektronentransmission besonders hohe Energieauflösungen im Vergleich zu anderen Analysatorgeometrien. Zunächst werden die Elektronen in einem Retardierungssystem aus elektrostatischen Linsen abgebremst. Diese ermöglichen eine stufenweise Einstellung der Winkelakzeptanz der von der Probe kommenden Elektronen zwischen $\pm 1^\circ$ und $\pm 8^\circ$, wodurch gleichzeitig der analysierte kreisförmige Bereich der Probenoberfläche zwischen einem Durchmesser von 3 mm und ≤ 1 mm (mit einer Eintrittsblende von 3 mm Durchmesser) liegt. Anschließend passieren die Elektronen die variable Eintrittsblende und gelangen in den eigentlichen Analysator, der aus zwei konzentrischen Halbkugeln auf unterschiedlichem Potenzial besteht. Elektronen einer bestimmten kinetischen Energie, der sogenannten Durchlassenergie, werden auf den Austrittsspalt abgebildet. Die Durchlassenergie lässt sich über die zwischen den Halbkugeln angelegte Spannung einstellen. Für konstante Energieauflösung bei unterschiedlichen Elektronenenergien wird der Analysator bei einer konstanten Durchlassenergie betrieben, wobei die Analyse unterschiedlicher primärer kinetischer Energien der Elektronen über eine variierende Retardierung realisiert wird. Die Energieauflösung des Analysators ist dabei proportional zur Durchlassenergie und hängt ferner noch von der verwendeten Breite der Eintritts- und Austrittsspalte ab. Da eine gute Energieauflösung zu Lasten der Transmission und damit der Zählrate der Messung geht, muss ein dem jeweiligen Experiment angemessener Kompromiss gefunden werden. Der Nachweis der Elektronen erfolgt mittels Sekundärelektronenvervielfachern, sogenannten Channeltrons, die die Anzahl der einfallenden Elektronen etwa um einen Faktor 10^8 verstärken. Im vorhandenen Aufbau sind fünf Channeltrons nebeneinander angeordnet, um eine höhere Zählrate zu erzielen.

Abbildung 9 zeigt als Testmessung für die Analysatorauflösung ein UPS-Spektrum einer polykristallinen Silberprobe bei $T = 10$ K im Bereich der Fermi-Kante [19]. Die erreichte Energieauflösung beträgt $\Delta E = 10$ meV. Diese ist als apparative Verbreiterung zu werten, da bei $T = 10$ K die thermische Verbreiterung der Fermi-Kante einen vernachlässigbar kleinen Beitrag liefert. Als Durchlassenergie wurde $E = 0.7$ eV gewählt. Die Gesamtmesszeit für das Spektrum betrug 30 min.

Als weitere Analysemethoden stehen in der Präparationskammer die Beugung niederenergetischer Elektronen (engl.: Low-Energy Electron Diffraction (LEED)), die

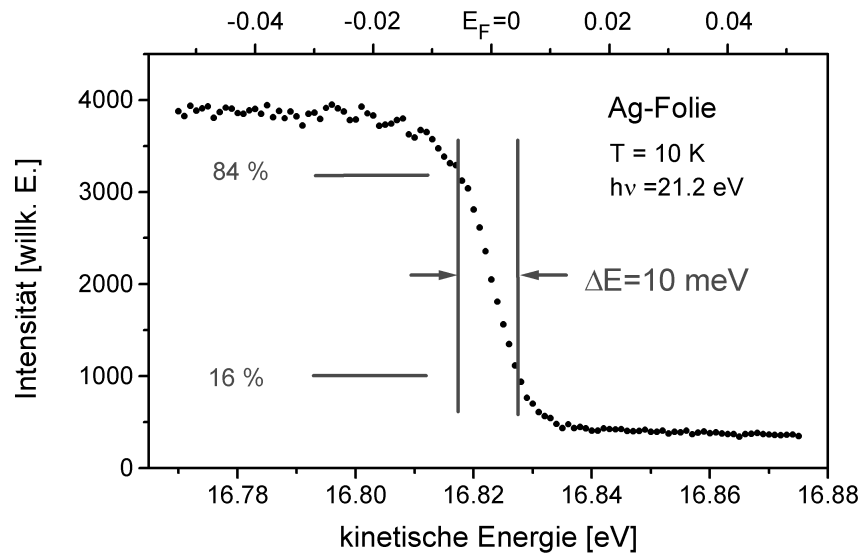


Abb. 9: UPS-Testmessung für die Analysatorauflösung ($\Delta E = 10 \text{ meV}$). Gezeigt ist das Spektrum einer polykristallinen Silberprobe bei $T = 10 \text{ K}$ im Bereich der Fermi-Kante. Aus [19].

Auger-ElektronenSpektroskopie (AES) sowie die Elektronenenergie-Verlustspektroskopie (engl.: Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS)) zur Verfügung. Mittels LEED lassen sich die geometrische Struktur und der Grad der langreichweitigen Ordnung der Oberfläche bestimmen. AES eignet sich zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Probenoberfläche. Mit EELS werden elektronische Anregungen der Oberfläche untersucht. Eine übersichtliche Darstellung dieser Methoden zur Oberflächenanalyse ist z.B. in Ref. [22] gegeben.

In der Präparationskammer befinden sich ferner eine Ionenquelle zur Probenpräparation mittels Ionenätzen, zwei auf dem Elektronenstoßprinzip basierende Verdampfer, eine auf dem gleichen Prinzip beruhende zusätzliche Heizstation für Proben sowie die Spitzenpräparation zum Nachpräparieren der STM-Spitzen im Vakuum.

3.2 Instrumentierung für die Rastertunnelspektroskopie

Die methodischen Voraussetzungen für die Aufnahme von STS-Spektren wurden bereits in Abschnitt 2.2 behandelt. An dieser Stelle sollen die für die STS-Messungen erforderlichen apparativen Einzelheiten erläutert werden.

Die Steuerung des STM erfolgt durch das Omicron SPM (von engl.: Scanning Probe Microscopy, Rastersondenmikroskopie) - System SCALA, das aus einer VME (von engl.: Versa Modular European) - Workstation, der SPM-Kontrolleinheit und der SPM-Software besteht. Die Kommunikation zwischen Workstation und Kontroll-

einheit wird über einen VME-Datenbus abgewickelt. Die Kontrolleinheit besteht im Einzelnen aus den folgenden Komponenten:

- Interface zur VME-Workstation
- Treiberstufen für die Grobantriebe und den Rasterpiezo
- DA/AD-Wandler für den Tunnelstrom und die Tunnelspannung
- Regelschleife für die STM-Messungen.

Die SPM-Software dient als graphische Benutzerschnittstelle zur Einstellung der Messparameter von STM und STS sowie als Auswerteprogramm. Hiermit lassen sich neben regulären Konstantstrom-Messungen $I(V)$ -Kennlinien mit vorher gewählten Parametern aufnehmen. Dies geschieht durch einfaches Anklicken mit der Maus an einer gewünschten Position des STM-Bildes. Entsprechend können Gitter unterschiedlicher Dichte über den ausgewählten Oberflächenbereich gelegt und auf diese Weise $I(V)$ -Karten der Probenoberfläche gemessen werden.

Abbildung 10 zeigt den schematischen Aufbau für die STS-Messungen. Hierfür wird das Signal des Lock-in-Verstärkers über einen externen Kanal in die STM-Elektronik eingelesen und auf diese Weise als externes Signal in Abhängigkeit von der Tunnelspannung zur Aufnahme von dI/dV -Kennlinien und -Karten zugänglich (siehe Abschnitt 2.2). Die Datenerfassung und die Regelung der Tunnelspannung für den externen Kanal erfolgt über die SPM-Software. Bei dem verwendeten Lock-in-Verstärker handelt es sich um ein Gerät der Firma Stanford Research Systems.

Besondere Bedeutung kommt der in Abb. 10 als Kompensationsbox bezeichneten Einheit zu. Aus vakuum- und kryotechnischen Gründen sind die Zuleitungen für die Tunnelspannung als nicht abgeschirmter dünner Draht und für den Tunnelstrom als nur schwach abschirmendes Koaxialkabel innerhalb der Analysekommer ausgelegt. Das Tunnelstrom-Signal, das im Bereich von etwa 100 pA liegt, wird erst außerhalb des Vakuums in einem Vorverstärker weiterverarbeitet. Für den Lock-in-Betrieb muss nun eine kleine, hochfrequente Spannung der Tunnelspannung überlagert werden. Das Aufmodulieren der hochfrequenten Spannung auf die Tunnelspannung führt aufgrund der mangelnden Abschirmung im STM zu einem kapazitiven Übersprechen auf den Tunnelstrom.

Die Modulationsspannung wird im verwendeten Aufbau von der Kompensationsbox zur Verfügung gestellt. Die Frequenz der Spannung wurde zu 700 Hz gewählt, die typischen Amplitudenwerte waren 0.35 - 2 mV (Wurzel aus dem quadratischen Mittel) für hochauflösende dI/dV -Kennlinien und etwa 10 mV für dI/dV -Karten.

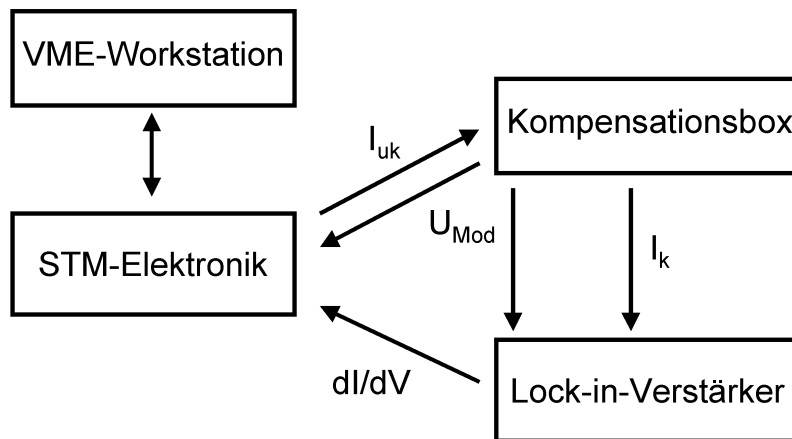


Abb. 10: Blockdiagramm des Aufbaus für die STS-Messungen. Der von der STM-Elektronik kommende Tunnelstrom I_{uk} wird in der Kompensationsbox kompensiert und anschließend im Lock-in-Verstärker differenziert.

Das aus dem Übersprechen resultierende Signal kann aktiv kompensiert werden, indem eine Kompensationsspannung der gleichen Frequenz aus der Kompensationsbox dem Tunnelstrom I_{uk} vor dem Lock-in-Verstärker überlagert wird. Die Phase und Amplitude dieser Spannung ist an der Kompensationsbox einstellbar. In der Praxis wird die Kompensation nach dem Einstellen der Modulationsspannung mit zurückgefahrener Spitze ohne Tunnelsignal vorgenommen und anschließend die Tunnelspitze in den Tunnelbereich gebracht. Es erfolgt zunächst ein visueller Abgleich auf dem Oszilloskop, bevor eine wesentlich genauere Kompensation über den Lock-in-Verstärker vorgenommen wird. Phase und Amplitude der Kompensationsspannung werden dabei iterativ so lange variiert, bis der Lock-in-Verstärker kein Signal der Frequenz der Modulationsspannung im Eingangssignal I_k mehr detektieren kann.

4 Xenon auf Graphit

Aufgrund ihrer sphärischen Symmetrie und ihrer einfachen elektronischen Struktur dienen Edelgase seit langem als Modellsysteme in der Festkörperphysik. Der modellhafte Charakter der Edelgase lässt sich auf die Oberflächenphysik zur Untersuchung fundamentaler physikalischer Vorgänge in zwei Dimensionen ausdehnen. In diesem Zusammenhang diskutierte Fragestellungen sind die Ausbildung zweidimensionaler Strukturen, Phasenübergänge zwischen diesen Strukturen, das Wachstum dünner Schichten auf Oberflächen und die Kinetik von Adsorptions- bzw. Desorptionsvorgängen [23-25].

Das Studium von Edelgasen auf Graphit hat in der Vergangenheit Einblick in die Thermodynamik von Phasenübergängen und allgemeine Prinzipien zweidimensionaler Ordnung sowie die Ausbildung inkommensurabler Adsorbatsstrukturen gegeben [24]. Eine Adsorbatschicht wird als inkommensurabel gegenüber dem Substrat bezeichnet, wenn das Verhältnis der Gitterkonstanten von Adsorbatschicht und Substrat nicht rational ist. Edelgase auf Graphit eignen sich ausgezeichnet für die Untersuchung von zweidimensionalen Phasen und Phasenübergängen, da sie sich durch eine große Vielfalt verschiedener Adsorbatsphasen auszeichnen. Dies hat seinen Ursprung darin, dass die laterale Wechselwirkung der Edelgase untereinander in der gleichen Größenordnung wie die Korrelation des Oberflächenpotenzials vom Graphit liegt [26].

Das im Weiteren diskutierte System Xe auf Graphit ist mit zahlreichen experimentellen Methoden untersucht worden. Hierzu gehören frühe LEED-Studien [27,28], Röntgenbeugungsexperimente [29], Untersuchungen mittels Beugung hochenergetischer Elektronen in Transmission (engl.: Transmission High-Energy Electron Diffraction, THEED) [30] und Ergebnisse aus der Beugung thermischer Heliumatome [31]. Da die genannten Methoden alle auf dem Prinzip der Beugung basieren und daher über einen makroskopischen Oberflächenbereich der Probe mitteln, sind trotz der Vielzahl an gewonnen Resultaten Fragestellungen offen geblieben, die nun dank STM bei tiefen Temperaturen aufgeklärt werden können. Aufgrund der Fähigkeit des STM lokale Oberflächeneigenschaften zu untersuchen, werden lokale nicht periodische Charakteristika dieser Adsorbatschichten sowie periodische Phänomene zugänglich, die den Beugungsmethoden aus Intensitätsgründen verschlossen sind.

Auf theoretischer Seite waren die Systeme Edelgase auf Graphit wegen ihres modellhaften Charakters aus den eingangs geschilderten Gründen stets von großem Interesse. Für die vorliegende Arbeit relevante theoretische Studien sind in den jeweiligen Unterkapiteln näher erläutert.

Die im folgenden Kapitel vorgestellte Studie des Systems Xe auf Graphit basiert ausschließlich auf Konstantstrom-Bildern und gibt ein schönes Beispiel für den

Einfluss der elektronischen Struktur einer Oberfläche auf diesen STM-Messmodus. Wie aus den STM-Aufnahmen deutlich und im Unterkapitel 4.6 ausgeführt wird, lassen sich auch auf diese Weise spektroskopische Informationen gewinnen.

Zunächst werden das verwendete Substrat und die Präparation der Proben erläutert (Abschnitt 4.1), die Abbildbarkeit von Edelgasen mit dem STM thematisiert (Abschnitt 4.2) und die Ergebnisse früherer Arbeiten zusammengefasst (Abschnitt 4.3). Die eigentlichen Experimente folgen in den Abschnitten 4.4 - 4.7. In der vorliegenden Arbeit konnten erstmals verkippte Domänenwände nachgewiesen und zu der aus Beugungsexperimenten bekannten Rotation der Edelgas-Schichten in Beziehung gesetzt werden (Abschnitt 4.4) [32]. Lokale Details der Xe-Schichten sind in Abschnitt 4.5 diskutiert. Abschnitt 4.6 zeigt die erstmalige Beobachtung von dynamischen Eigenschaften einer Xe-Schicht. Der tunnelspannungsabhängige Kontrast in der Xe-Schicht wird in Abschnitt 4.7 behandelt.

4.1 Substrat und Probenpräparation

Für die hier vorgestellten Experimente wurde Hoch Orientierter Pyrolytischer Graphit (HOPG) verwendet. Die Kohlenstoffmodifikation Graphit besitzt, wie in Abb. 11 illustriert, eine hexagonale Schichtstruktur. Innerhalb dieser hat jedes Atom drei nächste Nachbarn, zu denen im Orbitalmodell jeweils eine σ Bindung unter Verwendung von sp^2 Orbitalen mit einem Atomabstand von 0.142 nm gebildet wird [33]. Als Periodizität der Graphitschicht ergibt sich daraus (siehe Abb. 11) eine Gitterkonstante von $a_{HOPG} = 0.246$ nm, die im Temperaturbereich zwischen $T = 4$ K bis $T = 300$ K konstant ist [34]. Das vierte Valenzelektron der Kohlenstoffatome bildet mit den Elektronen der drei nächsten Nachbarn ein delokalisiertes π Bindungssystem senkrecht zu den Schichten und führt zu einer nur schwachen Bindung zwischen den einzelnen Schichten mit einem Abstand von 0.335 nm. Dies erleichtert die Präparation von sauberen, atomar glatten Substratoberflächen, die sich durch Abziehen der obersten μm mittels handelsüblichem Klarsicht-Klebeband herstellen lassen. Die entstandene Spaltfläche weist atomar glatte Ebenen im μm -Bereich auf, die aus der Kristallitgröße des HOPG von einigen μm Durchmesser resultiert. Da HOPG chemisch inert ist, kann der Spaltvorgang an Luft vorgenommen werden, bevor das Substrat ins UHV eingebracht wird. Zur Reinigung der vornehmlich mit Wasser bedeckten Oberfläche wurde diese vor den Experimenten im UHV stets für 1 h bei $T = 870$ K geheizt.

Für die Xe-Adsorption wurde die Probe auf dem Manipulator in der Präparationskammer auf $T \leq 50$ K gekühlt. Die nur sehr schwach mit der Oberfläche über van der Waals-Kräfte wechselwirkenden Xe-Atome adsorbieren erst bei Temperaturen

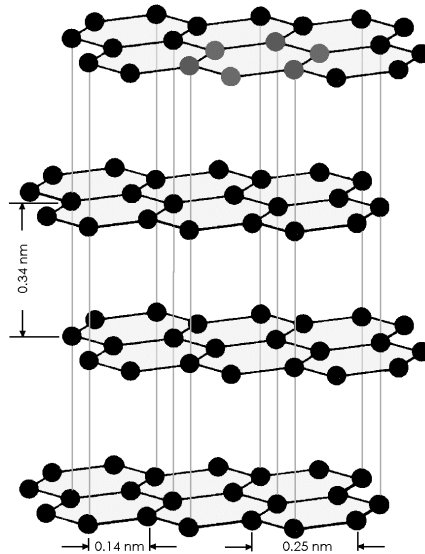


Abb. 11: Schematische Darstellung der hexagonalen Schichtstruktur von Graphit.

unterhalb von $T = 65$ K auf dem HOPG-Substrat. Der Xe-Partialdruck während der Adsorption betrug $p = 2 \times 10^{-7}$ mbar und war über ein Nadelventil einstellbar. Nach der Adsorption wurde die Probe in die Analysechamber gefahren und weiter in das auf $T = 5$ K gekühlte STM transferiert.

UPS-Messungen dienen zur Bestimmung der Xe-Bedeckung. Hierzu können die Intensitäten der Xe $5p$ Zustände im UPS-Signal genutzt werden [35]. In Abb. 12 (a) ist das UPS-Spektrum einer Xe-Monolage auf Graphit gezeigt. Das Spektrum der unbedeckten HOPG-Oberfläche, welches einen nur schwach strukturierten Untergrund mit geringer Intensität aufweist, ist subtrahiert worden. Die Maxima hoher Intensität sind auf direkte Übergänge aus den Xe $5p_{1/2}$ und $5p_{3/2}$ Zuständen zurückzuführen, die aufgrund der Spin-Bahn-Aufspaltung bei unterschiedlichen Energien liegen. Indirekte Übergänge, d.h. Übergänge bei denen k_{\parallel} nicht erhalten ist, sind als Schultern in den Maxima zu erkennen (Markierung i). Ihr Auftreten kann auf Verunreinigungen in der Xe-Schicht infolge der UPS-Messung zurückgeführt werden [35]. Die aufgrund des erhöhten He-Partialdrucks während des Messbetriebs durch Verunreinigungen des He-Gases zusätzlich vorhandenen Restgasatome adsorbieren auf der kalten Probe und verunreinigen diese. Schon Bedeckungen im Prozentbereich einer Monolage (ML) genügen für einen deutlichen Beitrag der indirekten Übergänge zu den UPS-Spektren.

Möchte man nun eine Xe-Bedeckung im Experiment einstellen, so kann die erforderliche Begasungszeit aus der Begasungszeit für die volle Monolage ermittelt werden. Zur Bestimmung der Begasungszeit für die Xe-Monolage wurde im Experiment die

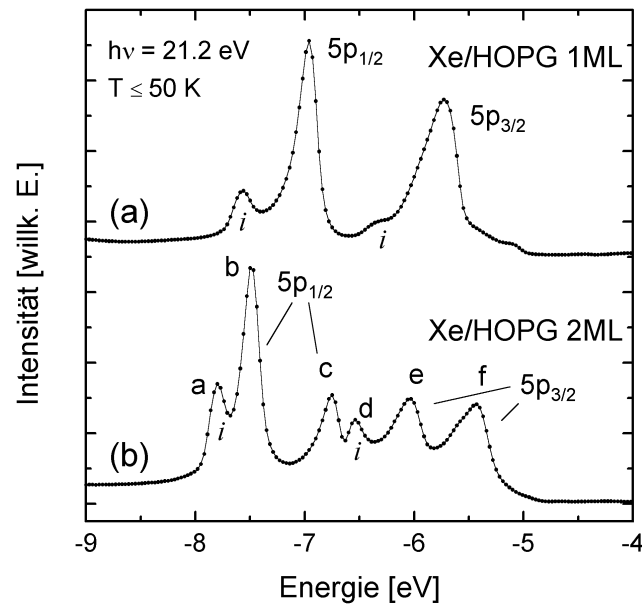


Abb. 12: UPS-Spektren des Systems Xe/HOPG: (a) 1 ML Xe; (b) 2 ML Xe. Die Variation der Energien der Maxima der Xe $5p$ Zustände aus den verschiedenen Xe-Lagen dient der Monolagenkalibration (siehe Text). Die mit i bezeichneten Maxima entsprechen indirekten Übergängen.

Intensität des direkten Übergangs aus den $5p_{1/2}$ Zuständen während der Adsorption verfolgt. Dieses Signal hat beim Erreichen einer Monolage Xe ein Maximum und eignet sich daher zur Ermittlung der Bedeckung. In Abb. 12 (b) ist ein Spektrum dargestellt, das aus dem Vergleich mit Literaturdaten [35] etwa der Bedeckung von zwei Monolagen Xe entspricht. Für eine bessere Übersichtlichkeit wurden die in Abb. 12 gemessenen Maxima mit den Buchstaben $a - f$ bezeichnet. Es fällt auf, dass keines der Maxima die Energie einer der Xe $5p$ Signale der Monolage aufweist. Das mit b bezeichnete Maximum entspricht dem direkten Übergang aus dem $5p_{1/2}$ Zustand in der zweiten Xe-Lage. Die Verschiebung zu kleineren Energien gegenüber der ersten Lage hat ihre Ursache darin, dass die beim Photoemissionsprozess zurückbleibenden Löcher durch die Bildladung des Substrats schlechter abgeschirmt werden als in der ersten Lage. Das Maximum c stammt von der $5p_{1/2}$ Emission aus der ersten Lage. Aufgrund der dielektrischen Abschirmung der polarisierbaren zweiten Lage Xe werden die Löcher in diesem Fall besser abgeschirmt als für die Monolagenbedeckung, so dass sich das Maximum zu höheren Energien verschiebt. Als Ergebnis dieser Energieverschiebungen der Xe $5p_{1/2}$ Emissionen bei einer Xe-Bedeckung von zwei Monolagen erhält man ein Maximum des unverschobenen $5p_{1/2}$ Signals bei einer Bedeckung von einer Monolage.

Die Signale e und f entsprechen den direkten Übergängen aus den $5p_{3/2}$ Zuständen, deren Aufspaltung in die $j = 1/2$ und $j = 3/2$ Zustände erst in der zweiten Lage sichtbar wird. Dies lässt sich mit der zunehmenden Unordnung in der Xe-Schicht und der damit verbundenen Abnahme der Breite der Energiebänder erklären. Die in der ersten Lage vorhandene Überlappung der Xe-Bänder infolge der winkelintegrierten UPS-Messung wird aufgehoben, so dass separierte Maxima im Spektrum sichtbar werden. Die Strukturen a und d sind indirekte Übergänge, die bedingt durch die höhere Unordnung in der Xe-Schicht ebenfalls deutlich an Intensität gewonnen haben.

Die Begasungszeit für eine Monolage Xe bei einem Partialdruck von $p = 2 \times 10^{-7}$ mbar wurde nach beschriebenem Vorgehen zu $t = 90$ s bestimmt. Eine konservative Abschätzung des Fehlers für die im Weiteren interessanten Xe-Bedeckungen im Bereich einiger Zehntel Monolagen ergibt sich aus der Intensität der Xe $5p$ Emission in den UPS-Spektren zu ± 0.1 ML. Da die untersuchten Effekte im Submonolagenbereich keine Bedeckungsabhängigkeit aufweisen, ist diese Genauigkeit hinreichend. Für die meisten Experimente wurde auf eine UPS-Kontrolle während der Adsorption verzichtet, um die Verunreinigung der Oberfläche gering zu halten. Eine gezielte Kontamination der Oberfläche und deren Einfluss auf die Struktur der Xe-Schicht ist Gegenstand von Abschnitt 4.5.1. Es konnte gezeigt werden, dass die Xe-Bedeckung beim schnellen Transfer in das STM mittels des ungekühlten Wobblesticks nicht abnimmt, indem eine Kontrolle der Xe-Bedeckung nach der STM-Messung mit einer erneuten UPS-Messung durchgeführt wurde.

4.2 Abbildbarkeit von Edelgasen mit dem Rastertunnelmikroskop

Edelgase sind Isolatoren und haben daher keine elektronischen Zustände am Fermi-Niveau. Ausgehend von der Theorie von Tersoff und Hamann (siehe Abschnitt 2.1) entspricht eine STM-Aufnahme im Konstantstrom-Modus bei kleinen Tunnelspannungen einer Fläche konstanter lokaler Zustandsdichte der Probe am Fermi-Niveau. Deshalb ist es zunächst verwunderlich, dass Edelgase mittels STM selbst bei sehr kleinen Tunnelspannungen abbildbar sind [36]. Die Abbildbarkeit eines Adsorbats mit dem STM ist unter diesen Bedingungen dadurch bestimmt, ob und inwieweit seine Anwesenheit die Zustandsdichte des Substrats modifiziert. Lang berechnete basierend auf einem Dichtefunktionalansatz solche Zustandsdichten für einzelne Adsorbatatome auf einem strukturlosen Jellium-Substrat [37,38]. Am Ort eines Adsorbatatoms findet eine Umverteilung der Elektronen des Substrats statt, die im Fall von Xe zu einer erhöhten Elektronendichte an der Fermi-Energie in einem Abstand von einigen 0.1 nm über der Oberfläche führt [36]. Abbildung 13 zeigt die berechnete lokale Zustandsdichte (von engl.: Local Density Of States, LDOS), die infolge der Xe-Adsorption

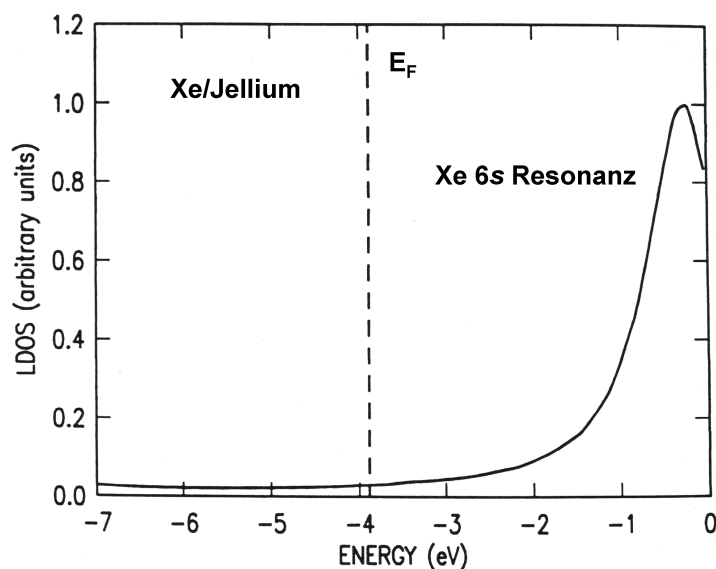


Abb. 13: Im Jellium-Modell berechnete zusätzliche lokale Zustandsdichte, die infolge der Xe-Adsorption über einem Metallsubstrat entsteht. Die Energieachse bezieht sich auf das Vakuumniveau. Aus [36].

zusätzlich zur lokalen Zustandsdichte über einem Metallsubstrat entsteht. Die aus dem $6s$ Orbital des freien Xe-Atoms abgeleitete, verbreiterte $6s$ Resonanz führt zu dieser Zunahme der Zustandsdichte. Der Ausläufer der $6s$ Resonanz, deren Maximum nahe der Vakuumenergie liegt, reicht bis zum Fermi-Niveau, welches durch die gestrichelte Linie in Abb. 13 markiert ist. Somit lässt sich die Abbildbarkeit der Edelgase auch für sehr kleine Tunnelspannungen erklären und wurde zunächst von Eigler et al. am System Xe/Ni(110) experimentell nachgewiesen [36]. Die Abbildbarkeit von Xe auf dem halbmetallischen Substrat Graphit beruht prinzipiell auf dem gleichen Effekt.

Die im Weiteren diskutierten STM-Messungen am System Xe/HOPG wurden durchweg bei Tunnelspannungen von einem bis einigen Volt durchgeführt, da sich aufgrund des damit verbundenen größeren Abstandes zwischen Spitze und Probe eine stabilere Abbildung ergibt. Hierbei war die Polarität an der Probe stets positiv, d.h. der Tunnelprozess fand in die unbesetzten Xe-Zustände statt. Bei negativen Tunnelspannungen war die Abbildung der Xe-Schicht instabil. Für kleine positive Spannungen konnte manchmal das Graphitsubstrat unterhalb der Xe-Schicht abgebildet werden. Eine eindeutige Identifizierung desselben ist über die unterschiedliche Gitterkonstante zwischen der Xe-Schicht und dem Graphitsubstrat in atomar aufgelösten STM-Messungen möglich.

4.3 Ergebnisse früherer Studien

Als Diskussionsgrundlage für die hier vorgestellten STM-Messungen an Xe/HOPG soll zunächst eine kurze Einführung in die aus früheren Studien gewonnenen Ergebnisse gegeben werden.

Ausgehend von einem Gleichgewichtsabstand zwischen zwei Xe-Atomen im Festkörper von $a_{Xe} = 0.434$ nm bei $T = 5$ K [39] würde man aus einem Vergleich mit der Periodizität des Graphitgitters (siehe Abb. 11) von $a_{HOPG} = 0.246$ nm eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur für eine Xe-Adsorbatschicht erwarten, die einen Xe-Xe-Abstand von 0.426 nm aufweist. Die kommensurable $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur des Xe ist in Abb. 14 modellhaft dargestellt, wobei die Graphitatomer jeweils den Eckpunkten der Hexagone entsprechen (siehe Abb. 11). Im rechten Bildteil sind die drei verschiedenen möglichen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Domänen durch die mit den Buchstaben A, B und C gekennzeichneten Registraturen angedeutet. Der um 2% gegenüber dem Gleichgewichtsabstand komprimierte Xe-Xe-Abstand in der idealen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur ist energetisch ungünstig und spielt daher eine entscheidende Rolle in der Ausbildung der im Experiment auftretenden Adsorbatphasen.

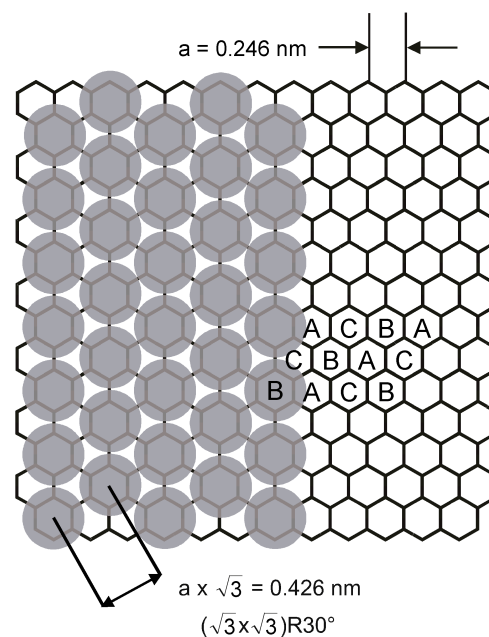


Abb. 14: Schematisches Modell der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur von Xe auf Graphit. Die Xe-Atome sind als graue Kreise, das darunterliegende Graphit als schwarze Hexagone dargestellt. Die drei möglichen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Domänen des Xe sind durch die Buchstaben A, B und C angedeutet. Die gezeigten Xe-Atome entsprechen einer B-Domäne.

Die ersten Strukturuntersuchungen am System Xe/Graphit, die mittels LEED erfolgten, bestätigten eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur [27,28]. Diese Experimente wurden bei einem Xe-Gegendruck im Gasraum über der Probe durchgeführt. Zunächst adsorbiert dabei die erste Monolage Xe auf der Oberfläche. Die weitere Adsorption von Xe-Atomen aus der Gasphase könnte nun zu einer Ausbildung einer zweiten Xe-Lage führen. Da dies anfänglich allerdings energetisch ungünstig ist, werden die weiteren Xe-Atome weiterhin in die erste Lage eingebaut, wodurch diese komprimiert wird und eine kommensurable $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Xe-Struktur entsteht. Die Ausbildung der Bilage und weiterer Lagen erfolgt erst bei tieferen Temperaturen bzw. höherem Xe-Partialdruck. Aufbauend auf den LEED-Studien wurden zahlreiche weitere Experimente mittels THEED und Röntgenbeugung durchgeführt, die zu einem guten Verständnis des Phasendiagramms von Xe/Graphit führten. Referenz [30] gibt dazu einen guten Überblick. In Abhängigkeit von Druck und Temperatur bildet sich zunächst bei höheren Temperaturen und niedrigem Druck eine zweidimensionale Gasphase auf der Oberfläche aus. Diese wird mit abnehmender Temperatur sowie zunehmendem Druck zu einem zweidimensionalen Festkörper und schließlich setzt Multilagenwachstum ein.

Die hier vorgestellten Experimente untersuchen die Xe-Adsorbatstruktur im Submonolagenbereich für den Grundzustand bei tiefen Temperaturen. Daher konzentriert sich die weitere Diskussion auf diesen Bedeckungsbereich.

Hong et al. identifizierten für Xe-Bedeckungen um eine Monolage zahlreiche verschiedene Xe-Phasen [29]. Für die Xe-Monolage wurde bei Temperaturen von $T \leq 60$ K eine kommensurable $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur gefunden und später von anderen Gruppen bestätigt [29,30]. Bei höheren Temperaturen bildet die Xe-Monolage unterschiedliche inkommensurable Xe-Phasen. Aufgrund der für die Ausbildung der kommensurablen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur erforderlichen Kompression ist die Xe-Struktur im Submonolagenbereich bei allen Temperaturen inkommensurabel. Diese inkommensurablen Phasen zeigen eine Domänenstruktur kommensurabler Domänen, die durch inkommensurable Bereiche, den Domänenwänden, voneinander getrennt sind [24]. Solche Domänenwände können lineare oder wabenförmige Netzwerke bilden. Im Fall der Monolagenbedeckung von Xe/Graphit wurde ein wabenförmiges Netzwerk von Domänenwänden im Temperaturbereich von $T = 70 - 80$ K nachgewiesen [29]. Theoretische Arbeiten hatten ein solches wabenförmiges Netzwerk von Domänenwänden für die Xe-Submonolage mit einem Domänendurchmesser von ungefähr 10 nm vorhergesagt [40].

In gewissen Bereichen des Phasendiagramms ist die inkommensurable Xe-Schicht leicht gegenüber den Symmetrieachsen des Graphitsubstrats rotiert [29,30]. Novaco

und McTague [41] hatten solche rotierten Schichten als Möglichkeit der Minimierung der Verspannung in einer Adsorbatschicht theoretisch behandelt. In weiteren Arbeiten wurde die Struktur rotierter inkommensurabler Schichten sowie der Zusammenhang zwischen einer Verkipfung der Domänenwände und der Rotation der Adsorbatschicht modelliert [42-46]. Obwohl rotierte inkommensurable Adsorbatphasen an unterschiedlichen Edelgas-Systemen in Beugungsexperimenten experimentell gefunden wurden [29,30,47-49], konnten bislang keine verkippten Domänenwände nachgewiesen werden. Es gelang lediglich, nicht rotierte wabenförmige Domänenwände am System Xe/Graphit mittels Röntgenbeugung zu identifizieren [29]. In Ref. [29] wird dies auf die mangelnde Intensität in den aus der Überstruktur resultierenden Satelliten in den Bragg-Maxima zurückgeführt.

4.4 Nachweis verkippter Domänenwände

Die STM-Messung in Abb. 15 zeigt einen atomar aufgelösten Oberflächenausschnitt von $35 \times 35 \text{ nm}^2$ einer mit 0.3 ML Xe bedeckten Graphitprobe. Der Abstand zwischen benachbarten Atomen beträgt innerhalb einer Domäne 0.45 nm mit einem abgeschätzten Fehler von etwa $\pm 0.05 \text{ nm}$, der sich aus der Ungenauigkeit der Kalibrierung des Rasterpiezos ergibt. Dieser Abstand entspricht im Rahmen des Fehlers dem erwarteten Wert von 0.426 nm einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Xe-Adsorbatstruktur und schließt gleichzeitig die Möglichkeit aus, dass das darunterliegende Graphitsubstrat Ursache für die atomare Struktur ist. Das STM-Bild wurde mit einem Tunnelstrom von 0.1 nA und einer Tunnelspannung von +3.2 V bezogen auf die Probe aufgenommen, da diese Spannung eine stabile Abbildung der Oberfläche erlaubte. Die Xe-Atome in Abb. 15 bilden hexagonale Domänen mit einem Durchmesser von etwa 15 Atomen und sind durch Domänenwände voneinander getrennt, die als weicher Kontrast mit einer Breite von mehreren Atomreihen abgebildet werden. Dabei erscheinen die Atome der Domänenwände dunkler als die Xe-Atome in den Domänen. Der Ursprung dieses Kontrastes im Konstantstrom-Signal wird in Abschnitt 4.7 diskutiert.

Die Anordnung der Xe-Domänen in einer hexagonalen wabenförmigen Struktur ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung einer inkommensurablen Phase, die für eine Xe-Bedeckung von 0.9 ML für Temperaturen $T \leq 60 \text{ K}$ gemessen wurde [29], sowie mit theoretischen Vorhersagen einer hexagonalen Domänenstruktur [40].

Anhand von Abb. 16 lässt sich die atomare Struktur der Xe-Adsorbatschicht behandeln. In Abb. 16 (a) ist ein Oberflächenbereich von $16 \times 16 \text{ nm}^2$ so dargestellt, dass dichtgepackte Xe-Reihen vertikal verlaufen. Zur Illustration zeigen Abb. 16 (b) und (c) schematische Modelle der Xe-Schicht. Die Xe-Atome sind – wie bereits in Abb. 14 erläutert – in den drei möglichen Domänen A, B und C angeordnet, die jeweils eine

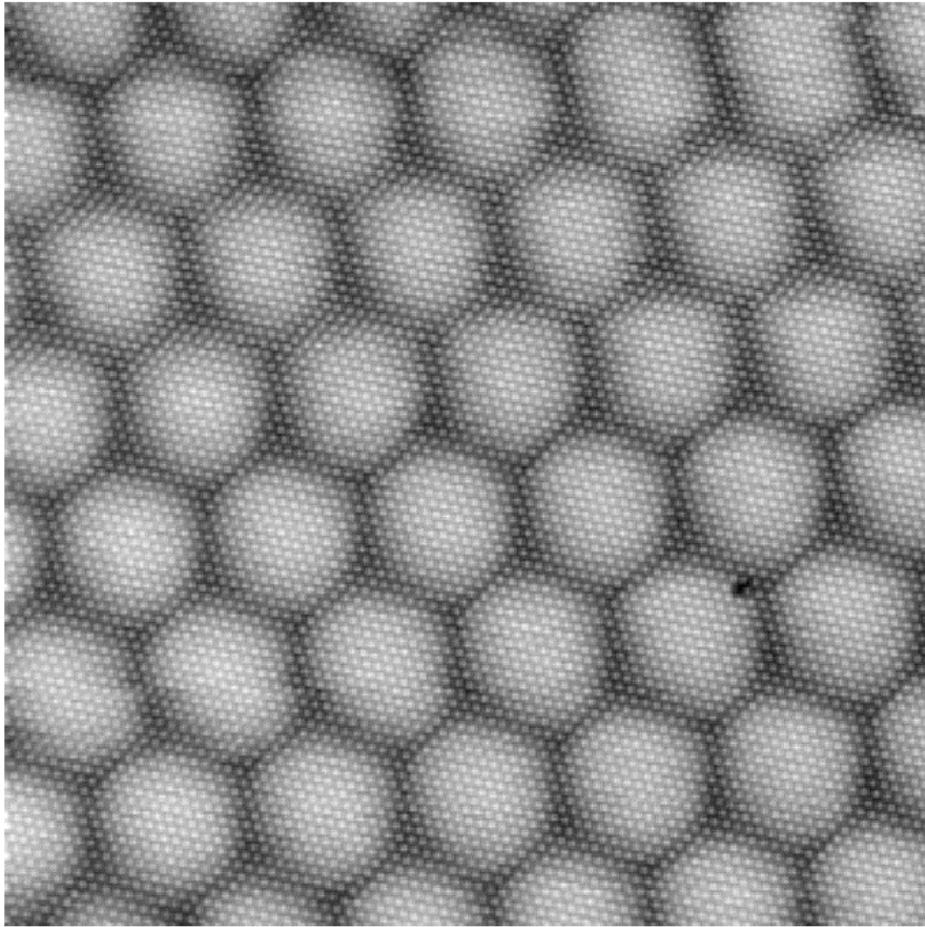


Abb. 15: STM-Bild ($35 \times 35 \text{ nm}^2$) einer Xe bedeckten Graphitoberfläche in atomarer Auflösung. Die Xe-Atome bilden eine wabenförmige Überstruktur (siehe Text). Tunnelspannung: $V_T = 3.2 \text{ V}$; Tunnelstrom: $I = 0.1 \text{ nA}$.

kommensurable $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur bezogen auf das Graphitsubstrat besitzen. Beim Übergang von einer Domäne auf eine benachbarte Domäne entlang einer Xe-Atomreihe sind diese jeweils um die halbe Graphitgitterkonstante $a_{\text{HOPG}}/2 = 0.123 \text{ nm}$ verschoben. In Abb. 16 (a) ist diese Verschiebung als leichte Verzerrung der Xe-Atomreihe beim Überqueren einer Domänenwand zu erkennen.

Im Gegensatz zum Modell sogenannter „scharfer superleichter Domänenwände“, bei dem in den Bereichen zwischen den Domänen keine Xe-Atome adsorbiert wären, ist der gesamte Bereich mit Xe-Atomen bedeckt. Aufgrund der nur geringen Korrugation des Adsorptionspotenzials vom Graphit sind vollständig unbedeckte Bereiche energetisch ungünstig [24]. Die weichen Domänenwände mit einer Ausdehnung in der Größenordnung der Domänen stehen im Einklang mit theoretischen Vorhersagen [40].

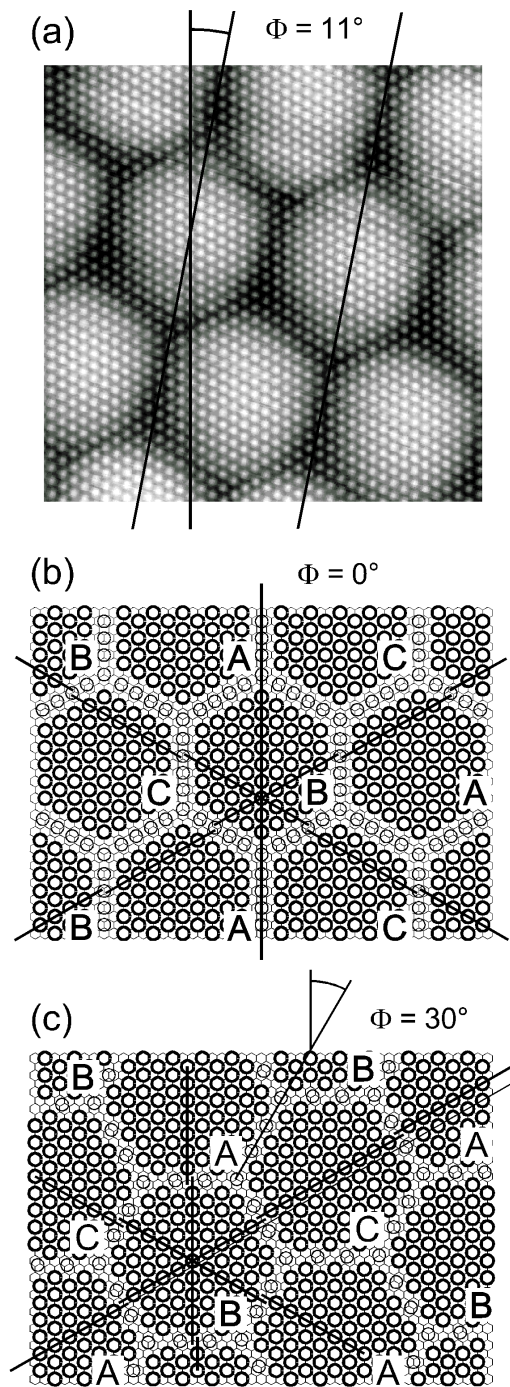


Abb. 16: (a) STM-Bild ($16 \times 16 \text{ nm}^2$) von Xe/HOPG. (b) und (c) zeigen schematische Modelle der Xe-Struktur mit unterschiedlichen Orientierungen der Domänenwände. Φ bezeichnet den Winkel zwischen den Domänenwänden und den Atomreihen des Xe. Die Xe-Atome (fett gedruckte Kreise) sind in drei möglichen Domänen A, B und C angeordnet. Die Xe-Atome der Domänenwände sind als dünn gedruckte Kreis dargestellt (siehe Diskussion im Text). Aus [32].

Die Domänengröße in Abb. 15 und 16 (a) beträgt etwa 5 nm (gemessen zwischen zwei gegenüberliegenden Domänenwänden). Bei der Untersuchung verschiedener Bedeckungen deutlich unter einer Monolage Xe fanden sich Domänengrößen zwischen $L = 5 - 10$ nm ohne systematische Abhängigkeit von der Xe-Bedeckung. Die Xe-Atome sind bei Temperaturen von $T = 50$ K sehr mobil auf der HOPG-Oberfläche, so dass sich Inseln ausbilden. Eine Abschätzung der Größe der Xe bedeckten Oberflächenbereiche mit dem STM ergab große, monoatomar hohe Inseln auf einer Größenskala von μm . Daher sollten die beobachteten Strukturen bedeckungsunabhängig sein.

Der entscheidende Parameter in der Ausbildung der Domänen ist die Adsorptionstemperatur bzw. die maximal erreichte Temperatur bei der Übergabe in das STM mittels Wobblestick. Ein weiterer möglicher Einfluss mag sich aus dem Abkühlprozess im STM auf $T = 5$ K ergeben. Dieses Abkühlen dauert einige Minuten. Obwohl die Zeitskala für das Erreichen des thermischen Gleichgewichts bei $T = 5$ K größer sein kann, sollte sich die Struktur der Adsorbatschicht nach dem Abkühlen in einem Zustand nahe dem Grundzustand bei tiefen Temperaturen befinden. Es kann jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass Temperaturunterschiede während des Adsorptionsprozesses, der den Anfangspunkt des Abkühlens darstellt, einen Einfluss auf die spätere Struktur der Xe-Schicht haben. Für eine Abschätzung dieses Effekts lassen sich Messdaten von Hong et al. [29] heranziehen. In diesen Experimenten wurde eine Variation der Domänengröße um einen Faktor 2 für eine Temperaturänderung von $\Delta T = 14$ K für leicht variierende Bedeckungen gefunden. Da die Temperaturvariation in den vorliegenden Experimenten von vergleichbarer Größe ist, kann die unterschiedliche Domänengröße auf eine variierende Adsorptions- und Übergabetemperatur zurückgeführt werden.

Bei Betrachtung der STM-Messungen von Abb. 15 und 16 (a) fällt auf, dass die Domänenwände der wabenförmigen Überstruktur nicht wie im Modell von Abb. 16 (b) schematisch gezeigt parallel zu den Xe-Atomreihen verlaufen. Der in Abb. 16 (a) markierte Winkel beträgt $\Phi = 11^\circ$. Eine systematische Auswertung von STM-Bildern der ungestörten Xe-Überstruktur ergab einen Verkippungswinkel der Domänenwände von $\Phi = 10^\circ - 15^\circ$.

Für Bedeckungen im Submonolagenbereich wurde in früheren Experimenten gemessen, dass das Beugungsmuster der inkommensurablen Xe-Phase im Grundzustand bei tiefen Temperaturen um einen Winkel von maximal $\pm 0.6^\circ$ [29] und $\pm 0.4^\circ$ [30] gegenüber der idealen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Phase verdreht ist. Diese Rotation steht im Einklang mit der bereits erwähnten Theorie von Novaco und McTague [41], welche eine Rotation zur Minimierung der Verspannung in der Adsorbatschicht vorhersagt. Die theoretischen Arbeiten von Shiba [42,43] und Villain [44] zeigten, dass eine Rotation der

Adsorbatschicht um einen Winkel φ zu einer Verkippung der Domänenwände um den Winkel Φ in Beziehung gesetzt werden kann. Diese Überlegungen besagen, dass sich der Winkel φ proportional zu Φ und dem inversen Abstand der Domänenwände verhält. Da nun φ derjenige Winkel ist, der in Beugungsexperimenten gemessen wird, lässt sich anhand der neuen STM-Ergebnisse, die erstmals einen direkten Zugang zu Φ ermöglichen, der Zusammenhang dieser beiden Größen diskutieren.

Die Modelle in Abb. 16 zeigen die Situation für zwei ausgewählte Winkel $\Phi = 0^\circ$ (Abb. 16 (b)) und $\Phi = 30^\circ$ (Abb. 16 (c)). $\Phi = 30^\circ$ wurde gewählt, da sich hierfür die größte Rotation φ ergibt. Dies folgt aus einfachen Symmetrieüberlegungen und wird weiter unten deutlich. Für den in Abb. 16 (b) dargestellten Fall von $\Phi = 0^\circ$ erkennt man, dass Linien entlang der Xe-Atomreihen jeweils nur zwei der drei möglichen Domänen A , B und C kreuzen. Somit ist die Nettoverschiebung der Atomreihen gemittelt über viele Domänen und der daraus resultierende Rotationswinkel φ der gesamten Adsorbatschicht gleich null. Die analoge Überlegung gilt für die Verkippungswinkel $\Phi = n \times 60^\circ$, wobei n für eine ganze Zahl steht. Im Fall $\Phi = 30^\circ$ hingegen kreuzen diese Linien entlang der Xe-Atomreihen (siehe Abb. 16 (c)) immer nacheinander alle drei verschiedenen Xe-Domänen, so dass sich ein von null verschiedener Wert für die Rotation φ der gesamten Schicht ergibt. Zusätzlich folgt hieraus ein Maximum der Rotation für Winkel $\Phi = (2n + 1) \times 30^\circ$, da die Linien entlang der Atomreihen dann die größte Zahl verschiedener Domänen kreuzen.

Bedingt durch die drei verschiedenen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Domänen wird die zunächst sechszählige Symmetrie des Wabenmusters zu einer dreizähligen Symmetrie. Ausgehend von einer Rotation der Xe-Adsorbatschicht um den Winkel φ , die einer Verkippung der Domänenwände um Φ entspricht, findet man eine Rotation der Schicht um $-\varphi$ für eine Verkippung von $\Phi + 60^\circ$. Diese Eigenschaften lassen sich über die Beziehung

$$\varphi \approx (a_{HOPG}/L) \sin(3\Phi) \quad (18)$$

zusammenfassen, die den Vorhersagen der Referenzen [42-44] im Winkelbereich von $\Phi \ll 30^\circ$ entspricht.

Obwohl in dieser vereinfachenden Betrachtungsweise vernachlässigt wird, dass die Rotation des Beugungsmusters ein Interferenzeffekt ist, eignet sich Gleichung (18) für eine semiquantitative Abschätzung. Mit den gemessenen Werten $\Phi = 10^\circ - 15^\circ$ und Domänengrößen von $L = 5 - 10$ nm ergibt sich eine Rotation der Xe-Lage in der Größenordnung von 1° , die in Übereinstimmung mit den in Beugungsexperimenten gemessenen Rotationswinkeln [29, 30] steht. Auf diese Weise war es möglich, den größeren Verkippungswinkel der Domänenwände als Ursache für den kleineren Rotationswinkel der Xe-Adsorbatschicht zu identifizieren.

Zur Illustration der Verkipfung der Domänenwände sei abschließend das in Abb. 17 gezeigte Modell diskutiert. Abbildung 17 (a) zeigt zunächst das Schema eines Graphitsubstrats, bei dem die Adsorptionsplätze der drei verschiedenen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Domänen in rot, gelb und blau eingefärbt sind. Würde man nun eine Lochmaske einer idealen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur darüber legen, so erhielte man flächendeckend eine der drei möglichen Domänen. In Abb. 17 (b) ist eine für das System Xe/HOPG realistischere Lochmaske einer um einige Prozent vergrößerten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur überlagert. Das entstehende Moiré-Muster ergibt ein Domänenmuster, das der wabenförmigen Überstruktur der Xe-Domänen in den STM-Messungen ähnelt. Dabei liegen die Domänengrenzen parallel zu den entstehenden Atomreihen der Domänen. Eine Verdrehung der Lochmaske um einen kleinen Winkel φ (siehe Abb. 17 (c)) führt zu einer Rotation des Domänenmusters um einen wesentlich größeren Winkel Φ . Da die Verdrehung der Lochmaske der Rotation der Adsorbatschicht um den Winkel φ und die Rotation des Domänenmusters einer Verkipfung der Domänenwände um den gleichen Winkel Φ entspricht, lassen sich gewisse Eigenschaften des realen Systems Xe/HOPG an diesem vereinfachenden Modell erkennen. So veranschaulicht das Moiré-Muster, dass die Xe-Schicht nur wenig von der sich aus dem Festkörper-Gleichgewichtsabstand ergebenden Struktur abweicht, wenn sie die in den STM-Bildern beobachtete Überstruktur bildet. Die starre Lochmaske im Modell ist allerdings eine zunächst unrealistische Annahme. Abbildung 17 illustriert jedoch den Zusammenhang zwischen der Rotation der Adsorbatschicht und der damit verbundenen größeren Verkipfung der Domänenwände, auch wenn sich die absoluten Werte dieser Winkel im realen System erst aus der Adsorbat-Adsorbat- und der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung am jeweiligen Punkt des Phasendiagramms ergeben.

4.5 Lokale Eigenschaften der Domänenwände

Neben den Fragestellungen zu langreichweitigen periodischen Eigenschaften von Adsorbatschichten lassen sich mit dem STM insbesondere lokale Details solcher Systeme untersuchen. Im folgenden Abschnitt werden Veränderungen in der Xe-Schicht diskutiert, die durch zusätzliche Adsorbate oder Stufenkanten am Rand der Xe-Bereiche sowie gezielt aus der Schicht entfernte Xe-Atome entstehen.

4.5.1 Adsorbatinduzierte Verzerrungen

Abbildung 18 zeigt eine typische STM-Messung der Größe $200 \times 200 \text{ nm}^2$, in der die Domänenwände deutlich als helles Wabenmuster zu erkennen sind. Die Oberfläche ist lokal von zufällig verteilten Adsorbaten verunreinigt, die in der STM-Aufnahme als helle Bereiche erscheinen.

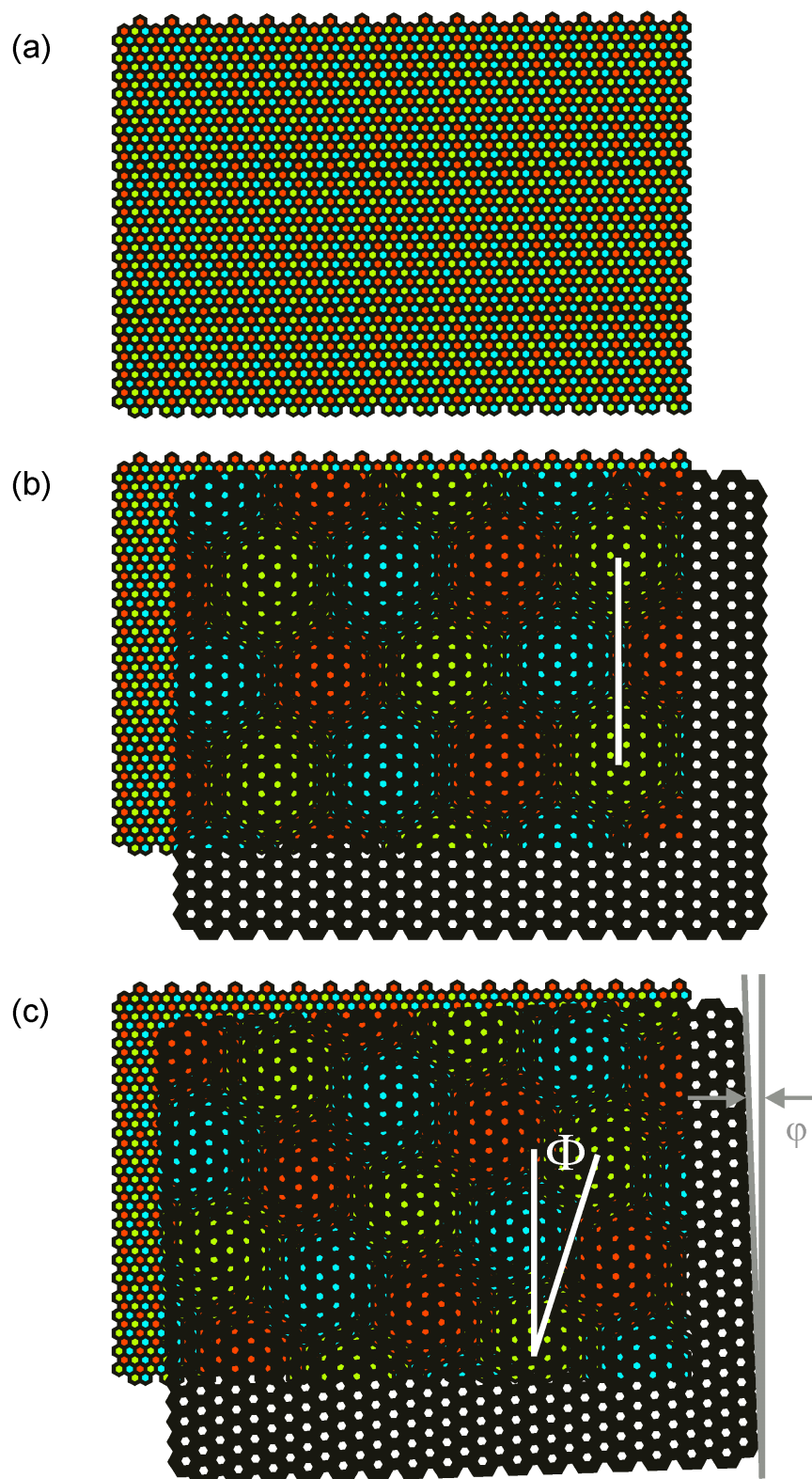


Abb. 17: Moiré-Modell der Xe-Struktur auf Graphit. (a) Schema des Graphitsubstrats. (b) Moiré-Muster für eine nicht rotierte Lochmaske. (c) Moiré einer Lochmaske mit einem kleinem Rotationswinkel gegenüber dem Substrat (siehe Diskussion im Text).

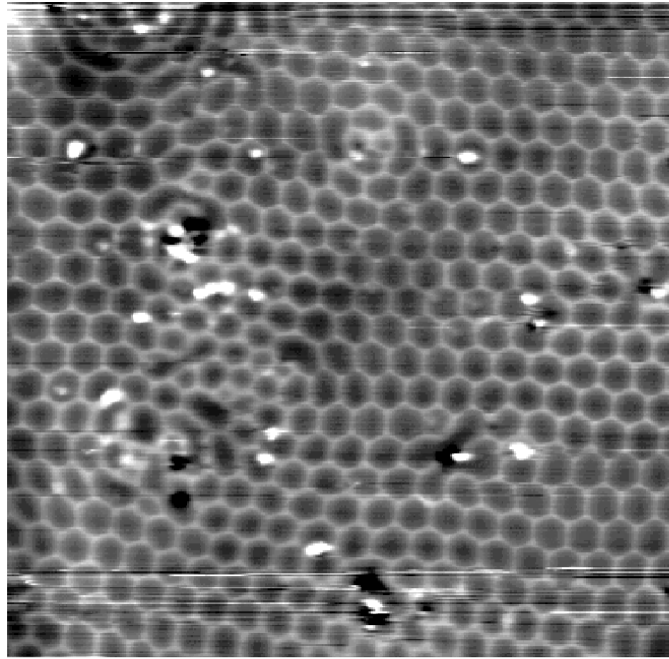


Abb. 18: STM-Messung ($200 \times 200 \text{ nm}^2$) von Xe auf Graphit. Das Bild zeigt adsorbatinduzierte Verzerrungen in der Xe-Struktur. Tunnelspannung: $V_T = 4.5 \text{ V}$; Tunnelstrom: $I = 0.1 \text{ nA}$. Aus [32].

Der invertierte Kontrast zwischen Domänen und Domänenwänden im Vergleich zu den Abbildungen aus Abschnitt 4.4 hat seine Ursache in den unterschiedlichen Tunnelspannungen. Das STM-Bild in Abb. 18 wurde mit einer höheren Tunnelspannung von $V_T = 4.5 \text{ V}$ gemessen. Der Ursprung des invertierten Kontrastes wird in Abschnitt 4.7 näher beleuchtet.

Die Adsorbate verursachen Verzerrungen der ungestörten wabenförmigen Domänenwände [32], die in einer theoretischen Arbeit von Villain [50] vorhergesagt wurden.

Ein hexagonales Netzwerk von Domänenwänden hat die bemerkenswerte Eigenschaft, dass bei einer Vergrößerung aller Seiten eines Hexagons um die in Abb. 19 eingezeichnete Länge δl die Gesamtlänge aller Domänenwände sowie die Zahl der Kreuzungspunkte konstant bleiben. Die sich dabei ändernden Abstände gegenüberliegender Domänenwände liefern einen nur kleinen Beitrag zur Gesamtenergie des Domänenmusters, der mit zunehmenden Abständen exponentiell abnimmt. Betrachtet man nun den Fall einer mit Adsorbaten kontaminierten Oberfläche, so verursachen diese eine lokale Präferenz für eine der drei möglichen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Domänen. Dies kann dazu führen, dass die ursprünglich gegenüber einer Anordnung regelmäßiger hexagonaler Domänen energetisch ungünstigere verzerrte Domänenstruktur in der vorliegenden Situation einen Energiegewinn bedeutet.

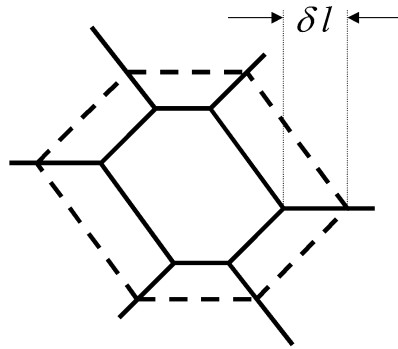


Abb. 19: Illustration eines hexagonalen Netzwerks von Domänen. Bei Änderung aller Seiten eines Hexagons um die Länge δl bleiben die Gesamtlänge der Domänenwände und die Zahl der Kreuzungspunkte konstant. Aus [50].

4.5.2 Einfluss von Stufenkanten

Weitere Aspekte der lokalen Eigenschaften der Domänenwände lassen sich aus der Struktur der Adsorbatschicht an den Stufenkanten der dicht gepackten Xe-Inseln ableiten [51]. Das STM-Bild in Abb. 20 (a) zeigt einen $65 \times 100 \text{ nm}^2$ großen Oberflächenausschnitt im Bereich einer solchen Stufenkante. Im unteren Abschnitt ist eine Xe bedeckte Fläche mit der charakteristischen wabenförmigen Domänenstruktur erkennbar. Der obere schwarz dargestellte Teil der Messung bildet einen unbedeckten Graphitbereich. Die Höhe der Stufenkante beträgt $0.21 \pm 0.02 \text{ nm}$ und ist damit mit der auf Metalloberflächen gemessenen Höhe von Xe-Inseln vergleichbar [52]. Die simultane Abbildung der Xe-Domänenstruktur und einer Xe-Inselstufe in einer STM-Messung dieser Größe stellt eine experimentell schwierig zu realisierende Aufgabe dar, da einerseits das Rastern im Xe bedeckten Bereich eine hohe Stabilität der Tunnelspitze erfordert und andererseits die Xe-Stufenkante abgebildet werden muss.

Die wabenförmige Struktur der Xe-Domänen dehnt sich bis zur Stufenkante aus, deren Orientierung entlang der dicht gepackten Richtungen der Xe-Atomreihen verläuft. Dies lässt sich anhand des Richtungswechsels der Stufenkante vom linken zum rechten Bildteils in Abb. 20 (a) um einen Winkel von 120° nachvollziehen.

Der in Abb. 20 (a) grau markierte Ausschnitt von $25 \times 45 \text{ nm}^2$ ist in Abb. 20 (b) mit atomarer Auflösung erneut gemessen worden. Die Kinks der Stufenkante (auch Halbkristalllage, da diese Atome die Hälfte der nächsten Nachbarn im Vergleich zum Festkörper besitzen) sind deutlich zu erkennen. Es fällt auf, dass sich diese häufig im Bereich der Domänenwände befinden. Hieraus lässt sich eine energetische Präferenz für die Adsorption der Xe-Atome innerhalb der kommensurablen Xe-Domänen ableiten, was eine qualitative Bestätigung einer früheren Modellrechnung [53] ist.

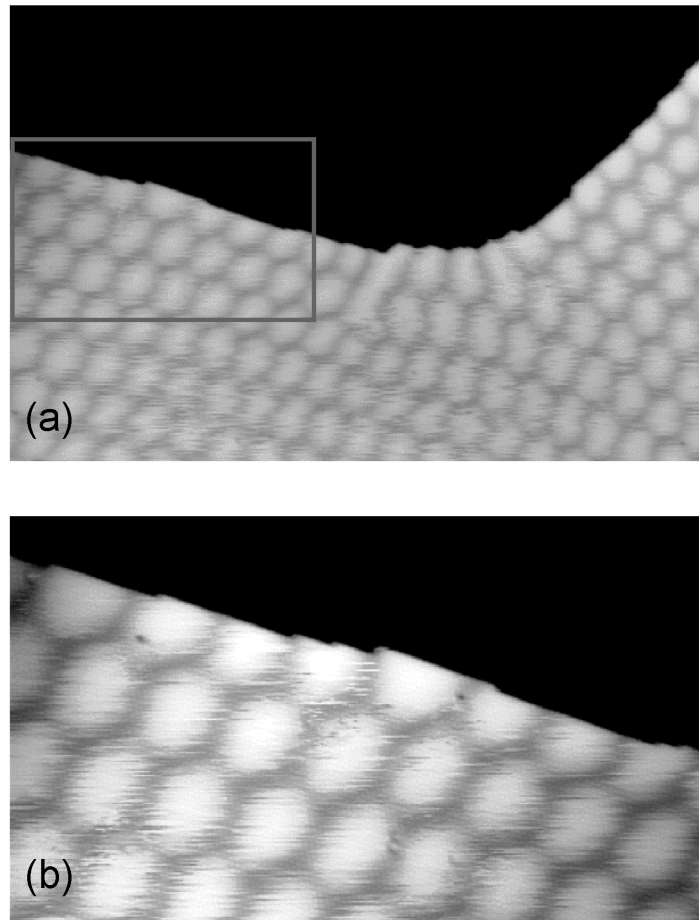


Abb. 20: STM-Bilder von Xe auf Graphit im Bereich einer Stufenkante des Xe. (a) Bildgröße: $65 \times 100 \text{ nm}^2$. (b) STM-Messung des in (a) grau markierten Bereichs in atomarer Auflösung. Bildgröße: $25 \times 45 \text{ nm}^2$. Tunnelspannung: $V_T = 3.2 \text{ V}$. Tunnelstrom: $I = 0.1 \text{ nA}$. Aus [51].

Ferner zeigt sich eine gewisse Beeinflussung der Xe-Domänenstruktur in der Nähe der Stufenkante. Die Domänenwände verlaufen senkrecht zu den dichtgepackten Stufenkanten der Xe-Insel und sind somit um einen Winkel von $\Phi = 30^\circ$ gegenüber den Xe-Atomreihen verkippt. Diese Orientierung unterscheidet sich von der in Abschnitt 4.4 beobachteten Verkipfung von $\Phi = 10^\circ\text{-}15^\circ$ im Fall der ungestörten Überstruktur weit entfernt von einer Stufenkante im Inneren eines Xe-Bereichs. Die Stufenkante kreuzt die Domänen an ihrem größten Durchmesser, so dass die Zahl der Xe-Atome auf kommensurablen Adsorptionsplätzen, d.h. innerhalb einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Domäne, maximal wird. Dies ist eine erneute Bestätigung für die energetische Bevorzugung dieser Adsorptionsplätze. In der Nähe der Richtungsänderung der Stufenkante zeigt sich eine gewisse Verzerrung der Xe-Domänen, wobei der Verlauf der Domänenwände stets senkrecht zur Stufenkante bleibt.

Abschließend lässt sich vermerken, dass die langen geraden Stufenkanten der Xe-Inseln und das ungestörte wabenförmige Domänenmuster sowie die Orientierung und Position der Stufenkante relativ zu den Domänen Indikatoren für eine Adsorbatschicht nahe der Gleichgewichtsstruktur sind.

4.5.3 Nanostrukturierung in der Xenon-Schicht

Rastersondenverfahren eignen sich neben der Untersuchung auch zur Modifikation von Oberflächen. In diesem Zusammenhang wurden unterschiedliche Ansätze verfolgt. Einen guten Überblick zu diesem Thema geben die Referenzen [54] und [55]. Die Möglichkeiten reichen vom direkten mechanischen Kontakt zwischen Spitze und Probe über die Felddesorption von Material an der Tunnelspitze und lithografische Verfahren, bei denen die aus der Spitze in die Probe tunnelnden Elektronen einen elektronenempfindlichen Film belichten, bis hin zur atomaren Manipulation einzelner Atome und Moleküle an der Oberfläche. Letztere Experimente strahlen eine besondere Faszination aus, da sie den Weg zu einer Speicherung von Daten auf atomarer Skala öffnen. Der kommerzielle Wert dieser Datenspeicherung ist jedoch aufgrund der geringen Schreibgeschwindigkeit sowie den aufwändigen experimentellen Bedingungen zunächst gering. Die ersten Manipulationsexperimente gelangen Eigler et al. am System Xe/Ni(110) [56]. Weitere Arbeiten sind z.B. die Quantum Corrals von Crommie et al. [57], bei denen Adsorbataatome zu einer ringförmigen Struktur zur Untersuchung von Quanten-Größeneffekten angeordnet wurden, und die Manipulationen von CO auf Kupfer [58].

Der hier verfolgte Ansatz zur Oberflächenmodifikation auf atomarer Skala geht einen etwas anderen Weg. Statt einzelne Atome oder Moleküle auf einer Oberfläche mit der Tunnelspitze zu verschieben, werden gezielt einzelne bis einige Atome aus einer geschlossenen Xe-Schicht entfernt. In Abb. 21 ist das Ergebnis eines solchen Strukturierungsexperiments gezeigt, bei dem versucht wurde, „E I“ (die Abkürzung für „Experimentelle Physik I“) in die Xe-Schicht zu schreiben. Die STM-Messung hat eine Größe von $20 \times 20 \text{ nm}^2$. Dunkel dargestellte Bereiche sind fehlende Atome oder Gruppen von Atomen in der Xe-Schicht. Die eigentliche Abbildung der Oberfläche erfolgte bei einer Tunnelspannung von $V_T = 3.2 \text{ V}$ und einem Tunnelstrom von $I = 0.1 \text{ nA}$. Durch Anlegen kurzer Spannungspulse an die Tunnelspitze von $V_T = 5.5 \text{ V}$ und einer Dauer von 100 ms kommt es zu einer Desorption von Xe-Atomen. Eine gezielte Strukturierung wird dadurch erreicht, dass die Oberfläche im Konstantstrom-Modus gemessen und an den gewünschten Stellen die kurzen Spannungspulse per Mausklick ausgelöst werden. Am Rande sei vermerkt, dass man bei der hier verwendeten Buchstabengröße eine Speicherdichte von etwa 10^8 DIN A4-Seiten pro cm^2 erhält.

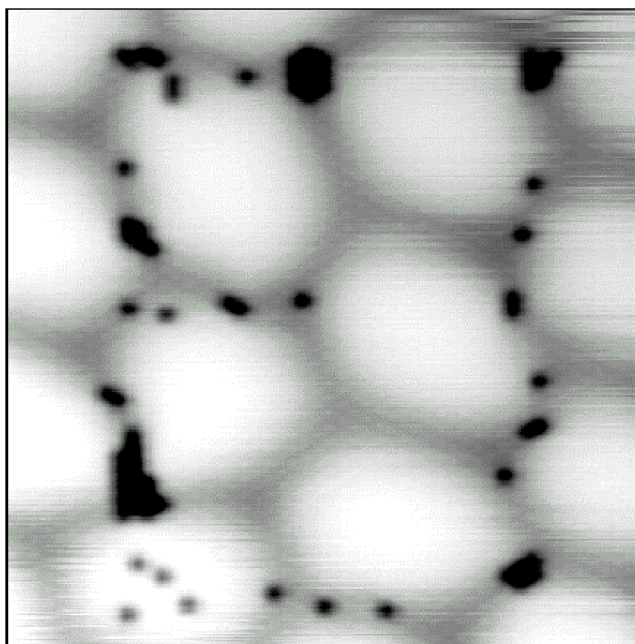


Abb. 21: STM-Bild ($20 \times 20 \text{ nm}^2$) eines nanostrukturierten Bereichs von Xe auf Graphit. Durch gezielte Desorption einzelner bis einiger Xe-Atome wurde „E I“ in die Xe-Schicht geschrieben.

Es fällt auf, dass diese Leerstellen fast ausschließlich innerhalb von Domänenwänden liegen, obwohl während der Strukturierung versucht wurde, Atome aus den kommensurablen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Domänen zu desorbieren. Die Xe-Schicht reagiert infolge der Desorption mit einer Umordnung des Domänenmusters, da die Adsorption innerhalb einer Domäne, wie in Abschnitt 4.5.2 ausgeführt, energetisch günstiger ist. Ferner kam es während der wiederholten Abbildung des Oberflächenbereichs teilweise zur Koaleszenz der Einzelleerstellen.

Die durch die Spannungspulse induzierte Desorption von Xe-Atomen wird in der Literatur über eine Ionisation und sich anschließende Felddesorption erklärt [59, 60]. Eine notwendige Voraussetzung hierfür ist die Existenz eines negativen Ions, die im Fall von Xe nachgewiesen werden konnte [61]. Die Lebensdauer dieses Ions beträgt bei Xe mehr als 10^{-4} s und sollte daher für den Desorptionsprozess ausreichen.

4.6 Dynamik von Domänenwänden bei $T = 5 \text{ K}$

Neben statischen strukturellen Eigenschaften von Adsorbatschichten sind dynamische Phänomene wie z.B. spontane Änderungen der Struktur in der Nähe von Phasenübergängen zwischen zwei Adsorbatphasen von weitreichendem theoretischen Interesse. Anhand der nachfolgenden Messung wird das Potenzial des STM zur Untersuchung solcher dynamischer Eigenschaften am Beispiel des Systems Xe/Graphit deutlich [51].

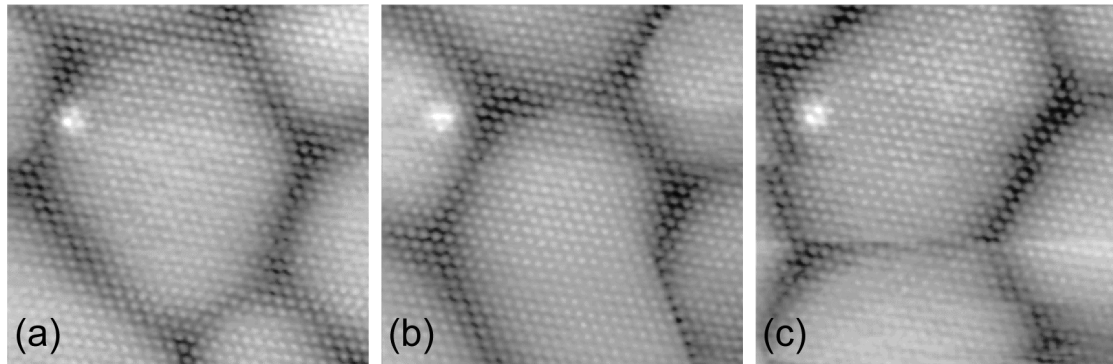


Abb. 22: Serie von drei nacheinander aufgenommenen STM-Bildern des gleichen Oberflächenausschnitts ($14 \times 14 \text{ nm}^2$). Die Xe-Schicht zeigt verzerrte Domänen, die sich von Bild zu Bild ändern. In Messung (b) hat sich eine Versetzung gebildet. Aus [51].

Abbildung 22 zeigt eine Serie von drei STM-Bildern mit atomarer Auflösung der Größe $14 \times 14 \text{ nm}^2$, die nacheinander an der gleichen Oberflächenstelle aufgenommen wurden. Dies lässt sich an dem hellen Adsorbat im linken oberen Bildteil erkennen. Die Zeit für die Aufnahme einer STM-Messung betrug $t = 600 \text{ s}$. Die Xe-Atome bilden unregelmäßige hexagonale Domänen mit einem Durchmesser von 5 - 10 nm. Vergleicht man nun Abb. 22 (a) und (b), so fällt auf, dass sich die Adsorbatstruktur wesentlich verändert hat. Unten rechts in Abb. 22 (b) wurde eine Versetzung gebildet, die in Abb. 22 (c) wieder vollständig verschwunden ist. Zusätzlich haben die Xe-Domänen eine regelmäßigere Form angenommen. In einer Serie von insgesamt 23 STM-Bildern traten zahlreiche ähnliche Ereignisse auf, die zunächst überraschen, da man Dynamik in der Xe-Schicht bei $T = 5 \text{ K}$ nicht erwarten würde.

Theoretische Arbeiten von verschiedenen Gruppen [62,63] haben allerdings die Bildung von Versetzungen für inkommensurable zweidimensionale Adsorbatphasen mit einer periodischen Domänenwandstruktur diskutiert. Coppersmith et al. [62,64] sagten voraus, dass solche inkommensurablen Phasen instabil gegenüber der spontanen Bildung und dem Verschwinden von Versetzungen unabhängig von der Temperatur sein können und demnach bei allen Temperaturen flüssige Phasen bilden. Zur Illustration zeigt Abb. 23 eine aus [64] entnommene Schemazeichnung eines Domänennetzwerks einer wabenförmigen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur mit einer Versetzung, die durch einen Pfeil markiert ist.

Ein entscheidender Parameter für die Stabilität inkommensurabler Phasen ist die Zahl p der unterschiedlichen kommensurablen Domänen. Im speziellen Fall einer wabenförmigen Domänenwandanordnung finden Coppersmith et al. stabile Phasen nur für

$p \geq 7.5 \pm 1.5$, so dass man für das System Xe/Graphit aufgrund der $p = 3$ möglichen kommensurablen Domänen der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur Instabilität erwartet.

Als zweite Voraussetzung für die spontane Bildung von Versetzungen darf die Adsorbatschicht lediglich schwach inkommensurabel sein, d.h. sie muss sich im Phasendiagramm in der Nähe eines Übergangs zu einer kommensurablen Phase befinden. Im vorliegenden Fall von Xe/Graphit stammt die hierfür erforderliche Kompression der Xe-Schicht von einer mit Adsorbaten verunreinigten Oberfläche, da das Xe unter UPS-Kontrolle adsorbiert wurde. Wie in Abschnitt 4.5.1 diskutiert, führt dies zu Verzerrungen in der wabenförmigen Domänenstruktur. Die von den Verunreinigungen verursachten Verspannungen in der Xe-Schicht bringen diese lokal in die Nähe der kommensurablen Phase. Damit ist die hier vorgestellte Messung ein eindrucksvoller experimenteller Nachweis der theoretischen Vorhersagen.

Ein wesentlicher Aspekt, der Erwähnung finden muss, ist der mögliche Einfluss der Messung auf die Dynamik des Systems. Obwohl man eine Veränderung der Xe-Struktur durch die Tunnelspitze während der Datenaufnahme nicht vollständig ausschließen kann, erscheint dies jedoch unwahrscheinlich, da das spontane Auftreten solcher Versetzungen an regelmäßigen Xe-Überstrukturen in vergleichbaren Serien nicht beobachtet wurde. Somit wird die Instabilität der verzerrten Domänenstruktur selbst bei der vorliegenden Temperatur von $T = 5$ K deutlich. Zusätzlich zum thermischen Beitrag könnte Energie in das System z.B. über inelastische Tunnelprozesse eingebracht werden und auf diese Weise die Adsorbatstruktur beeinflussen.

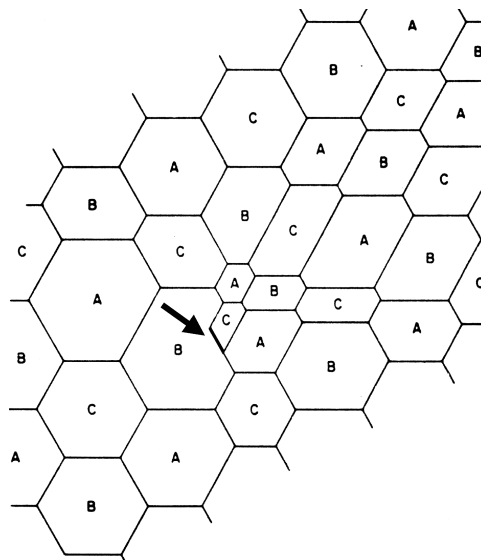


Abb. 23: Schemazeichnung eines Domänennetzwerks einer wabenförmigen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur mit einer Versetzung, die durch einen Pfeil markiert ist. Aus [64].

4.7 Spannungsabhängiger Kontrast im Konstantstrom-Modus

Im folgenden Kapitel soll der bereits angedeutete tunneltenspannungsabhängige Kontrast im Konstantstrom-Modus zwischen Domänen und Domänenwänden der Xe-Schicht näher beleuchtet werden. Auf diese Weise wird deutlich, dass sich auch aus Konstantstrom-Messungen spektroskopische Informationen über die untersuchte Oberfläche extrahieren lassen.

Die Übersichtsmessung in Abb. 15 – gemessen bei einer Tunneltenspannung $V_T = 3.2 \text{ V}$ – hatte eine erhöhte Darstellung der Domänen im Vergleich zu den Domänenwänden gezeigt, während bei einer größeren Tunneltenspannung von $V_T = 4.5 \text{ V}$ (siehe Abb. 18) die Domänenwände höher abgebildet wurden. Eine systematische Untersuchung der Spannungsabhängigkeit ist in Abb. 24 gegeben. Die Bilderserie aus sechs Bildern zeigt jeweils den gleichen Oberflächenausschnitt von $20 \times 20 \text{ nm}^2$. Dies lässt sich an der Leerstelle in der Xe-Schicht im unteren Bildteil erkennen. Ausgehend von Abb. 24 (a) wurde im vorliegenden Experiment die Tunneltenspannung von $V_T = 0.8 \text{ V}$ in Schritten von $\Delta V_T = 0.1 \text{ V}$ bis auf $V_T = 5.5 \text{ V}$ erhöht. Die Rasterrichtung ist in dieser

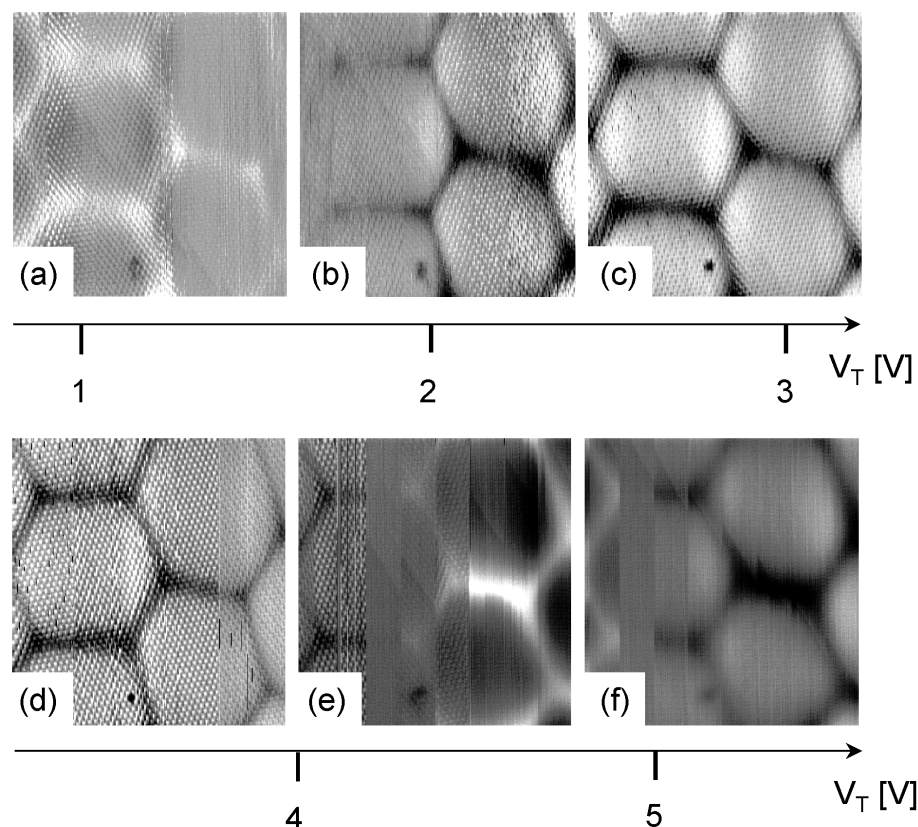


Abb. 24: Serie aus sechs STM-Bildern des gleichen Oberflächenausschnitts ($20 \times 20 \text{ nm}^2$), in der die Tunneltenspannung im Bereich von 0.8 bis 5.5 V variiert wurde. Der spannungsabhängige Kontrast ist im Text diskutiert.

Darstellung vertikal. Die einzelnen Messungen bestehen aus 400 Linien, so dass alle 50 Linien die Tunnelspannung um $\Delta V_T = 0.1$ V erhöht wurde.

Wie in Abschnitt 4.2 erwähnt, konnte die Xe-Schicht nur bei positiven Tunnelspannungen größer $V_T = 0.5$ V stabil abgebildet werden. Bei niedrigen Spannungen erscheinen die Domänenwände zunächst höher als die Domänen (siehe Abb. 24 (a)). In den STM-Bildern (Abb. 24 (a)-(d)) sind zusätzlich die atomar aufgelösten Xe-Atome zu sehen. Mit steigender Tunnelspannung kommt es bei etwa $V_T = 1.6$ V zum Verschwinden des Kontrastes und schließlich zu einer Kontrastinvertierung (siehe Abb. 24 (b)). Dieser Kontrast, bei dem die Domänen höher abgebildet werden als die Domänenwände, bleibt über einen weiten Spannungsbereich bis zu $V_T = 4.1$ V erhalten (siehe Abb. 24 (b)-(e)) und zeigt bei etwa $V_T = 3.5$ V eine deutlich verstärkte atomare Korrugation in der Xe-Schicht (siehe Abb. 24 (d)). Bei $V_T = 4.5$ V kommt es zu einer erneuten Invertierung des Kontrastes, bei dem die Domänenwände in einem schmalen Spannungsintervall resonanzartig erhöht erscheinen (siehe Abb. 24 (e)). Gleichzeitig verschwindet bei diesen Tunnelspannungen die atomare Korrugation aufgrund des erhöhten Abstandes zwischen Spitze und Probe. Bei $V_T = 5.0$ V kommt es zu einer weiteren Invertierung des Kontrastes zwischen Domänen und Domänenwänden (siehe Abb. 24 (f)), der bei Spannungen über $V_T = 6$ V schließlich verschwindet.

Für eine quantitative Beurteilung der Höhenunterschiede zwischen Domänen und Domänenwänden sowie der atomaren Korrugation sind aus der Bildserie von Abb. 24 in Abb. 25 exemplarisch vier Höhenprofile über eine Domänenwand hinweg dargestellt. Bei den niedrigeren Tunnelspannungen in den Profilen für $V_T = 1.1$ V und 3.7 V lässt sich die atomare Korrugation gut erkennen, die für $V_T = 3.7$ V deutlich verstärkt ist und einen Wert von 15 pm erreicht. Die Höhenprofile der größeren Tunnelspannungen $V_T = 4.5$ V und 5.3 V zeigen dagegen, wie oben erwähnt, keine atomare Struktur. Der Kontrast zwischen Domänen und Domänenwänden liegt im Bereich von 15 - 20 pm und erreicht im Intervall der resonanzartigen Überhöhung um $V_T = 4.5$ V einen maximalen Wert von 30 pm. Das beobachtete Kontrastverhalten lässt sich wie folgt erklären. Bei niedrigen Tunnelspannungen ist der dominierende Beitrag zum Tunnelstrom geometrischer Natur und hat seinen Ursprung in den unterschiedlichen Adsorptionsplätzen im Bereich der Xe-Domänen und Domänenwände. Die in den Domänen adsorbierten Xe-Atome nehmen bevorzugte Adsorptionsplätze – vermutlich [65] im Zentrum eines Graphitringes – ein (siehe Abb. 14), während die Xe-Atome der Domänenwände aufgrund eines anderen Adsorptionsplatzes weiter von der Oberfläche entfernt sind. Dies führt zu dem beobachteten Kontrast für $V_T = 1.1$ V in der Xe-Schicht, wie bereits von anderen Xe-Adsorbatsystemen bekannt ist [52].

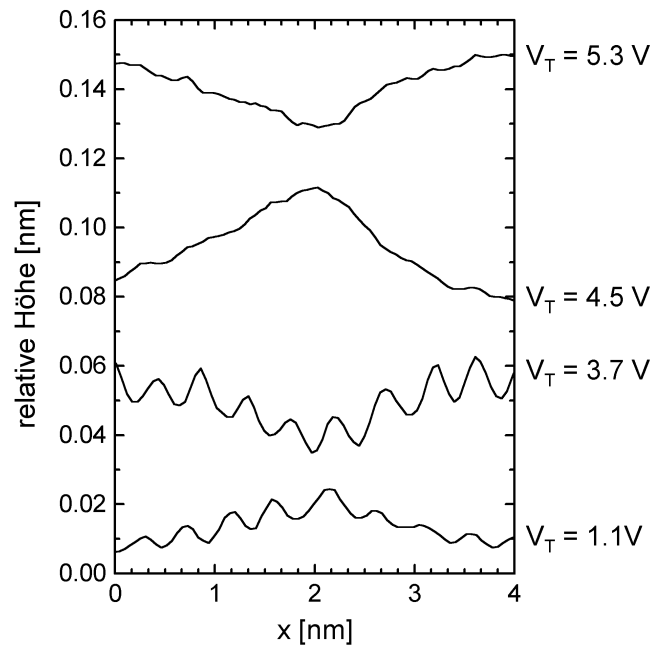


Abb. 25: STM-Höhenprofile über eine Domänenwand hinweg für verschiedene Tunnelspannungen. In Abhängigkeit der Tunnelspannung verändert sich der Kontrast zwischen Domänen und Domänenwänden (siehe Diskussion im Text). Aus [32].

Die Invertierung des Kontrastes bei höheren Spannungen ist demnach ein elektronischer Effekt in der topografischen Abbildung der Oberfläche, der der lateralen Wechselwirkung der Xe-Atome innerhalb der Xe-Schicht zugeschrieben werden kann. Diese laterale Wechselwirkung hängt stark von den interatomaren Abständen ab, wie aus der Literatur für die besetzten elektronischen Zustände der Xe-Monolage bekannt ist [35,66]. In Referenz [66] wird für das tiefstliegende Band, das aus dem $5p$ Orbital des Xe-Atoms abgeleitet werden kann, bei einer Vergrößerung des Abstandes zweier nächster Xe-Nachbarn um 10% aus dem Gleichgewichtsabstand eine Abnahme der Bandbreite um 50% angegeben. Bei einer Verkleinerung des Abstandes der nächsten Nachbarn um 10% nimmt die Bandbreite um mehr als einen Faktor zwei zu. Ausgehend von dieser extremen Empfindlichkeit der Bandbreite auf den interatomaren Abstand lässt sich die Kontrastinversion unter Zuhilfenahme der STM-Theorie wie folgt verstehen. Durch die kleinere Gitterkonstante innerhalb der kommensurablen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Domänen sind die elektronischen Bänder gegenüber denen der Domänenwandbereiche verbreitert. Gemäß Gleichung (9) aus Abschnitt 2.2 tragen alle diejenigen Zustände der Probe zwischen der Fermi-Energie und der der Tunnelspannung V_T entsprechenden Energie eV_T zum Tunnelstrom bei. Innerhalb der Xe-Domänen liefern die breiteren Bänder daher schon bei niedrigeren Tunnelspannungen

einen Anteil zum Tunnelstrom, so dass diese in Konstantstrom-Bildern höher als die Domänenwandbereiche erscheinen. Allerdings darf diese Erklärung nur qualitativ verstanden werden, da sie z.B. beobachtete Verschiebungen der Zustände in der Bandstruktur [67] sowie die unterschiedlichen Gewichtungsfaktoren verschiedener Wellenzahlvektoren der zum Tunnelstrom beitragenden elektronischen Zustände [10] unberücksichtigt lässt. Ferner ist in dieser Diskussion der Einfluss der elektronischen Zustände der Spitze außer Acht gelassen. Ein weiterer Aspekt, der eine variierende Abbildungshöhe der Atome zur Folge haben kann, ist das resonante Tunneln. Hierunter versteht man eine signifikante Zunahme der Transmissionswahrscheinlichkeit $T(d, V, E)$ (siehe Abschnitt 2.2) durch diskrete Adsorbatzustände in der Tunnelbarriere. Es wurde beobachtet, dass dies sogar zu einer Abnahme der absoluten Abbildungshöhe von Xe-Atomen mit steigenden Tunnelspannungen führen kann [68].

Die zweite Invertierung des Kontrastes zwischen Domänen und Domänenwänden bei einer Tunnelspannung bei etwa $V_T = 4.5$ V kann auf das unbesetzte Xe $6p$ Niveau zurückgeführt werden, dessen Lage mittels inverser Photoemissionsspektroskopie am System Xe/Au(110) zu 4.3 eV oberhalb der Fermi-Energie bestimmt wurde [69]. Die dort gefundene scharfe Struktur in der Energieverteilungskurve entspricht einer hohen Zustandsdichte und verursacht analog zur obigen Argumentation einen plötzlichen Beitrag zum Tunnelstrom im Bereich der Domänenwände, während innerhalb der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Domänen die stärkere Verbreiterung der Energiebänder diesen Beitrag über ein größeres Spannungsintervall „verschmiert“ und eventuell zu höheren Energien verschiebt.

Abschließend kann festgehalten werden, dass es möglich ist, spektroskopische Information aus Konstantstrom-Bildern zu gewinnen, dies jedoch aufgrund des integralen Charakters des Tunnelstromes und des Einflusses der Topografie der Oberfläche nur auf sehr indirektem Weg erfolgt. Die in den folgenden Kapiteln diskutierten STS-Experimente bieten hierfür einen wesentlich direkteren Zugang. Es sei jedoch vermerkt, dass die für das System Xe/HOPG relevanten großen Spannungsbereiche in Verbindung mit den schwach gebundenen Xe-Atomen STS-Experimente bei konstantem Abstand zwischen Spitze und Probe sehr schwierig gestalten. Die Variation der Tunnelspannung bei konstantem Abstand zwischen Spitze und Probe führt – wie in Abschnitt 4.5.3 demonstriert – nahe den interessanten Spannungsbereichen bereits zur Desorption der Xe-Atome. Daher ist der hier behandelte spannungsabhängige Kontrast im Konstantstrom-Modus ein geeignetes alternatives Verfahren, um spektroskopische Informationen über die Probe zu erhalten, wie es ähnlich auch bereits an anderen Systemen erfolgreich genutzt wurde [8,70].

5 Rastertunnelspektroskopie an Oberflächenzuständen

In Abschnitt 2.2 wurde eine Einführung in die theoretischen Grundlagen von STS gegeben und aufgezeigt, wie sich damit Informationen über die elektronische Struktur von Oberflächen gewinnen lassen. Im vorliegenden Abschnitt werden STS-Experimente an Oberflächenzuständen unterschiedlicher Systeme diskutiert. Dazu sollen zunächst Entstehung und Eigenschaften von Oberflächenzuständen an Metalloberflächen behandelt werden (Abschnitt 5.1). Als erstes experimentelles Beispiel dient das System Ag(111) (Abschnitt 5.2), das eine besonders intensiv untersuchte und daher gut verstandene Oberfläche darstellt, die sich gut zum Test eines neuen apparativen Aufbaus eignet. In den Kapiteln 5.3 und 5.4 folgen die Modellsysteme Xe/Ag(111) und Xe/Au(111), die die Möglichkeiten von STS zur Aufklärung der lokalen elektronischen Struktur an Oberflächen deutlich machen. Am System Xe/Ag(111) zeigt sich die besondere Eignung von STS für die simultane hochaufgelöste Spektroskopie von besetzten und unbesetzten Elektronenzuständen. An Xe/Au(111) wird der eindimensionale Einschluss eines Oberflächenzustandes aufgrund einer periodischen Überstruktur der Probenoberfläche demonstriert.

5.1 Oberflächenzustände von Metallen

Die Oberfläche eines Kristalls stellt eine Störung des periodischen Potentials dar, das auf die Elektronen im Inneren des Festkörpers wirkt. An Oberflächen kann es dadurch zur Ausbildung neuer, im Festkörper nicht vorhandener, elektronischer Zustände kommen, die man als Oberflächenzustände (OFZ) bezeichnet.

Eine anschauliche Erklärung für die Existenz von OFZ lässt sich aus der folgenden Überlegung ableiten. Betrachtet man die Potentialverhältnisse an einer Oberfläche, so spüren die Elektronen einerseits das mit der Austrittsarbeit verbundene Potential, das sie am Verlassen des Festkörpers hindert. Andererseits können im Festkörper keine elektronischen Zustände für Energien in Bandlücken des Kristalls existieren. Der hieraus resultierende Potentialtopf führt zu an der Oberfläche lokalisierten elektronischen Zuständen.

Im Weiteren werden einige zentrale Eigenschaften von Oberflächenzuständen anhand eines eindimensionalen Bandstrukturmodells erläutert, wobei die Diskussion der Darstellung in Ref. [71] folgt.

Abbildung 26 zeigt das im Folgenden behandelte Modell. Eine eindimensionale halbunendliche Kette aus Atomen mit Abstand a bildet dabei den Bereich im Inneren des Kristalls, während die Oberfläche durch ein bei $z = a/2$ einsetzendes Stufenpotential der Höhe V_0 modelliert wird. Aufgetragen ist hierbei das Potential als Funktion des

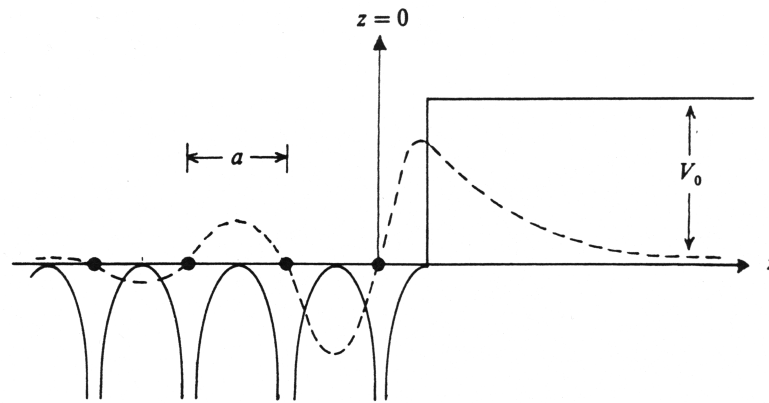


Abb. 26: Potentialschema einer eindimensionalen halbinendlichen Kette von Atomen mit Abstand a . Die Oberfläche ist durch ein bei $z = a/2$ einsetzendes Stufenpotential der Höhe V_0 modelliert. Die Wellenfunktion eines Oberflächenzustandes ist als gestrichelte Linie dargestellt. Aus [71].

Ortes z senkrecht zur Oberfläche, wobei der Nullpunkt am Ort des Oberflächenatoms gewählt wurde. Das Potenzial im Inneren des Kristalls behandelt man im Rahmen des Modells der quasi freien Elektronen, das im Fall von Metallen eine angemessene Näherung darstellt. Als Ausgangspunkt wird die eindimensionale stationäre Schrödingergleichung herangezogen:

$$\left[-\frac{d^2}{dz^2} + V(z) \right] \psi(z) = E\psi(z). \quad (19)$$

Hierbei wurde $\hbar = m = 1$ gesetzt. Der Einfluss der abgeschirmten Ionenrümpfe lässt sich durch ein schwaches periodisches Potenzial im Inneren des Kristalls berücksichtigen:

$$V(z) = -V_0 + 2V_g \cos(gz). \quad (20)$$

Dabei ist $g = 2\pi/a$ der kleinste reziproke Gittervektor der atomaren Kette. V_g ist die erste Fourierkomponente des Potentials. Weit weg von der Brillouin-Zonengrenze sind die Wellenfunktionen der elektronischen Zustände ebene Wellen und ihre Dispersionsrelationen zeigen das parabelförmige Verhalten freier Elektronen. In der Nähe der Zonengrenze kommt es zur Aufspaltung der Energiebänder, was sich darauf zurückführen lässt, dass die Wellenfunktionen nun zumindest als Überlagerung zweier ebener Wellen behandelt werden müssen. An der Zonengrenze wird ein Elektron aus einem Zustand mit dem Wellenzahlvektor $k = \pi/a$ in einen Zustand $k = -\pi/a$ gestreut. Als Lösung für Gleichung (19) kann man daher folgende Wellenfunktion ansetzen:

$$\psi_k(z) = \alpha \exp(ikz) + \beta \exp(i(k-g)z). \quad (21)$$

Einsetzen von Gleichung (21) in Gleichung (19) liefert mit dem Potenzial aus Gleichung (20) die Matrixgleichung:

$$\begin{bmatrix} k^2 - V_0 - E & V_g \\ V_g & (k - g)^2 - V_0 - E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix} = 0. \quad (22)$$

Die Energieeigenwerte erhält man durch Nullsetzen der Determinante zu:

$$E = -V_0 + \left(\frac{g}{2}\right)^2 + \kappa^2 \pm \sqrt{g^2 \kappa^2 + V_g^2}, \quad (23)$$

wobei der Wellenzahlvektor über seinen Abstand zur Zonengrenze definiert ist: $k = g/2 + \kappa$. Daraus folgt aus Gleichung (21):

$$\psi_k = \exp(i\kappa z) \cos\left[\frac{gz}{2} + \delta\right], \quad (24)$$

mit δ gegeben über $\exp(i2\delta) = (E - k^2)/V_g$.

Betrachtet sei nun die in Abb. 27 dargestellte Relation $E(\kappa^2)$. An der Grenze der Brillouinzone, d.h. bei $\kappa = 0$, sind die elektronischen Zustände zu einer Bandlücke aufgespalten. Man erhält eine kontinuierliche Relation $E(\kappa^2)$, wenn auch negative Werte für κ^2 , d.h. imaginäre Werte für κ zugelassen werden, die die Bedingung (23) für die Energieeigenwerte erfüllen. Im Festkörper sind diese Wellenfunktionen ψ_k für große $|z|$ exponentiell divergent und daher unphysikalisch. Für den Fall der halbunendlichen Kette stellt die Wellenfunktion, die für positive z ansteigt, eine normierbare Lösung dar, wenn sie an der Oberfläche bei $z = a/2$ (siehe Abb. 26) an eine exponentiell ins Vakuum abfallende Wellenfunktion angeschlossen wird. Die Wellenfunktion hat in den beiden Halbräumen damit die folgende Form:

$$\psi(z) = \exp(|\kappa|z) \cos\left[\frac{gz}{2} + \delta\right] \quad \text{für } z < a/2 \quad (25)$$

$$\psi(z) = \exp(-qz) \quad \text{für } z \geq a/2. \quad (26)$$

Dabei ist $q^2 = V_0 - E$, und man erhält einen durchgehenden Zustand, wenn die Wellenfunktionen und ihre Ableitungen bei $z = a/2$ aneinander angeschlossen werden können. Für die hier gewählte Anschlussebene bei $z = a/2$ ist dies nur für $V_g > 0$ möglich. Die Anschlussbedingungen ergeben dann einen Wert für $E(\kappa^2)$, der in der Bandlücke liegt. Die resultierende Wellenfunktion zeigt Abb. 26 als gestrichelte Linie.

Auf diese Weise wurde ein an der Oberfläche lokalisierter Zustand gefunden, dessen Energie in der Bandlücke des Festkörpers liegt. Solche OFZ werden aus historischen Gründen als Shockley-Zustände bezeichnet [72].

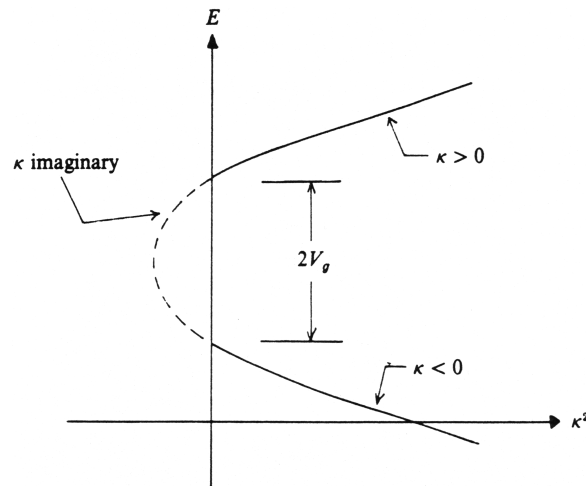


Abb. 27: Grafische Darstellung der Relation $E(\kappa^2)$. κ bezeichnet den Abstand des Wellenzahlvektors von der Grenze der Brillouinzone, an der die elektronischen Zustände zu einer Bandlücke der Größe $2V_g$ aufgespalten sind. Für negative Werte von κ^2 , d.h. imaginäre Werte von κ erhält man eine kontinuierliche Relation $E(\kappa^2)$ (siehe Diskussion im Text). Aus [71].

Eine Verallgemeinerung der Situation auf eine zweidimensionale Oberfläche kann wie folgt vorgenommen werden [73]. Aufgrund der zweidimensionalen Translations-symmetrie parallel zur Oberfläche erhält man Bloch-Wellenfunktionen proportional zu $\exp(i\vec{k}_{\parallel}\vec{r}_{\parallel})$ in den Ortskoordinaten \vec{r}_{\parallel} parallel zur Oberfläche sowie dem zugehörigen Wellenzahlvektor \vec{k}_{\parallel} . Aus der Anschlussbedingung für die Wellenfunktionen im Kristall und im Vakuum ergibt sich für jedes \vec{k}_{\parallel} eine Energie für den OFZ. Somit erhält man eine zweidimensionale Bandstruktur der Form $E(\vec{k}_{\parallel})$ des OFZ. Man führt nun eine Oberflächen-Brillouinzone ein, die durch die \vec{k}_{\parallel} charakterisiert sind. Zu jedem \vec{k}_{\parallel} erstreckt sich eine \vec{k}_{\perp} -Gitterstange in die dreidimensionale Brillouinzone des Festkörpers. Die Energiebänder entlang jeder solchen Gitterstange können auf die Oberflächen-Brillouinzone projiziert werden, wie dies in Abb. 28 illustriert ist. Darin zeigen die schraffierten Flächen der Projektion die erlaubten Bereiche der Festkörperzustände, während die unausgefüllten Flächen den Bandlücken mit zwei $E(k_{\parallel})$ -Dispersionsrelationen von OFZ entsprechen. In diesem Zusammenhang ist $k_{\parallel} = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$. Wie für den energetisch tieferliegenden OFZ angedeutet, können OFZ auch in erlaubten Bereichen der Kristallbandstruktur existieren, so dass diese OFZ räumlich weit in den Kristall hineinreichen. An der Oberfläche haben solche Zustände eine große Amplitude im Vergleich zu den Festkörperzuständen und werden daher als Oberflächenresonanzen bezeichnet.

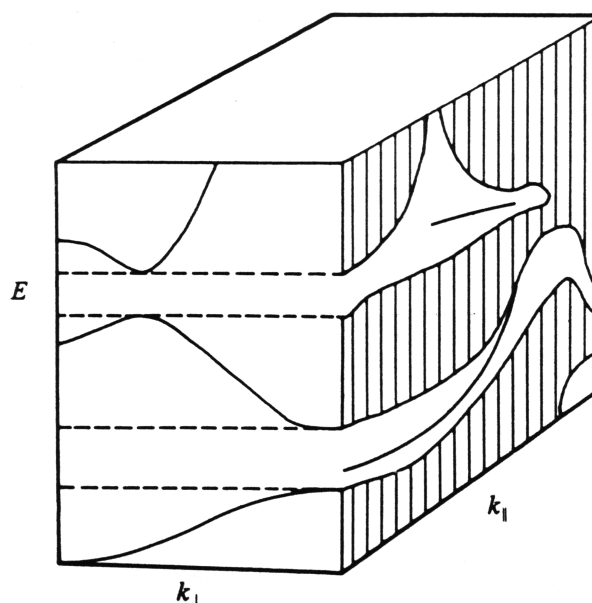


Abb. 28: Schematische Darstellung einer projizierten Bandstruktur. Die Energiebänder des Festkörpers werden auf die Oberflächen-Brillouinzone projiziert (schraffierte Bereiche). In den Bandlücken sind die $E(k_{\parallel})$ -Dispersionsrelationen eines OFZ (obere Bandlücke) und einer Oberflächenresonanz (untere Bandlücke) als durchgezogene Linien gezeigt. Aus [71].

Prominente Vertreter von OFZ sind die Shockley-Zustände der (111)-Flächen der Edelmetalle Cu, Ag und Au, die in der Vergangenheit intensiv mittels UPS untersucht wurden. Für die Cu(111)-Oberfläche sind die Referenzen [74-76] zu nennen. Die im Weiteren (Abschnitt 5.2 und 5.3) behandelte Ag(111)-Oberfläche wurde in den Arbeiten [77-79] untersucht. Der Shockley-Zustand der Au(111)-Oberfläche, der die Ausgangsbasis der Experimente in Abschnitt 5.4 bildet, war Gegenstand der Messungen in [77-80]. Zusätzliche relevante Arbeiten sind in der jeweils neusten Referenz zu finden.

Die Dispersionsrelationen dieser OFZ sind radialsymmetrisch im \vec{k}_{\parallel} -Raum und haben einen parabolischen Verlauf mit dem Energieminimum E_0 am $\bar{\Gamma}$ -Punkt, d.h. bei $k_{\parallel} = 0$:

$$E = E_0 + \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m^*}. \quad (27)$$

Diese OFZ stellen daher in guter Näherung ein zweidimensionales Elektronengas mit der effektiven Masse m^* dar.

Neuere Arbeiten, die diese OFZ mittels STM und STS untersucht haben, werden in den folgenden Abschnitten an gegebener Stelle erwähnt.

5.2 Das Testsystem Ag(111)

Das System Ag(111) diente im Rahmen dieser Arbeit zum Test des experimentellen Aufbaus für STS und wurde bereits intensiv mittels STS untersucht [81-83]. Daher sind die in diesem Unterkapitel vorgestellten Ergebnisse aus der Literatur bekannt und können mit dieser verglichen werden.

Ausgehend von der in Abschnitt 3.1 gezeigten Konstantstrom-Messung (siehe Abb. 8), soll zunächst die Entstehung der stehenden Wellen in der Zustandsdichte der Probenoberfläche erläutert werden. Durch Verallgemeinerung auf dI/dV -Karten kann man auf diese Weise die Dispersionsrelation des OFZ der Ag(111)-Fläche erhalten. Anschließend soll auf dI/dV -Kennlinien eingegangen werden, aus denen sich die Einsatzenergie des OFZ sehr genau bestimmen lässt sowie die Energieauflösung der Methode thematisiert werden kann.

Alle im Weiteren gezeigten STS-Messungen wurden bei $T = 5$ K durchgeführt. Die tiefen Temperaturen ermöglichen bei den Messungen aufgrund des reduzierten thermischen Rauschens stabile Abbildungsbedingungen. Ferner verhindern tiefe Temperaturen die thermische Dämpfung des Musters aus stehenden Wellen und erlauben in den dI/dV -Kennlinien durch die unterdrückte thermische Verbreiterung der Fermi-Dirac-Verteilungen die höchstmögliche Energieauflösung.

Die Präparation des Ag(111)-Kristalls erfolgte durch wiederholte Zyklen von Ionenätzen mittels Ar^+ -Ionen der Energie $E = 1$ keV und Heizen auf $T = 700$ K für die Dauer von 1 h. Die Sauberkeit der Probe wurde zu Beginn mit LEED überprüft. Im nächsten Schritt dienten UPS-Messungen des OFZ als Kriterium für die Sauberkeit der Probe, da bereits sehr geringe Konzentrationen von Adsorbaten den OFZ löschen [84]. Abbildung 29 zeigt ARUPS-Spektren des OFZ der sauberen Ag(111)-Oberfläche bei $T \leq 50$ K. In Winkelschritten von einem Grad wurden hierfür Spektren im Energiebereich nahe der Fermi-Energie aufgenommen, wobei $\Theta = 0^\circ$ die senkrechte Emission bezeichnet. Man erkennt deutlich, wie das dem OFZ entsprechende Maximum mit zunehmendem Betrag des Winkels und damit steigendem Wellenzahlvektor \vec{k}_\parallel zu größeren Energien verschiebt (siehe Abschnitt 2.3). Dabei liegt das Energieminimum bei senkrechter Emission der Elektronen (siehe Gleichung (27)) bei $E_0 = -44 \pm 10$ meV (bezogen auf E_F). Dieser Wert ist höher als der Literaturwert von $E_0 = -68 \pm 5$ meV bei $T = 40$ K [79], da die Probe senkrecht zur Manipulatorachse nicht gedreht werden kann und somit nur auf einige 0.1° genau in Normal-emission justiert werden konnte. Hieraus ergibt sich ein konstantes \vec{k}_\parallel in Richtung der Drehachse und damit nach Gleichung (27) eine konstante, positive Energieverschiebung. Weiterhin folgt mit der Beziehung (27) und $k_\parallel = \sqrt{2mE_{kin}}/\hbar \sin \Theta$ (siehe

Abschnitt 2.3) aus den UPS-Spektren eine effektive Masse von $m_{Ag}^* = 0.34 \pm 0.06$ in Einheiten der Elektronenmasse, die mit dem Literaturwert von $m_{Ag}^* = 0.44 \pm 0.04$ [79] noch konsistent ist.

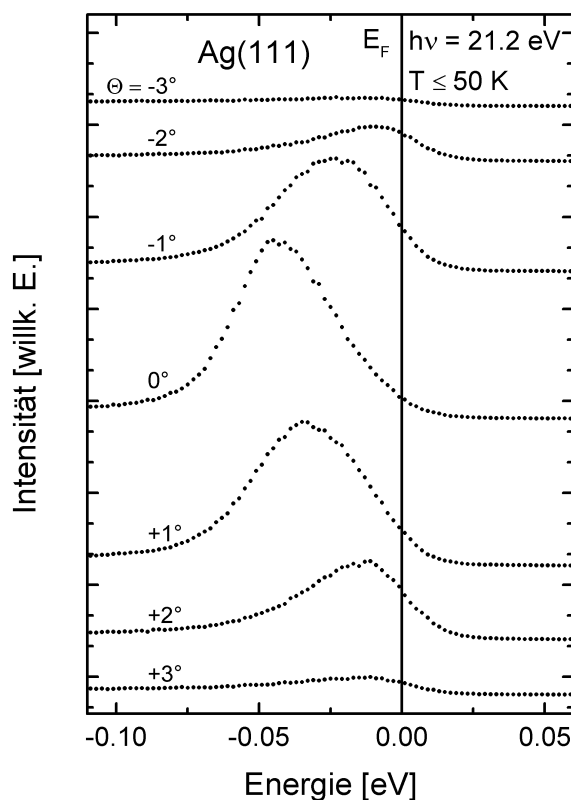


Abb. 29: ARUPS-Spektren des OFZ der sauberen Ag(111)-Oberfläche. $\Theta = 0^\circ$ bezeichnet die senkrechte Emission. Das dem OFZ entsprechende Maximum verschiebt sich mit zunehmendem Betrag des Winkels zu höheren Energien und verliert infolge des Überschreitens der Fermi-Energie an Intensität.

5.2.1 Streuung von Oberflächenzuständen an Stufenkanten

Wie bereits anhand von Abb. 8 geschildert, entsteht das charakteristische Wellenmuster im Konstantstrom-Bild der Ag(111)-Fläche bei kleinen Tunnelspannungen nach der Theorie von Tersoff und Hamann (siehe Abschnitt 2.1) durch die räumliche Modulation in der Zustandsdichte der Probe. Das STM-Bild ($65 \times 62 \text{ nm}^2$) in Abb. 30, das im Konstantstrom-Modus mit $V_T = +7 \text{ mV}$ bei $T = 5 \text{ K}$ aufgenommen wurde, zeigt eine Schraubenversetzung an der Probenoberfläche. Die damit verbundenen Stufenkanten wirken analog zu den Punktdefekten in Abb. 8 als Streuzentren und führen zu einem Interferenzmuster aus stehenden Wellen.

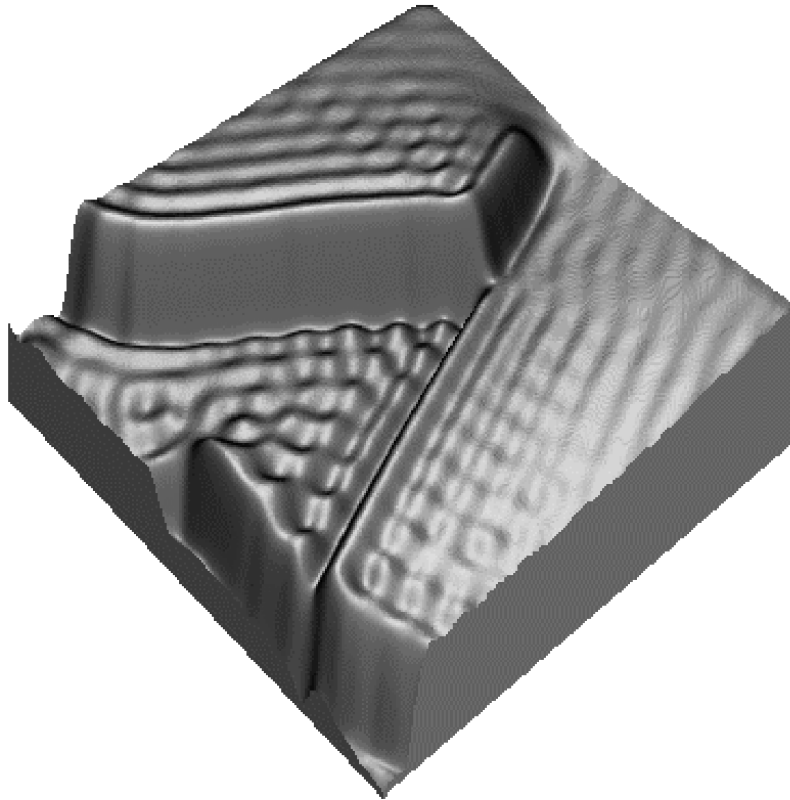


Abb. 30: STM-Bild ($65 \times 62 \text{ nm}^2$) einer Schraubenversetzung auf einer Ag(111)-Oberfläche bei $T = 5 \text{ K}$. Die Wellenstruktur resultiert aus der Streuung des OFZ an den Stufenkanten (siehe Text). Tunnelspannung: $V_T = +7 \text{ mV}$. Tunnelstrom: $I = 0.33 \text{ nA}$.

Der Ursprung der stehenden Wellen in der Zustandsdichte der Probe lässt sich in Anlehnung an die Referenzen [81,85,86] wie folgt verstehen. Betrachtet wird zunächst der eindimensionale Fall. Trifft eine ebene Welle $\exp(ik_x x)$ auf eine durch Stufenkanten oder Defekte bedingte Potenzialbarriere, so wird sie teilweise reflektiert. Die mit der Potenzialbarriere verbundene Reflektivität R ist durch $R = |R| \exp(i\eta)$ in Betrag und Phase zerlegbar und führt zu einer phasenverschobenen Streuwelle der Form $R \exp(-ik_x x)$, die mit der ursprünglichen Welle interferiert. Hieraus ergibt sich eine Oszillation in der Zustandsdichte $\rho(E, x)$ des OFZ:

$$\rho(E, x) = |\psi|^2 \propto 1 + |R|^2 + 2|R| \cos(2k_x x - \eta). \quad (28)$$

Unter Vernachlässigung weiterer Streuprozesse erhält man somit eine ungedämpfte räumliche Oszillation in $\rho(E, x)$. Im zweidimensionalen Fall ist die Situation etwas komplizierter. Zur Vereinfachung nimmt man eine Stufe bei $x = 0$ mit Verlauf in

y-Richtung an, die wie eine harte Wand wirken soll. Daher verschwindet die Wellenfunktion bei $x = 0$ und erfüllt die Beziehung

$$\psi \propto \sin(k_x x) \exp(ik_y y). \quad (29)$$

Die Zustandsdichte lässt sich nun über die Zahl N der Zustände mit einer Energie $\leq E$ im Abstand x von der Stufe berechnen:

$$N(E, x) \propto \int dk_x dk_y |\psi|^2 \propto k_{\parallel}^2 \left(1 - \frac{J_1(2k_{\parallel} x)}{k_{\parallel} x} \right). \quad (30)$$

Hierbei erstreckt sich das Integral über die Zustände mit $\hbar^2 k_{\parallel}^2 / 2m^* \leq E$, d.h. über eine Kreisscheibe im zweidimensionalen k -Raum. J_1 ist die Besselfunktion erster Ordnung. Die lokale Zustandsdichte ergibt sich dann aus $\rho(E, x) = dN(E, x)/dE$ zu:

$$\rho(E, x) \propto 1 - J_0(2k_{\parallel} x), \quad (31)$$

wobei J_0 die Besselfunktion nullter Ordnung ist. Für große x wird aufgrund des asymptotischen Verhaltens von J_0 [87]:

$$\rho(E, x) \propto 1 - \sqrt{\frac{1}{k_{\parallel} x}} \cos\left(2k_{\parallel} x - \frac{\pi}{4}\right). \quad (32)$$

Somit fällt die Amplitude des Interferenzmusters mit $1/\sqrt{x}$ bei zunehmenden Abständen von der Stufe ab. Dies hat seine Ursache darin, dass im zweidimensionalen Fall für eine feste Energie E viele Zustände mit unterschiedlichem k_x beitragen, da nur $k_{\parallel} = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$ konstant sein muss. Eine detaillierte Arbeit, die die thermische Dämpfung der Streuung aufgrund der thermischen Verbreiterung der Fermi-Dirac-Verteilungen von Spitze und Probe sowie inelastische Streuprozesse der Elektronen berücksichtigt, ist in Ref. [88] zu finden.

Auf ähnliche Weise wie im Fall der Stufe lässt sich die Streuung an Punktdefekten beschreiben [81]. Da die Wellenlänge der Blochwelle wesentlich größer als der Defekt ist, ergibt sich eine isotrope Streuung. Daraus resultieren konzentrische Wellen um den Defekt, deren Amplitude mit $1/r$ bei zunehmendem Abstand r vom Streuzentrum abnimmt.

5.2.2 Bestimmung der Dispersionsrelation aus dI/dV -Karten

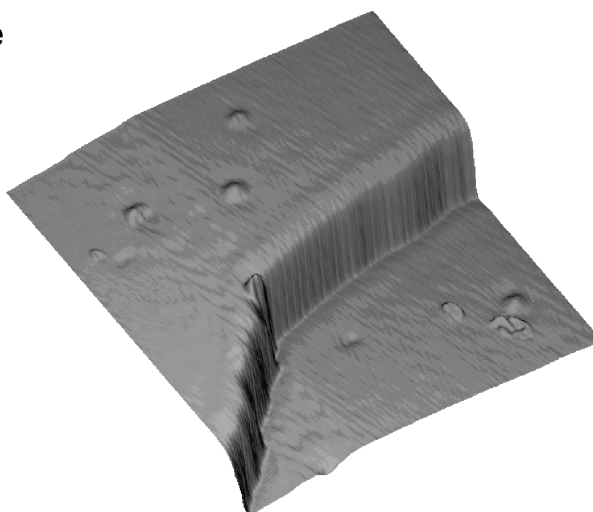
Abbildung 31 zeigt drei dI/dV -Karten einer Ag(111)-Oberfläche zusammen mit der simultan gemessenen Topografie im Konstantstrom-Modus (Abb. 31 (a)) bei $T = 5$ K. Die Größe des Oberflächenausschnitts beträgt 50×50 nm².

Zur Betonung der quer durch die Messung verlaufenden Stufe wurde für die STM-Aufnahme in Abb. 31 (a) eine dreidimensionale Darstellung verwendet. Aufgrund der

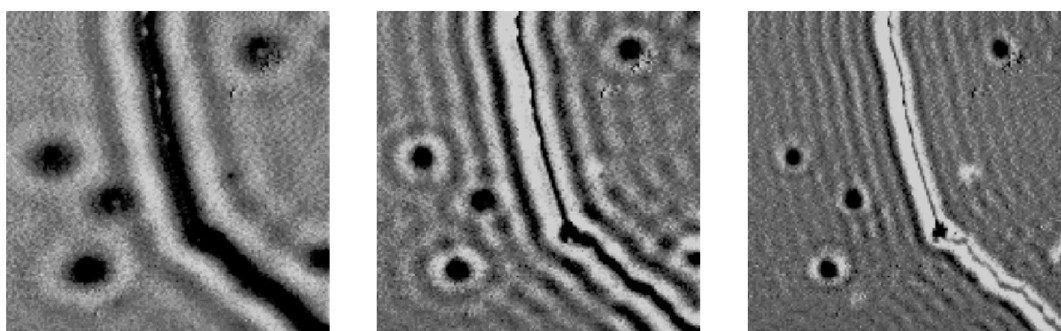
gewählten Tunnelspannung von $V_T = -0.3$ V ist hier nur unmittelbar an der Stufenkante ein Ansatz einer stehenden Welle des OFZ sichtbar, deren Amplitude sehr schnell mit zunehmendem Abstand von der Stufe abnimmt. Nach Gleichung (9) ist der Tunnelstrom ein Integral der Zustandsdichte über ein Intervall von Energien, so dass die unterschiedlichen Wellenvektoren und die daraus resultierenden Wellenlängen der stehenden Wellen mit zunehmender Entfernung von der Stufenkante schnell außer Phase geraten und sich zu null addieren.

Die in Abb. 31 (b) gezeigten dI/dV -Karten wurden wie in Abschnitt 2.2 beschrieben gemessen. An 150×150 Punkten des topografischen Bildes von 600×600 Punkten erfolgte die Aufnahme von dI/dV -Kennlinien mit jeweils 16 Messpunkten im

(a) Topografie



(b) dI/dV -Karten



$V_T = -0.04$ V

$V_T = +0.01$ V

$V_T = +0.15$ V

Abb. 31: (a) STM-Bild (50×50 nm²) einer Stufenkante einer Ag(111)-Oberfläche bei $T = 5$ K. (b) Simultan gemessene dI/dV -Karten des gleichen Oberflächenbereichs bei unterschiedlichen Tunnelspannungen V_T . Die Spannungsabhängigkeit der Wellenlänge der stehenden Wellen des OFZ ist deutlich erkennbar.

Spannungsbereich zwischen $V_T = -110$ mV und $V_T = +150$ mV mittels Lock-in-Verstärker. Auf diese Weise ergeben sich 16 dI/dV -Karten bei unterschiedlichen Spannungen V_T , von denen die für $V_T = -0.04$ V, $+0.01$ V und $+0.15$ V exemplarisch in Abb. 31 (b) dargestellt sind. Oberhalb etwa $V_T = -0.07$ V setzt ein Muster aus stehenden Wellen ein, das bei der Reflexion der Elektronen des OFZ an der oberen und der unteren Stufenkante entsteht. Bei Spannungen, die niedrigeren Energien entsprechen, trägt der OFZ nicht zur Zustandsdichte bei (siehe unten), so dass keine stehenden Wellen beobachtet werden. Die in der topografischen Messung sichtbaren Adsorbate wirken als zusätzliche punktförmige Streuzentren. Die vollständige Serie der dI/dV -Karten aus Abb. 31 (b) ist in Ref. [89] als Filmsequenz arrangiert, die die Welleneigenschaften des OFZ und seine Energieabhängigkeit illustriert.

Das Muster der stehenden Wellen ändert sich mit der Spannung, wobei die Wellenlänge mit zunehmender Spannung abnimmt. Durch einfaches Ausmessen der Wellenlänge des Musters aus stehenden Wellen lässt sich die Dispersionsrelation des OFZ bestimmen. Mit der kosinusförmigen Modulation der Zustandsdichte (siehe Gleichung (32)) erhält man aus dem Abstand zwischen zwei Maxima Δx in den dI/dV -Karten wegen $\Delta x = \pi/k_{\parallel}$ die Dispersionsrelation des OFZ. Dabei ist Gleichung (32) nur für große x , d.h. weit weg von der Stufenkante gültig, so dass als Kompromiss zwischen Sichtbarkeit des Musters und Entfernung von der Stufenkante bei der Auswertung stets das erste Maximum an der Stufenkante bei der Mittelung über mehrere Wellenlängen weggelassen wurde.

Zur genauen Bestimmung von E_0 wird die Einsatzkante des OFZ in dI/dV -Kennlinien, wie weiter unten beschrieben, verwendet. Abbildung 32 zeigt die auf diese Weise gewonnene Dispersionsrelation, die den erwarteten parabelförmigen Verlauf bestätigt. Eine absolute Skalierung der Wellenvektorachse in Abb. 32 wurde nicht vorgenommen, da der Fehler in der Längenmessung mit dem STM (siehe Abschnitt 4.4) zu einer nicht vernachlässigbaren Unsicherheit im aus der Wellenlänge bestimmten Wellenvektor führt. Die wesentlichen Ursachen für den Fehler in der Längenmessung stammen aus der Nichtlinearität der Auslenkung der piezoelektrischen Stellglieder für unterschiedliche Bildgrößen sowie einer längerfristigen Abnahme der Piezokonstanten infolge thermischer und elektrischer Beanspruchung. Aufgrund des ersten Effekts genügt es daher nicht, das STM regelmäßig anhand von atomar aufgelösten Messungen zu kalibrieren. Für eine präzise Längenbestimmung wäre es daher nötig, unmittelbar vor der eigentlichen Messung eine Kalibrierung mit der gleichen Bildgröße vorzunehmen. Dies ist vielfach schwierig, da die üblicherweise zur Kalibrierung verwendeten atomaren Strukturen nur in sehr kleinen Bildgrößen aufgelöst werden können.

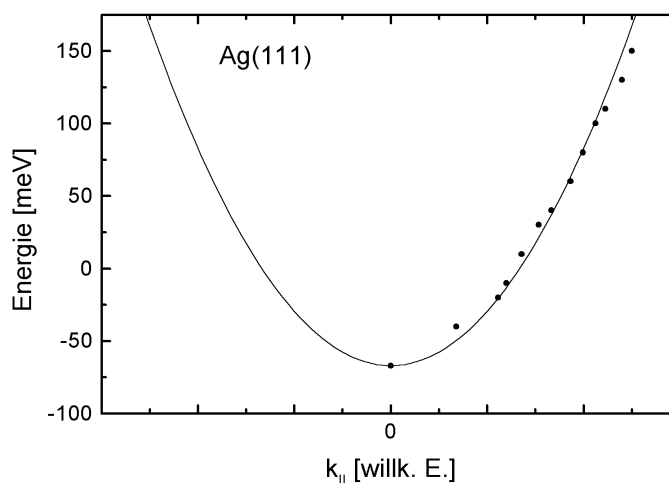


Abb. 32: Dispersionsrelation des Ag(111)-OFZ, die aus dI/dV -Karten erhalten wurde. Die durchgezogene Linie zeigt eine Parabelanpassung an die Messdaten und bestätigt den erwarteten parabelförmigen Verlauf. Auf eine absolute Skalierung der Wellenvektorachse wurde verzichtet (siehe Text).

Eine quantitative Bestimmung der Dispersionsrelation des OFZ von Ag(111) mittels STS wurde in Ref. [90] durchgeführt. Dafür nahm man dort dI/dV -Querschnitte durch eine Stufe auf und wertete diese mittels der Gleichungen (9), (11) und (31) zur Bestimmung des Wellenzahlvektors $\vec{k}_{||}$ aus. Die so erhaltene Dispersionsrelation mit einer effektiven Masse von $m_{Ag}^* = 0.42 \pm 0.02$ [90] stimmt gut mit dem mittels UPS bestimmten Wert überein und zeigt das die hohen elektrischen Felder in STS-Messungen keinen wesentlichen Einfluss auf den OFZ haben. Eine neuere STS-Studie bestätigt den Wert für die effektive Masse der Ag(111)-Oberfläche [88].

Es sei vermerkt, dass sich die Ag(111)-Oberfläche für STS-Untersuchungen des OFZ besonders eignet, da die Einsatzkante des OFZ sehr nah bei E_F liegt. Wie in Abschnitt 2.2 erläutert, ist die differentielle Leitfähigkeit nur bei Spannungen im Bereich von $|V| \approx 0.2$ V ein gutes Maß für die Zustandsdichte der Probe. Betrachtet man z.B. das System Au(111), das ebenfalls einen OFZ mit einer Einsatzkante bei $E_0 = -0.44$ eV (bei Raumtemperatur) besitzt, so unterscheidet sich die mittels STS [91,92] bei Raumtemperatur gefundene Dispersionsrelation erheblich von den Daten aus UPS-Studien [78], was in [93] thematisiert wurde. Analoges gilt für die Cu(111)-Oberfläche, wobei die vorliegenden STS-Daten [86] aufgrund der experimentellen Bedingungen bei tiefen Temperaturen eine Auswertung über eine größere Anzahl von Wellenzügen erlaubten und somit die Näherung in Gleichung (32) besser erfüllt ist.

Bei Betrachtung der dI/dV -Karten in Abb. 31 (b) zeigt die obere Stufenkante eine deutlich stärkere Überhöhung als die untere Stufenkante. Dies kann auf die

unterschiedliche Absorption der OFZ-Wellenfunktion an der Stufe für die obere und die untere Terrasse zurückgeführt werden. Diese Absorption ist mit einem Ankoppeln des OFZ an Zustände im Festkörper verbunden. An der Stufenkante können die orthogonalen Zustände von Oberfläche und Festkörper mischen. Aufgrund des größeren geometrischen Überlapps für die ansteigende Richtung der Stufenkante ist die Absorption in diesem Fall höher [83].

5.2.3 dI/dV -Kennlinien des Oberflächenzustandes

Im Weiteren wird auf dI/dV -Kennlinien und die aus ihnen zu gewinnende spektroskopische Information über die Oberfläche eingegangen. Abbildung 33 zeigt zunächst die anschaulichere Größe $I(V)$, wie sie in den hier vorgestellten Messungen aufgenommen wurde. Die Kurve steigt anfänglich linear mit V an, hat bei etwa $V_T = -0.07$ V einen Knick, der der Einsatzenergie E_0 des OFZ entspricht (siehe unten) und verläuft anschließend wieder linear mit einer größeren Steigung. Die Kennlinie ist dabei eine über 100 Einzelmessungen gemittelte Kurve, die auf einem 10×10 Punkte Gitter einer Fläche von insgesamt 8×8 nm² auf einer großen Terrasse der Ag(111)-Oberfläche aufgenommen wurden. Vor jeder Einzelmessung wurde die Spitze bei den Tunnelparametern $V_T = -0.15$ V und $I = 0.19$ nA stabilisiert (siehe Abschnitt 2.2). Dies hat den Vorteil, dass der Tunnelstrom bei der Aufnahme der $I(V)$ -Kennlinie klein bleibt (kleiner als der Stabilisierungswert). So werden unkontrollierte Veränderungen der Tunnelspitze bei der Aufnahme der dI/dV -Kennlinien vermieden.

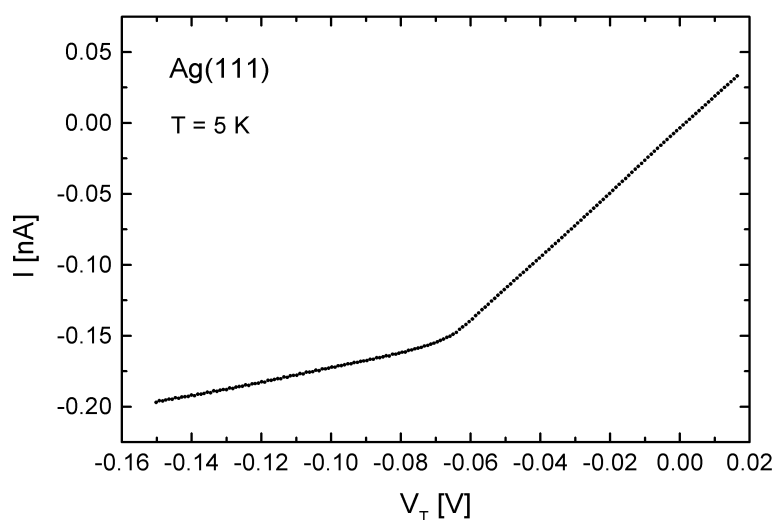


Abb. 33: $I(V)$ -Kennlinie des Ag(111)-OFZ. Der Knick bei $V_T = -0.07$ V entspricht der Einsatzkante des OFZ.

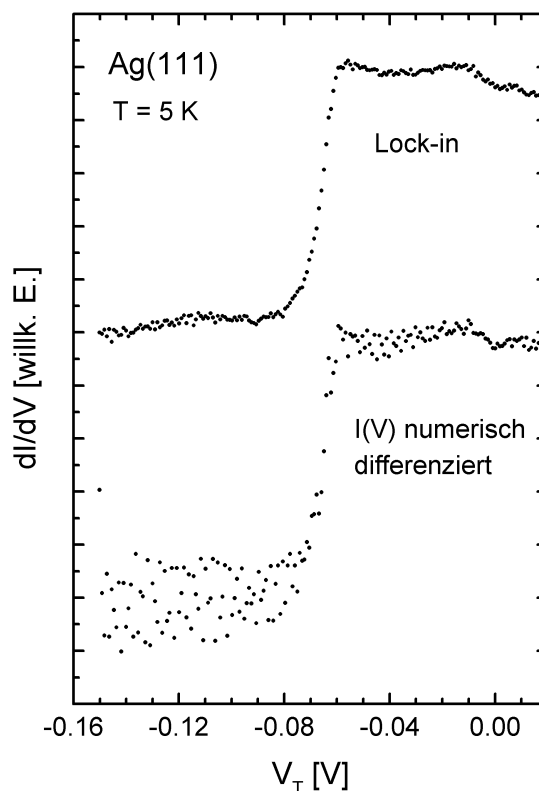


Abb. 34: dI/dV -Kennlinien des Ag(111)-OFZ. Die obere Kurve wurde mittels Lock-in-Verstärker aufgenommen, die untere Kurve entspricht einer numerisch differenzierten $I(V)$ -Kennlinie.

Die in Abb. 34 dargestellten dI/dV -Kennlinien zeigen einen stufenförmigen Verlauf. Dies entspricht gerade der Erwartung für die Zustandsdichte eines zweidimensionalen Elektronengases, die unterhalb der Einsatzenergie E_0 verschwindet und oberhalb von E_0 konstant ist [94]. Abweichungen von der idealen Stufenform lassen sich auf die in Abschnitt 2.2 behandelten Einflüsse zurückführen. Die obere Kurve zeigt eine mit dem Lock-in-Verstärker bei einer Modulationsspannung von 0.35 mV gemessene dI/dV -Kennlinie, die simultan mit der $I(V)$ -Kennlinie in Abb. 33 aufgenommen wurde und analog über 100 einzelne Spektren gemittelt ist. Aus dieser Messung ergibt sich die Einsatzkante des OFZ zu $E_0 = -67 \pm 2$ meV in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten [79,90]. Bei der unteren Kurve handelt es sich um die numerisch differenzierte $I(V)$ -Kennlinie aus Abb. 33, die ein erheblich schlechteres Signal-zu-Rausch-Verhältnis als die Lock-in-Messung aufweist.

Abbildung 35 zeigt eine Serie von dI/dV -Kennlinien des Ag(111)-OFZ, die mit unterschiedlichen Modulationsspannungen für die Lock-in-Messung aufgenommen wurden. Wie in Abschnitt 2.2 erläutert, verbessert sich mit zunehmender Modulationsspannung das Signal-zu-Rausch-Verhältnis auf Kosten der Auflösung in der Messung.

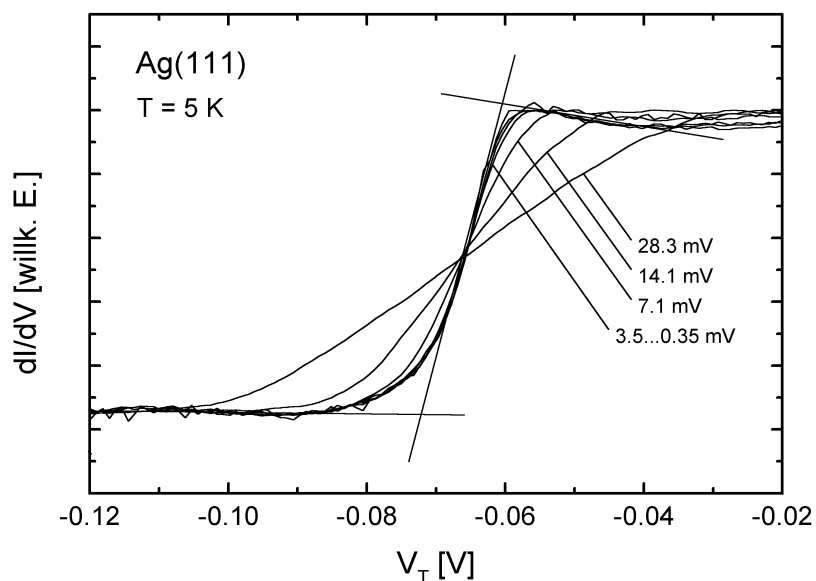


Abb. 35: Serie von dI/dV -Kennlinien des Ag(111)-OFZ. Die einzelnen Kurven wurden mit unterschiedlichen Modulationsspannungen für die Lock-in-Messung aufgenommen. Die Kennlinien sind auf gleiche Intensität normiert.

Die Modulationsspannungen der Serie betragen $U_{mod} = 0.35$ mV, 0.9 mV, 1.8 mV, 3.5 mV, 7.1 mV, 14.1 mV und 28.3 mV, wobei sich diese Werte auf die Wurzel des quadratischen Mittels des Sinussignals beziehen. Die Spektren in Abb. 35 wurden aus Darstellungsgründen auf gleiche Intensität normiert. Für Modulationsspannungen $U_{mod} \leq 3.5$ mV ist lediglich ein marginaler Verbreiterungseffekt an der oberen Kante der Stufe sichtbar, der ab $U_{mod} = 7.1$ mV in eine insgesamte Verbreiterung der Stufe übergeht.

Anhand der Breite der Einsatzkante des OFZ kann das Auflösungsvermögen von STS diskutiert werden. Eine Auswertung der dI/dV -Kennlinie für $U_{mod} = 0.35$ mV führt auf eine Breite der Stufe von $\Delta = 11.7 \pm 1.4$ meV. Hierfür wurden das untere und das obere Plateau der Kennlinie jeweils durch mittellnde Geraden ersetzt sowie eine Tangente in den Wendepunkt des Anstiegs gelegt (siehe Abb. 35). Aus der Differenz der Spannungswerte der Schnittpunkte der Tangente mit den Geraden ergibt sich Δ . Dieser Wert kann als obere Abschätzung des Auflösungsvermögens gelten, da die Breite des Anstiegs für ideale Energieauflösung der natürlichen Breite des OFZ entspricht [95]. Referenz [95] gibt eine detaillierte STS-Analyse des Ag(111)-OFZ hinsichtlich seiner Breite und der damit verbundenen Lebensdauer. Die Lebensdauer des OFZ ist durch Elektronen-Elektronen-Wechselwirkung, Elektronen-Phononen-Wechselwirkung und Streuung an Defekten bestimmt. Die in der Vergangenheit mittels UPS bestimmten Lebensdauern [96] waren stets wesentlich größer als die

theoretischen Vorhersagen. In Ref. [95] wurde nun aus der Breite Δ der Stufe die Selbstenergie $\Sigma = \hbar/2\tau$ mit τ der Lebensdauer des OFZ berechnet. Als Näherung für kleine Modulationsspannungen gilt $\Sigma = \Delta/0.9\pi$, wobei der Faktor 0.9 aus der expliziten Berechnung in [95] folgt. Der experimentelle Wert für Δ beträgt dort bei einer Modulationsspannung von $U_{\text{mod}} = 1$ mV $\Delta = 14 \pm 2$ meV. Dies entspricht $\Sigma = 4.9 \pm 0.9$ meV und einer Lebensdauer $\tau = 67 \pm 12$ fs. Im Vergleich dazu findet sich bei einer Auswertung der Kennlinie in Abb. 35 eine Selbstenergie von $\Sigma = 4.1 \pm 0.5$ meV bzw. eine Lebensdauer von $\tau = 80 \pm 11$ fs. Neuere Messungen der gleichen Gruppe [97] finden zurzeit einen Wert von $\Sigma = 3$ meV ($\tau = 110$ fs) und führen die vormals größeren Werte auf hoch frequentes Rauschen der STS-Elektronik zurück.

Zusammenfassend lässt sich vermerken, dass für STS bei tiefen Temperaturen hier eine Energieauflösung von 10 meV oder besser erreicht wurde, die letztendlich wahrscheinlich durch Rauschen der Messelektronik begrenzt ist. Für eine genaue Klärung der apparativen Energieauflösung müssten Experimente an energetisch noch schärferen Strukturen wie z.B. der Energielücke von Supraleitern durchgeführt werden.

5.3 Xenon auf Ag(111)

Im vorliegenden Kapitel soll der Einfluss von Xe auf den OFZ der Ag(111)-Oberfläche untersucht werden. Nach einigen kurzen Worten zur Präparation und mit dem STM gemessenen Oberflächentopografie werden UPS-Spektren des Systems diskutiert, bevor auf die eigentlichen STS-Daten in Form von hochaufgelösten dI/dV -Kennlinien sowie dI/dV -Karten eingegangen wird. Hieraus wird die ausgezeichnete Eignung von STS zur simultanen Bestimmung besetzter und unbesetzter elektronischer Zustände von Oberflächen deutlich.

5.3.1 Präparation und Oberflächentopografie

Vor der Xe-Adsorption wurde der Ag(111)-Kristall wie in Abschnitt 5.2 beschrieben präpariert. Anschließend erfolgte die Edelgas-Adsorption in Analogie zum in Abschnitt 4.1 ausgeführten Vorgehen. Wie im Fall von Xe/HOPG so kann auch hier die Bedeckung anhand der Xe $5p$ Emission im UPS-Signal während des Adsorptionsprozesses verfolgt und mit einem Fehler von ± 0.1 ML bestimmt werden [98]. Für die im Weiteren behandelten Experimente wurden 0.5 ML Xe bei einer Proben temperatur von $T \leq 50$ K auf dem Manipulator in der Präparationskammer adsorbiert.

Abbildung 36 zeigt eine typische STM-Messung (100×100 nm²) der so präparierten Ag(111)-Fläche bei $T = 5$ K nach dem Transfer in das STM. Die Oberfläche teilt sich

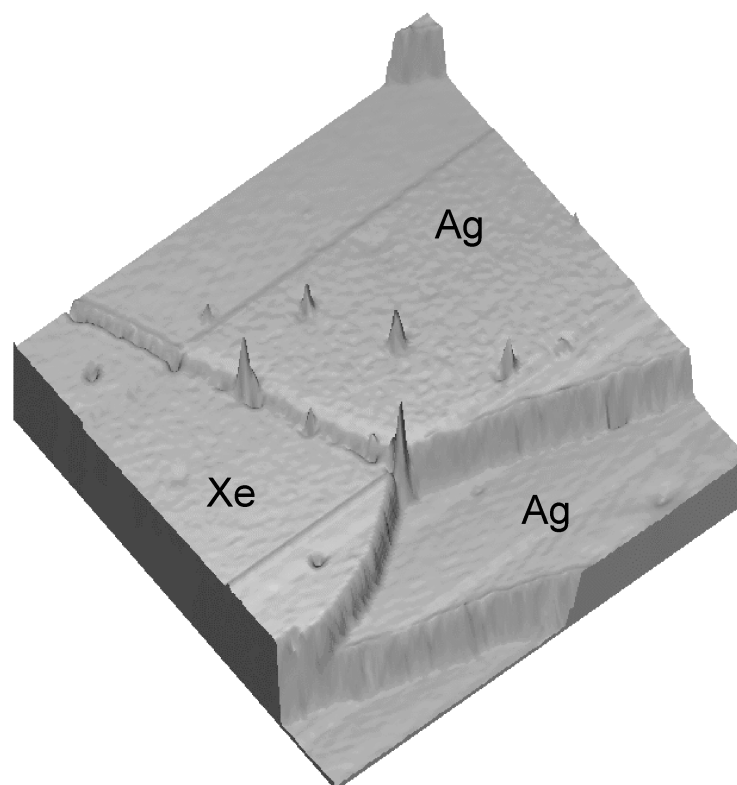


Abb. 36: STM-Bild ($100 \times 100 \text{ nm}^2$) einer teilweise mit Xe bedeckten Ag(111)-Oberfläche bei $T = 5 \text{ K}$.

in einige Terrassen, die durch monoatomar hohe Stufen voneinander getrennt sind. Auf den Terrassen und an den Stufenkanten finden sich einige Adsorbate. Die mittlere Terrasse ist im linken Bildteil mit Xe bedeckt, wobei eine endgültige Bestimmung allein aus der topografischen Messung nicht möglich ist. Wie weiter unten diskutiert, kann eine Unterscheidung zwischen unbedeckten Ag-Bereichen und Xe bedeckten Bereichen mittels STS-Spektren erfolgen.

Eine Unterscheidung zwischen Xe und Ag ist bei kleinen Tunnelspannungen auch nicht über die Abbildungshöhe des Xe möglich, da die Xe-Bereiche genauso hoch abgebildet werden wie die Ag-Stufen. Während der Messung in Abb. 36 änderte sich der Spitzenzustand zweimal, so dass entlang der Grenze zwischen der oberen Ag-Terrasse und dem Xe-Bereich im mittleren Bildteil der Ag-Bereich und in den äußeren Bildteilen der Xe-Bereich geringfügig höher abgebildet werden. Ein Hinweis darauf, dass es sich im linken Bildteil um Xe handelt, kann lediglich der Verlauf der Stufenkante zwischen dem Xe-Bereich und der mittleren Ag-Terrasse geben. Die Ag-Stufen verlaufen geradlinig entlang der dichtgepackten Richtungen, was sich anhand des parallelen Verlaufs der Stufen im rechten Bildteil und dem Winkel von 120° zwischen den Stufen, die die obere Terrasse von der mittleren Terrasse trennen, verifizieren

lässt. Die Stufe zwischen dem Xe-Bereich und der Ag-Terrasse verläuft hingegen gebogen. Bei Temperaturen um 50 K ist das Xe sehr mobil auf der Oberfläche und lagert sich während der Adsorption zu größeren dichtgepackten Bereichen vorzugsweise an den unteren Stufenkanten des Ag-Substrats an. Die geometrische Struktur der Xe-Schicht ist dabei inkommensurabel mit einer Gitterkonstante nahe der Gleichgewichtsgitterkonstante des Xe-Festkörpers [99,100], wobei die Xe-Atomreihen entlang den Atomreihen des Ag-Substrats ausgerichtet sind [101]. Diese Ausrichtung zeigt sich hier ebenfalls durch Vergleich atomar aufgelöster Bilder mit und ohne Xe-Lage.

5.3.2 Photoemissionsmessungen

In Abb. 37 sind UPS-Spektren im Bereich des Ag(111)-OFZ für verschiedene Xe-Bedeckungen gezeigt. Mit steigender Xe-Adsorption nimmt die Intensität des OFZ-Signals ab und verschwindet vollständig bei einer Xe-Bedeckung von einer Monolage. Da die Intensität des UPS-Signals proportional mit der Bedeckung abnimmt, eignet sich neben der Xe $5p$ Emission hier auch der OFZ zur Bestimmung der Edelgas-Bedeckung [98]. Ferner fällt auf, dass sich die Lage des Maximums nicht mit der Bedeckung verändert. In Ref. [98] wird die Abnahme des Signals mit einer Verschiebung des OFZ infolge der Xe-Adsorption über die Fermi-Energie in den unbesetzten Bereich der elektronischen Zustände in Analogie zum System Xe/Pt(111) [102] erklärt. Andere Arbeiten vermuten ebenfalls eine Verschiebung des Ag(111)-OFZ über die Fermi-Energie [103], ohne diese im Experiment nachgewiesen zu haben. Am System Xe/Pt(111) wurde eine Verschiebung von $\Delta E \approx 150$ meV mittels UPS gemessen [102], da der OFZ der unbedeckten Pt(111)-Oberfläche und der durch die Xe-Adsorption verschobene OFZ im besetzten Bereich der elektronischen Bandstruktur liegen. Für Xe/Cu(111) fand man mit Zwei-Photonen-Photoemission eine Verschiebung von $\Delta E = 100 \pm 20$ meV [104]. Aus diesen Daten lässt sich eine Verschiebung des Ag(111)-OFZ durch die Xe-Adsorption von etwa 100 meV erwarten, konnte jedoch bislang noch nicht experimentell bestimmt werden.

In Ref. [103] wurde die Zwei-Photonen-Photoemission als experimentelle Methode verwendet, bei der zunächst Elektronen durch Absorption eines Photons aus einem Laserpuls in einen unbesetzten Zustand unterhalb der Vakuumenergie angeregt und anschließend mittels erneuter Photonenabsorption über die Vakuumenergie gebracht werden, um die Probe verlassen zu können [105]. Die Energieauflösung dieser Methode ist besser als 25 meV und wäre daher geeignet, die Verschiebung des Ag(111)-OFZ zu messen. Die Experimente in Ref. [103] richteten ihr Augenmerk auf die Bildladungszustände des Systems Xe/Ag(111), so dass für die Anregung der Elektronen aus den unbesetzten Zuständen kleinere Photonenenergien benutzt wurden, als für die Messung des Ag(111)-OFZ erforderlich wären.

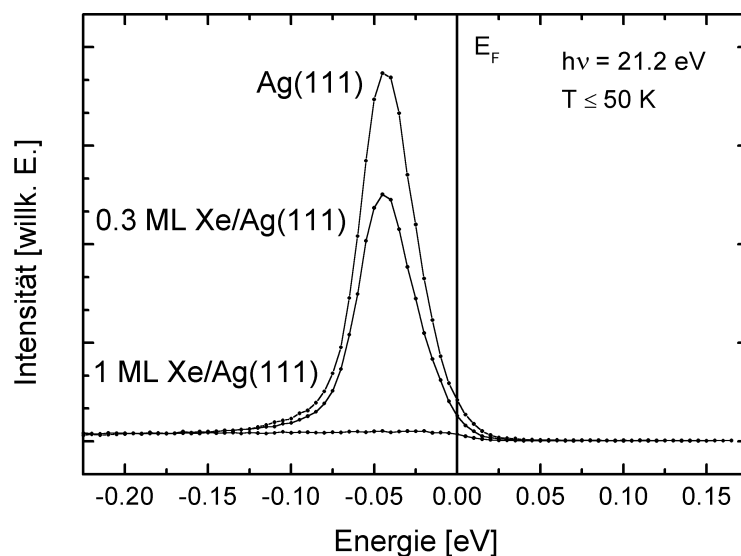


Abb. 37: UPS-Spektren im Bereich des Ag(111)-OFZ für verschiedene Xe-Bedeckungen. Mit steigender Xe-Bedeckung nimmt die Intensität des OFZ-Signals ab.

In der Vergangenheit stellte die inverse Photoemission die wesentliche experimentelle Methode zur Untersuchung der elektronischen Zustände zwischen dem Fermi-Niveau und der Vakuumenergie dar [106]. Komplementär zur Photoelektronenspektroskopie wird hierbei die Intensität der Photonen bei einer festen Energie als Funktion der kinetischen Energie der auf die Probe einfallenden Elektronen gemessen. Die Energieauflösung dieser Methode genügt jedoch nicht, um Energieverschiebungen im Bereich von $\Delta E = 100$ meV zu bestimmen.

5.3.3 Nachweis der Verschiebung des Oberflächenzustandes

Abbildung 38 zeigt nun zwei dI/dV -Kennlinien, die einmal auf der oberen Ag-Terrasse des STM-Bildes in Abb. 36 sowie im anderen Fall auf dem mutmaßlich Xe bedeckten Bereich gemessen wurden. Wie die in Abschnitt 5.2 diskutierten dI/dV -Kennlinien sind die in Abb. 38 dargestellten STS-Spektren ebenfalls eine Mittelung über 100 Einzelkurven, die auf einem Gitter aus 10×10 Punkten mit einer Gesamtgröße von 5×5 nm² aufgenommen wurden. Die Spitze wurde vor den STS-Spektren bei $V_T = +0.2$ V und $I = 0.1$ nA stabilisiert.

Das eine Spektrum in Abb. 38 zeigt die aus Abschnitt 5.2 bekannte Kurvenform mit einer Einsatzkante bei $E_0 = -67 \pm 2$ meV (bezogen auf E_F), während das andere Spektrum eine verschobene Einsatzkante bei $E_0 = +52 \pm 2$ meV hat. Damit lässt sich die erste Kurve eindeutig der unbedeckten Ag-Oberfläche zuordnen, wohingegen es

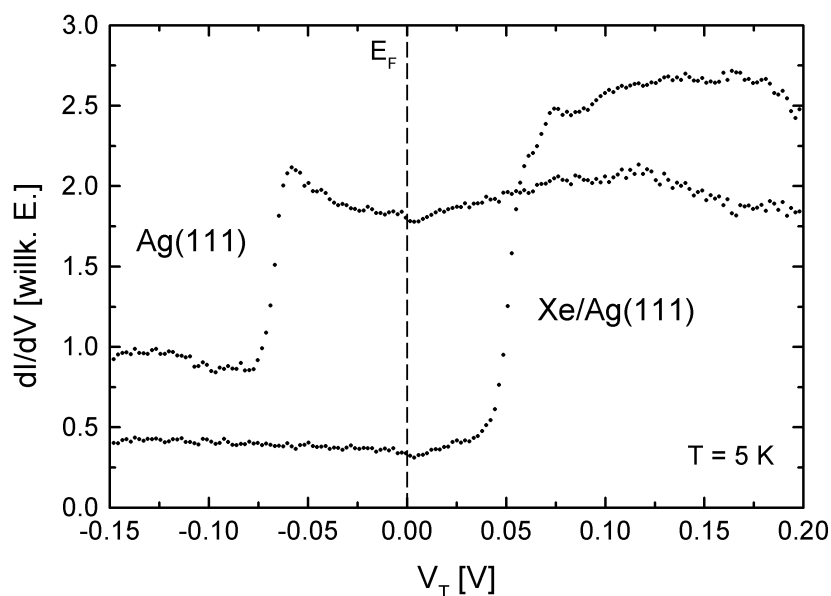


Abb. 38: dI/dV -Kennlinien, die einmal (linkes Spektrum) auf der oberen Ag-Terrasse des STM-Bildes in Abb. 36 sowie im anderen Fall (rechtes Spektrum) auf dem mutmaßlich Xe bedeckten Bereich gemessen wurden.

sich bei der anderen Kurve um eine Xe bedeckte Stelle handeln muss. Auf diese Weise bestätigen die STS-Messungen die Vermutung über die Verschiebung des OFZ durch die Xe-Adsorption und erlauben ferner eine Quantifizierung der Energieverschiebung zu $\Delta E = 119 \pm 3$ meV. Eine Auswertung der Breite des Anstiegs der Kennlinie für den Xe bedeckten Fall in Abb. 38 ergibt einen Wert von $\Delta = 18 \pm 1$ meV, aus der sich die Selbstenergie $\Sigma = 6.4 \pm 0.4$ meV (siehe Abschnitt 5.2.3) und eine gegenüber der reinen Ag(111)-Oberfläche leicht verringerte Lebensdauer $\tau = 51 \pm 4$ fs berechnen lassen.

Als Ausgangspunkt der Diskussion der Energieverschiebung des OFZ eignet sich die Betrachtung der Austrittsänderung $\Delta\phi$ infolge der Xe-Adsorption. Die Zustände der Valenzelektronen der Xe-Atome zeigen bei einer Veränderung der Austrittsarbeit des Systems eine Verschiebung bezogen auf die Fermi-Energie, die in Betrag und Größe mit der Austrittsänderung übereinstimmt, d.h. ihre Lage zur Vakuumenergie bleibt gleich. Dies lässt sich auf die nur geringe Kopplung der Xe-Atome an das Substrat zurückführen [22]. Es sei vermerkt, dass die Position der Vakuumenergie dabei nicht die Xe-induzierte Änderung der Austrittsarbeit enthält, sondern lediglich die vorher verursachte Austrittsänderung und daher auf die vorliegende Situation in dieser Form keine Anwendung findet. $\Delta\phi$ mag dennoch einen Einfluss haben, wenn man z.B. andere Adsorbatsysteme betrachtet. OFZ von Metallen zeigen bei Adsorption von Alkalielenenten eine Verschiebung in Richtung von $\Delta\phi$,

wenn auch um einen reduzierten Betrag [107]. Für Xe/Ag(111) ändert sich die Austrittsarbeit um $\Delta\phi = -470$ meV für die Monolagenbedeckung von Xe [108]. Da allerdings der OFZ zu höheren Energien verschoben wird, kann die hier beobachtete Energieverschiebung auf diese Weise nicht erklärt werden und verhält sich damit anders als im Fall der Alkali/Metall-Systeme.

Bertel argumentierte im Fall des Systems Xe/Pt(111), dass die Verschiebung des OFZ durch die Xe-Adsorption durch die antibindende Wechselwirkung zwischen den besetzten Xe $5p$ Niveaus und dem OFZ verursacht werden [109].

In der Vergangenheit hat sich das Phasen-Akkumulations-Modell nach Smith [110] als sehr erfolgreich zur Beschreibung der energetischen Lage von OFZ gezeigt. Hierbei eignet sich das Modell nicht nur zur Berechnung der Energien von Shockley-Zuständen sondern vor allem auch für Bildladungszustände. Diese Zustände haben ihre Ursache in dem Coulomb-Potenzialwall, der entsteht, wenn ein Elektron außerhalb der Oberfläche eine Polarisationsladung an der Oberfläche induziert.

Die Energien dieser Zustände liegen nahe dem Vakuumniveau und werden nur zu einem geringen Teil von der elektronischen Struktur des Festkörpers bestimmt. Ihre Energien lassen sich ähnlich wie im Wasserstoffatom in Bezug auf das Vakuumniveau durch ein einfaches $1/n^2$ -Verhalten beschreiben, wobei $n = 1, 2, 3, \dots$ ist. Im Rahmen des Phasen-Akkumulations-Modells werden die Zustände der Elektronen an der Oberfläche mittels eines einfachen eindimensionalen Potenzialtopfs beschrieben, der auf der einen Seite von der Bandlücke des Kristalls und auf der anderen Seite von der Vakuumbarriere begrenzt wird. Mittels der energieabhängigen Elektronenreflektivitäten an der Kristallseite $r_C \exp(i\phi_C)$ und der Vakuumseite $r_B \exp(i\phi_B)$ ergeben sich gebundene OFZ aus der Bohr'schen Quantisierungsbedingung $\phi = \phi_C + \phi_B = 2\pi n$. Auf dieser Basis wurde argumentiert, dass sich im Fall der oben erwähnten Alkali/Metall-Systeme die im Vergleich zur Austrittsarbeitänderung nur geringe Abnahme der Energien von OFZ aus der Lage eines OFZ in der Bandlücke ableiten lässt. Befindet sich dieser weit unten in der Bandlücke, so ändert sich für diese Energie die Phase ϕ_B und damit die Energie des OFZ infolge einer größeren Änderung der Vakuumenergie nur wenig. In Analogie sollte der Einfluss der Austrittsarbeitänderung für das System Xe/Ag(111) klein sein. Insbesondere wird vorhergesagt, dass die beobachtete Verschiebung das entgegengesetzte Vorzeichen hat. Insofern muss der Einfluss der Austrittsarbeitänderung durch weitere Effekte überkompensiert werden.

Eine detaillierte Analyse der Bildladungszustände des System Xe/Ag(111) wurde in [111] durchgeführt. In dieser Studie berechneten McNeill et al. die Energien der $n = 1, 2, 3$ Zustände für Xe-Bedeckungen bis 9 ML mit zwei unterschiedlichen Modellen. Der eine verwendete Ansatz behandelt die Xe-Schicht als strukturloses

dielektrisches Kontinuum, während das andere Modell auf Quantentopfzuständen (engl.: Quantum Well States, QWS) basiert, das die Potenzialverhältnisse des Festkörpers in der Xe-Schicht annimmt. Als Ergebnis dieser Studie kann festgehalten werden, dass sich die Bildladungszustände für $n = 1$ und für $n = 2, 3$ mit zunehmender Bedeckung sehr unterschiedlich bezüglich ihrer energetischen Lage verhalten. Der $n = 1$ Zustand verschiebt sich mit zunehmender Xe-Bedeckung räumlich immer weiter weg von der Ag-Oberfläche und sein Energieabstand vom Vakuumniveau nimmt ab. Die Wahrscheinlichkeitsdichten der $n = 2, 3$ Zustände hingegen zeigen ein deutliches Maximum im Bereich der Xe-Schicht und weisen mit steigender Xe-Bedeckung einen zunehmenden Energieabstand von der Vakuumenergie auf. Dieses unterschiedliche Verhalten der einzelnen OFZ verdeutlicht, dass die räumliche Verteilung der Zustände einen wesentlichen Einfluss auf ihre energetische Lage hat und daher eine Übertragung auf den hier untersuchten Shockley-Zustand, der in der Literatur teilweise auch als $n = 0$ bezeichnet wird, nicht ohne weiteres möglich ist.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Austrittsarbeitsänderung für die Verschiebung der energetischen Lage des OFZ am System Xe/Ag(111) eine untergeordnete Rolle spielt. Eine quantitative Erklärung für die Verschiebung des OFZ ist nur auf Basis detaillierter theoretischer Rechnungen möglich, die die genauen Potenzialverhältnisse an der Oberfläche berücksichtigen müssen.

5.3.4 dI/dV -Karten und die effektive Masse

Zur Bestimmung der effektiven Masse des OFZ der Xe bedeckten Ag(111)-Fläche wurden analog zur reinen Ag(111)-Oberfläche dI/dV -Karten aufgenommen. Abbildung 39 zeigt exemplarisch vier Karten eines Oberflächenausschnitts, der unten rechts eine unbedeckte Ag-Terrasse enthält. Diese ist durch eine Stufe von dem Xe-Strand im linken Bereich getrennt. Die vorliegenden dI/dV -Karten der Tunnelspannungen $V_T = -20, +60, +80$ und $+140$ mV gehören zu einer Serie, die Karten bei 15 verschiedenen Spannungen im Intervall -80 bis $+200$ mV umfasst und wie in Abschnitt 2.2 beschrieben gemessen wurde. Vor der Aufnahme der einzelnen dI/dV -Kennlinien für diesen Datensatz erfolgte eine Stabilisierung der Spitze bei den Tunnelparametern $V_T = +0.2$ V und $I = 0.12$ nA. Eine Karte besteht aus 150×150 Bildpunkten und überdeckt einen Oberflächenbereich von 50×50 nm². Die Messzeit für die gesamte Serie betrug etwa 20 h.

Die dI/dV -Karte bei $V_T = -20$ mV zeigt deutlich stehende Wellen auf der unbedeckten Ag-Terrasse, wohingegen der Xe-Bereich aufgrund der geringeren Zustandsdichte unterhalb der Einsatzkante des verschobenen OFZ bei $E_0 = +52$ meV (siehe Abb. 38) in der gewählten Darstellung dunkel erscheint. Bei Tunnelspannungen,

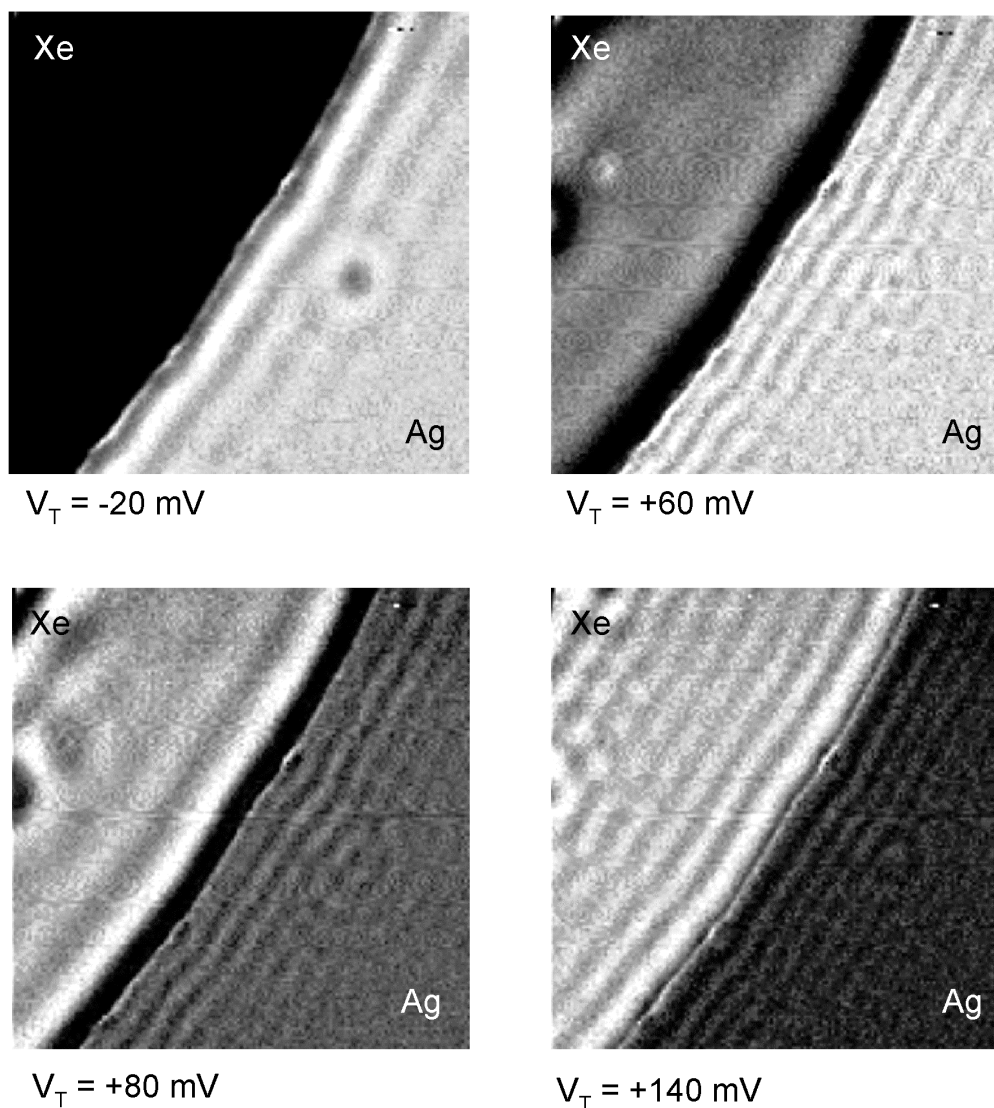


Abb. 39: dI/dV -Karten ($50 \times 50 \text{ nm}^2$) einer Ag(111)-Oberfläche, die im linken oberen Bereich mit Xe bedeckt ist. Die Wellenlänge der stehenden Wellen ändert sich mit der Tunnelspannung V_T und ist für den Xe bedeckten Bereich länger (siehe Diskussion im Text).

die einer Energie etwas oberhalb von E_0 entsprechen (siehe dI/dV -Karte bei $V_T = +60 \text{ mV}$), nimmt die Zustandsdichte im Xe-Bereich deutlich zu, so dass der linke Bildteil an Helligkeit gewinnt. Die Karte bei $V_T = +80 \text{ mV}$ zeigt nun auch im Xe-Bereich ein klares Bild aus stehenden Wellen, deren Wellenlänge mit weiter zunehmender Spannung abnimmt. Die Messungen für $V_T = +80 \text{ mV}$ und $V_T = +140 \text{ mV}$ zeigen den Wellenlängenunterschied in den unterschiedlichen

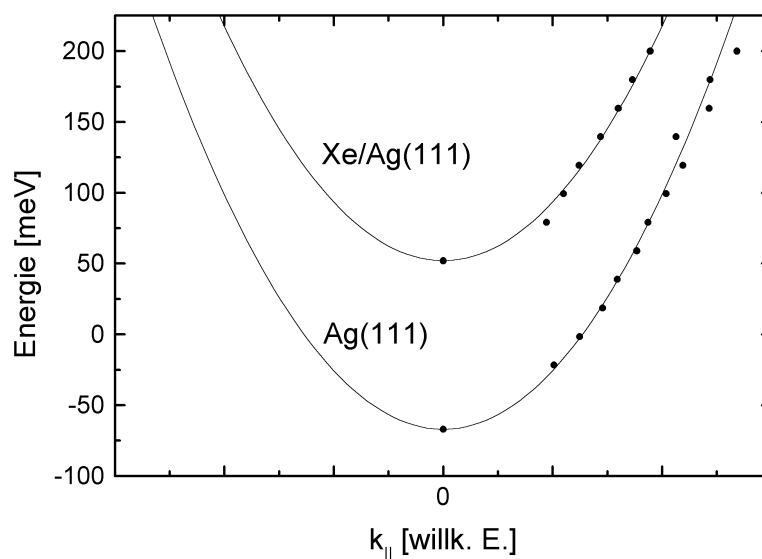


Abb. 40: Dispersionsrelationen des OFZ der Xe bedeckten und der reinen Ag(111)-Oberfläche, die aus dI/dV -Karten bestimmt wurden. Die durchgezogenen Linien zeigen die parabelförmige Anpassung an die Messpunkte.

Bereichen besonders eindrucksvoll. In Übereinstimmung mit Abb. 38 ist dI/dV für $V_T = +140$ mV im Xe bedeckten Teil der dI/dV -Karte höher als auf der reinen Ag(111)-Fläche.

Analog zu Abschnitt 5.2.2 kann auch hier die Dispersionsrelation des OFZ für die unterschiedlichen Bereiche bestimmt werden. Die sich durch Ausmessen der Abstände zwischen den Maxima der stehenden Wellen ergebenden Dispersionsrelationen sind in Abb. 40 dargestellt. Der infolge der Xe-Adsorption verschobene OFZ zeigt wie im Fall der unbedeckten Ag(111)-Oberfläche eine parabolische Dispersion. Die Einsatzkante E_0 des OFZ wurde jeweils den hochaufgelösten dI/dV -Kennlinien in Abb. 38 entnommen. Es zeigt sich, dass die effektive Masse des OFZ der Xe bedeckten Oberfläche $m_{Xe/Ag}^*$ und der reinen Oberfläche m_{Ag}^* im Rahmen der Messgenauigkeit übereinstimmen. Es ist $m_{Xe/Ag}^*/m_{Ag}^* = 1.00 \pm 0.15$. Auf eine absolute Bestimmung von $m_{Xe/Ag}^*$ wurde aus den in Abschnitt 5.2.2 ausgeführten Gründen verzichtet. Die unveränderte effektive Masse des OFZ kann aus der Lage des Zustandes in der Bandlücke der projizierten Bandstruktur verstanden werden. Da der OFZ im Vergleich zur Breite der Bandlücke am $\bar{\Gamma}$ -Punkt von 4.2 eV sehr nah an der unteren Kante der Bandlücke liegt [112] und lediglich um einen kleinen Energiebetrag infolge der Xe-Adsorption verschoben wird, sollte sich seine effektive Masse nicht oder nur wenig ändern [113].

Abschließend sei vermerkt, dass in dieser Arbeit erstmals die Xe-induzierte Verschiebung des Shockley-OFZ experimentell zu $\Delta E = 119 \pm 3$ meV bestimmt sowie

seine effektive Masse als die des Ag-OFZ der unbedeckten Oberfläche identifiziert werden konnten. Diese Experimente demonstrieren die herausragende Eignung von STS zur Bestimmung der besetzten wie unbesetzten elektronischen Zustände an der Oberfläche.

5.4 Xenon auf Au(111)

Im vorliegenden Kapitel soll das System Xe/Au(111) mit besonderem Augenmerk auf den Einfluss der Xe-Adsorption auf den Shockley-OFZ der Au(111)-Oberfläche [77-80] diskutiert werden. Hierbei führt die Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche (siehe unten) zu einem periodischen Potenzial an der Oberfläche, das zu einem eindimensionalen Einschluss der Elektronen des OFZ führt und sich mittels STS nachweisen lässt [114]. Als neues experimentelles Ergebnis konnte im Rahmen dieser Arbeit die Auswirkung der Xe-induzierten Modifikation des Oberflächenpotenzials auf den OFZ untersucht werden.

Zu Beginn soll zunächst auf die Probenpräparation, die Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche und die Oberflächentopografie des Systems Xe/Au(111) eingegangen werden. Anschließend werden einige UPS-Ergebnisse vorgestellt. Den Hauptteil des Kapitels nehmen die Diskussion von dI/dV -Kennlinien und dI/dV -Karten an diesem System ein.

5.4.1 Präparation und Oberflächentopografie

Als Substrat für die hier vorgestellten Messungen wurde auf Glimmer aufgedampftes Au verwendet [115]. Au wächst bei diesem Verfahren epitaktisch auf dem Glimmer in Form von Kristalliten mit einer (111)-Oberfläche auf. Zur Verbesserung der Oberflächenqualität wurden die Proben im UHV durch Ionenätzen mittels Ar^+ -Ionen der Energie 1 keV und moderates Heizen bei $T = 570$ K für 1 h nachpräpariert.

Gold ist das einzige kubisch flächenzentrierte Metall, dessen (111)-Oberfläche rekonstruiert. Zur Illustration dieser Rekonstruktion ist in Abb. 41 eine atomar aufgelöste STM-Messung ($9 \times 9 \text{ nm}^2$) der Au(111)-Oberfläche gezeigt. Die Rekonstruktion besitzt eine $(23 \times \sqrt{3})$ -Struktur [116,117], deren Einheitszelle in Abb. 41 eingezeichnet ist. Die Oberfläche weist charakteristische Doppelstreifen mit einer Periodizität von 6.3 nm auf, in denen die Au-Atome um 0.02 nm höher als in den dazwischen liegenden Bereichen abgebildet werden (siehe Linienprofil in Abb. 41). Diese Doppelstreifen trennen breitere Bereiche der Au-Oberfläche, die eine kubisch flächenzentrierte (engl.: face-centered cubic (fcc)) Atomanordnung mit der Stapelfolge ABC besitzen, von schmalere Bereiche mit einer hexagonal dichtest gepackten (engl.: hexagonal closest packed (hcp)) Anordnung der ersten beiden Atomlagen, d.h. der Stapelfolge CBC. Die

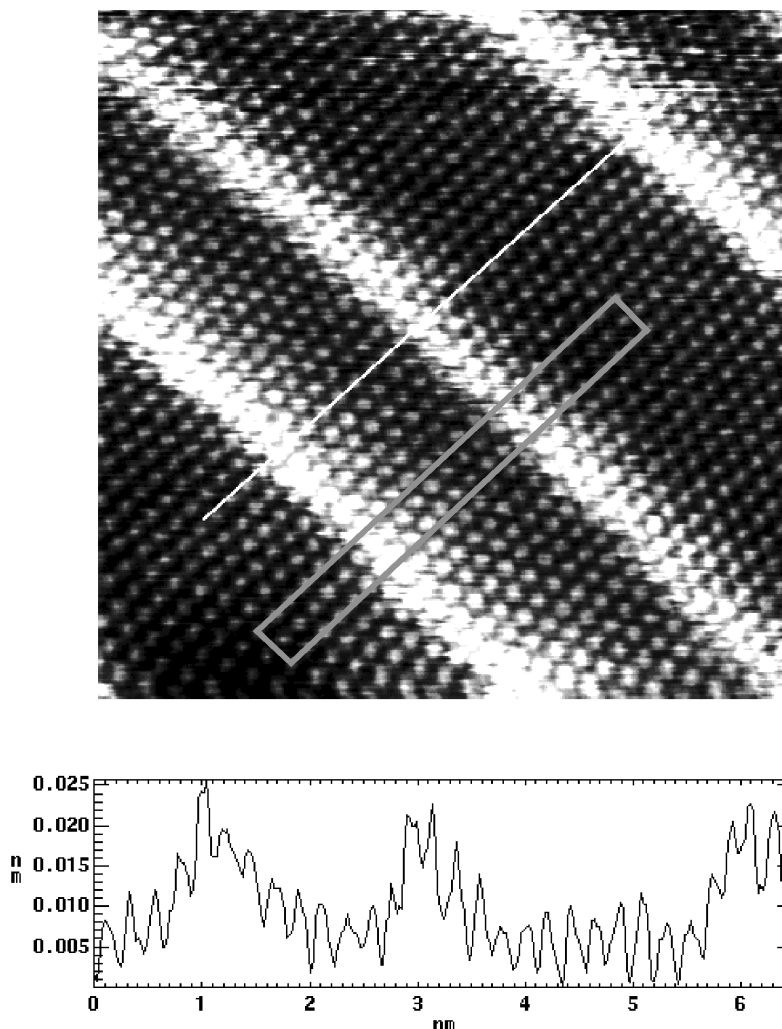


Abb. 41: Atomar aufgelöste STM-Messung ($9 \times 9 \text{ nm}^2$) einer Au(111)-Oberfläche. Die hellen Streifen entsprechen den Stapelfehler-Bereichen der rekonstruierten Oberfläche. Das der weißen Linie im STM-Bild entsprechende Höhenprofil ist im unteren Teil der Abbildung dargestellt. Zusätzlich ist die Einheitszelle der $(23 \times \sqrt{3})$ -Struktur gezeigt.

erhöhten Streifen im STM-Bild stellen Stapelfehlerbereiche zwischen den fcc- und hcp-Gebieten dar. Die Rekonstruktion weist aufgrund der dreizähligen Symmetrie des Substrats eine zusätzliche langreichweitige Ordnung von einzelnen um 120° gegeneinander rotierten Domänen auf, die eine Zick-Zack-Struktur besitzen [117].

Die Adsorption von Xe auf der Au(111)-Oberfläche erfolgte analog zu den bereits behandelten Systemen bei $T \leq 50 \text{ K}$ in der Präparationskammer. Die Xe-Bedeckung wurde mittels UPS über die Intensität des OFZ (siehe unten) kalibriert.

Abbildung 42 zeigt eine STM-Messung ($65 \times 65 \text{ nm}^2$) einer auf diese Weise präparierten Oberfläche bei $T = 5 \text{ K}$ nach dem Transfer in das STM. Im oberen Bereich des STM-Bildes befindet sich eine unbedeckte Au-Terrasse, während der mittlere Bildteil einem Xe bedeckten Bereich entspricht. Aufgrund der hohen Mobilität der Xe-Atome bei der gewählten Adsorptionstemperatur bilden die Xe-Atome große dichtgepackte Bereiche an den unteren Stufenkanten der Au-Oberfläche. Es fällt auf, dass die Rekonstruktionslinien der Au(111)-Oberfläche im Xe bedeckten Bereich weiterhin „sichtbar“ sind, d.h. die Rekonstruktion wird infolge der Adsorption nicht verändert. Dies kann auf die sehr schwach an die Oberfläche gebundenen Xe-Atome zurückgeführt werden. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Au(111)-Rekonstruktion empfindlich auf stärker an die Oberfläche gebundene Adsorbate mit einer Umstrukturierung reagiert [118]. Eine Unterscheidung der unbedeckten Au-Terrasse von den Xe bedeckten Bereichen ist durch die fehlenden Xe-Atome in der Xe-Schicht möglich, die präferenziell an den Knickpunkten der Rekonstruktion zu finden sind. Diese Knickpunkte weisen eine aus der Literatur bekannte erhöhte Reaktivität z.B. bei Adsorptionsprozessen auf [119]. Ferner sind nur auf der unbedeckten Au-Terrasse im STM-Bild hell abgebildete Adsorbate zu erkennen. Hierbei handelt es sich um kleine Xe-Inseln, die an Restverunreinigungen kondensiert sind.

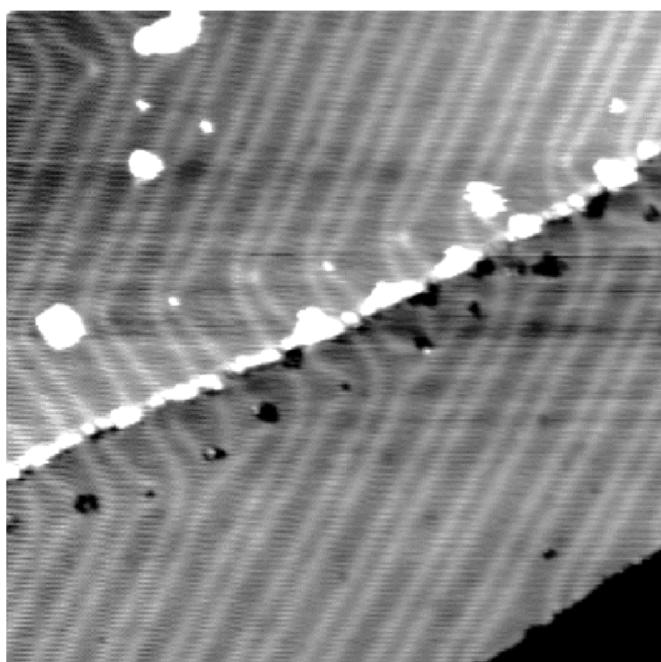


Abb. 42: STM-Bild ($65 \times 65 \text{ nm}^2$) einer teilweise mit Xe bedeckten Au(111)-Oberfläche bei $T = 5 \text{ K}$. Die Terrasse im oberen Bildteil zeigt einen unbedeckten Bereich der Oberfläche, während die untere Terrasse mit Xe bedeckt ist (siehe Text).

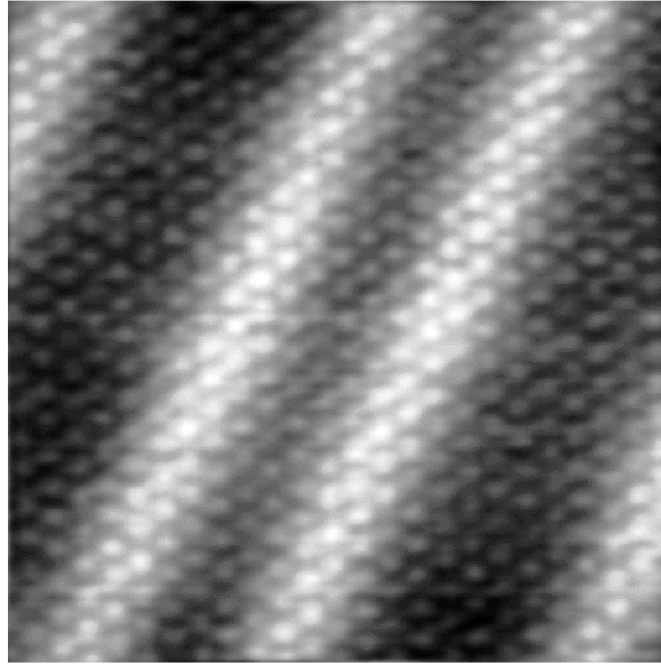


Abb. 43: STM-Messung einer Xe bedeckten Au(111)-Oberfläche ($9 \times 9 \text{ nm}^2$). Die Rekonstruktionsdoppelstreifen sind durch die Xe-Schicht als Erhöhung sichtbar.

In Abb. 43 ist ein atomar aufgelöster Oberflächenausschnitt der Größe $9 \times 9 \text{ nm}^2$ abgebildet, der vollständig mit Xe bedeckt ist. Die Rekonstruktionsstreifen der Au(111)-Oberfläche sind als deutliche Erhöhung sichtbar. Senkrecht zu den Rekonstruktionslinien finden sich 15 ± 1 Xe-Atome auf einer Periode der Rekonstruktion von 6.3 nm , was einem Abstand der Xe-Atome untereinander von $0.42 \pm 0.03 \text{ nm}$ entspricht und damit innerhalb des Fehlers dem Xe-Gleichgewichtsabstand im Festkörper von $a_{\text{Xe}} = 0.434 \text{ nm}$ (siehe Abschnitt 4.3) entspricht. Die hexagonale Anordnung der Xe-Atome ist sehr regelmäßig und lässt daher isotrope Atomabstände erwarten. Ein Vergleich der Abbildungen 41 und 43 zeigt, dass die Xe-Atomreihen senkrecht zu den Rekonstruktionsstreifen, d.h. wie im Fall von Ag(111) parallel zu den Metall-Atomreihen verlaufen.

5.4.2 Photoemissionsmessungen

In Analogie zum System Xe/Ag(111) erwartet man für Xe/Au(111) eine Verschiebung des Shockley-OFZ infolge der Xe-Adsorption in der Größenordnung von $\Delta E = 100 \text{ meV}$. Da der OFZ der Au(111)-Fläche bei $T \leq 50 \text{ K}$ eine Einsatzenergie von $E_0 = -470 \text{ meV}$ bezogen auf E_F hat [79], sollte die Verschiebung mittels UPS nachweisbar sein. Eine entsprechende Untersuchung ist in der Literatur jedoch nicht zu finden.

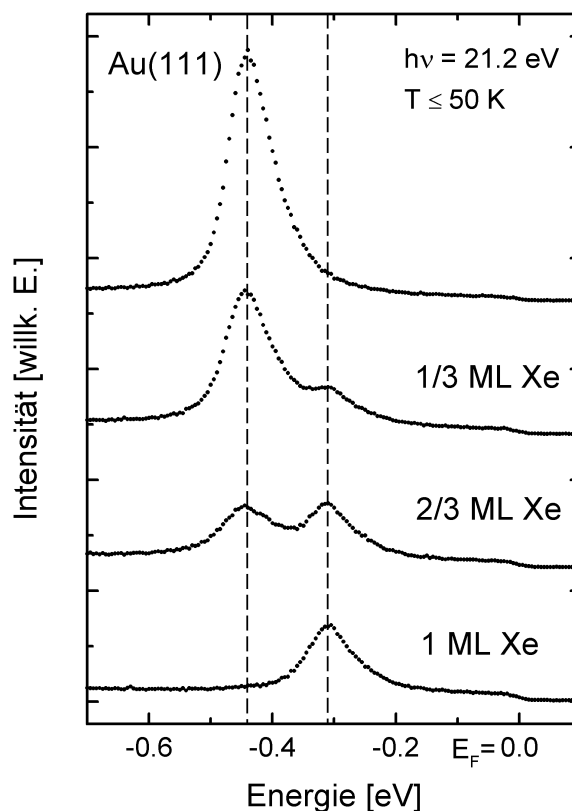


Abb. 44: UPS-Spektren des OFZ der Au(111)-Oberfläche bei unterschiedlichen Xe-Bedeckungen. Die Xe bedeckten Bereiche zeigen einen verschobenen OFZ.

Abbildung 44 zeigt eine Adsorptionsstudie, bei der die Xe-Bedeckung zunehmend von oben nach unten erhöht wurde. Für eine bessere Übersichtlichkeit sind die Einzelspektren vertikal gegeneinander verschoben. Das oberste Spektrum stellt die unbedeckte Au(111)-Oberfläche dar, bei der der OFZ bei $E_0 = -440 \pm 5$ meV liegt. Die Abweichung vom Literaturwert [79] hat ihre Ursache in der durch den experimentellen Aufbau bedingten Abweichung von der Normalemission (siehe Abschnitt 5.2). Bei den weiteren Spektren nimmt die Xe-Bedeckung stets um $1/3$ ML zu. Bereits bei einer Bedeckung von $1/3$ ML zeigt sich ein weiteres Maximum bei $E_0 = -305 \pm 5$ meV, das mit steigender Xe-Bedeckung wächst, bis im untersten Spektrum das ursprüngliche Maximum vollständig verschwunden ist. Auf diese Weise kann die Verschiebung des OFZ zu $\Delta E = 135 \pm 7$ meV bestimmt werden. Da der OFZ bei zunehmender Edelgas-Bedeckung seine Lage nicht kontinuierlich wie im Fall von Alkali/Metall-Systemen [107] verändert, sondern an einer neuen Stelle ein Maximum herauswächst, kann man hieraus indirekt auf die Ausbildung größerer zweidimensionaler Xe-Bereiche schließen. Analog zum System Xe/Ag(111) hat die Verschiebung des OFZ die entgegengesetzte Richtung der Austritts-

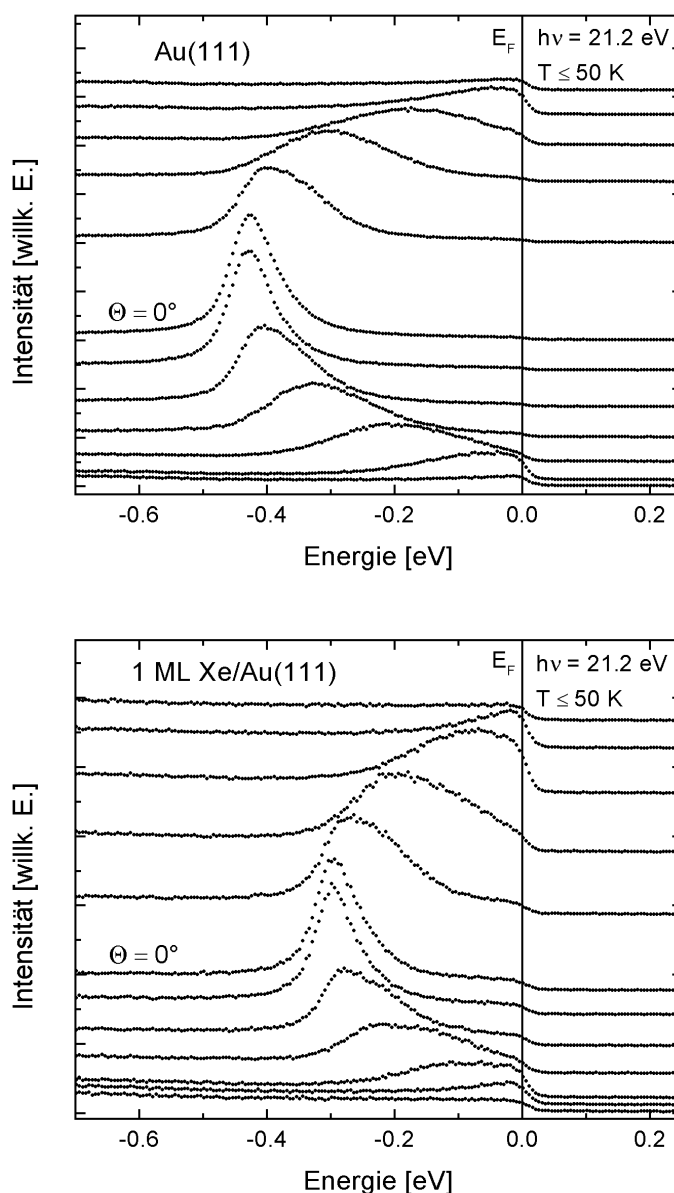


Abb. 45: ARUPS-Spektren des OFZ der reinen (oben) und Xe bedeckten (unten) Au(111)-Oberfläche. $\Theta = 0^\circ$ bezeichnet die senkrechte Emission. Es sind jeweils Messungen im Winkelbereich von -6° bis $+5^\circ$ in Schritten von 1° gezeigt.

verschiebung, die im vorliegenden Fall $\Delta\phi = -320 \text{ meV}$ beträgt. Alle Diskussionspunkte aus Abschnitt 5.3.3 zur Verschiebung des Ag(111)-OFZ sind auf die Au(111)-Oberfläche übertragbar.

Zur Bestimmung der effektiven Masse des OFZ der Xe bedeckten Au(111)-Fläche wurden ARUPS-Messungen durchgeführt (siehe Abschnitt 2.3), die in Abb. 45 gezeigt sind. Aus der Lage des OFZ in Abhängigkeit des Emissionswinkels der Elektronen

erhält man die Dispersionsrelationen des OFZ der reinen und Xe bedeckten Au-Oberfläche, die erwartungsgemäß einen parabelförmigen Verlauf aufweisen. Die Anpassung einer Parabel ergibt nach Gleichung (27) für die unbedeckte Au-Oberfläche eine effektive Masse des OFZ $m_{Au}^* = 0.24 \pm 0.03$ und für die Xe bedeckte Oberfläche $m_{Xe/Au}^* = 0.31 \pm 0.07$ jeweils in Einheiten der Elektronenmasse.

Das Ergebnis für die effektive Masse des OFZ der Xe bedeckten Oberfläche stimmt damit im Rahmen der Fehlergrenzen mit der ursprünglichen effektiven Masse wie im zuvor behandelten System Xe/Ag(111) überein, wobei dort die Bestimmung von $m_{Xe/Ag}^*$ aus den dI/dV -Karten erfolgen musste, da der OFZ unbesetzt war. Da die effektiven Massen der reinen und Xe bedeckten Oberflächen für die zwei untersuchten Systeme jeweils gleich sind, liegt es nahe, dass weder STS noch UPS eine Störung des Systems durch die Messung verursachen. Die effektive Masse des OFZ der reinen Au(111)-Fläche entspricht den Werten in der Literatur [80,114].

Anhand der Amplitude des ursprünglichen und des verschobenen OFZ in Abb. 44 lässt sich die Xe-Bedeckung mit einer Genauigkeit von ± 0.03 ML kalibrieren. Die im Weiteren diskutierten STS-Messungen wurden bei einer Xe-Bedeckung von 0.25 ML durchgeführt.

5.4.3 Eindimensionaler Einschluss des Oberflächenzustandes

Da die langreichweitige Zick-Zack-Struktur der Au(111)-Rekonstruktion eine Modulation des Oberflächenpotenzials entlang der Oberfläche verursacht, ist es interessant den Einfluss einer solchen Modulation auf die räumliche Verteilung des OFZ zu untersuchen. Den ersten Nachweis stehender Wellen des OFZ auf der Au(111)-Oberfläche erbrachten Avouris und Lyo, der zugleich die erste Beobachtung von stehenden Wellen eines OFZ bei Raumtemperatur darstellte [120]. Spätere STM-Untersuchungen bei tiefen Temperaturen fanden eine Anisotropie der stehenden Wellen auf Au(111) [121] mit einer erhöhten Modulation der Zustandsdichte entlang der Doppelstreifen der Rekonstruktion, die als möglicher Hinweis auf die Existenz einer quasi eindimensionalen Wellenausbreitung entlang der Rekonstruktionsstreifen gedeutet wurde [122]. Eine detaillierte STS-Studie, die Aufschluss über die Zustandsdichte in den unterschiedlichen Bereichen der rekonstruierten Oberfläche gibt, wurde von Chen et al. durchgeführt [114]. Dort konnten ferner die wesentlichen Strukturen in der Zustandsdichte mit einer Modellrechnung basierend auf einem eindimensionalen Kronig-Penney-Potenzial [123,124] beschrieben werden. Die weitere Diskussion der hier vorgestellten STS-Untersuchung an Xe/Au(111) basiert auf der Arbeit von Chen [114].

In Abb. 46 sind zwei dI/dV -Karten (Abb. 46 (a) und (b)) zusammen mit der simultan gemessenen Oberflächentopografie im Konstantstrom-Modus (Abb. 46 (c)) abgebildet.

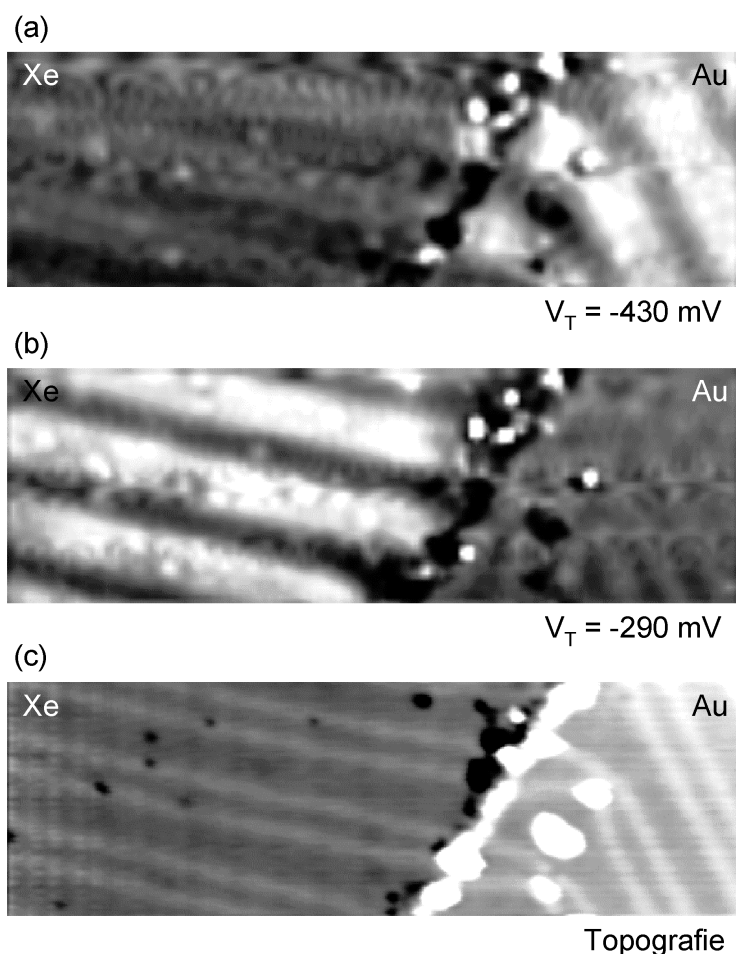


Abb. 46: (a) und (b) dI/dV -Karten ($47 \times 15 \text{ nm}^2$) einer im linken Bildteil mit Xe bedeckten Au(111)-Oberfläche bei unterschiedlichen Tunnelspannungen V_T . An der Einsatzkante des OFZ zeigt sich für die reine und die Xe bedeckte Oberfläche eine erhöhte Zustandsdichte in den hcp-Regionen (siehe Text). In (c) ist die simultan gemessene Topografie gezeigt.

Der jeweils linke Bildteil des $47 \times 15 \text{ nm}^2$ großen Oberflächenausschnitts zeigt einen Xe bedeckten Bereich, der sich an der unteren Stufenkante der unbedeckten Au-Terrasse im rechten Abschnitt angelagert hat. Die topografische Messung in (c) zeigt deutliche Rekonstruktionsstreifen, stehende Wellen sind aufgrund der erhöhten Tunnelspannung von $V_T = +1.0 \text{ V}$ nicht zu erkennen. Die beiden dI/dV -Karten sind einer Serie von insgesamt 15 Karten im Spannungsintervall $V_T = -0.5$ bis -0.2 V entnommen. Vor den dI/dV -Kennlinien für den Datensatz wurde die Spitze bei $V_T = +1.0 \text{ V}$ und $I = 0.09 \text{ nA}$ stabilisiert.

Die dI/dV -Karte bei $V_T = -430 \text{ mV}$ (Abb. 46 (a)), d.h. knapp oberhalb der Einsatzkante des Au(111)-OFZ, zeigt eine deutlich erhöhte Zustandsdichte in den hcp-

Bereichen (siehe Abschnitt 5.4.1) auf der unbedeckten Au-Terrasse. Die dI/dV -Karte bei $V_T = -290$ mV (Abb. 46 (b)), die somit etwas oberhalb der Einsatzkante des infolge der Xe-Adsorption verschobenen OFZ aufgenommen wurde, weist analog eine größere Zustandsdichte in den hcp-Bereichen des Xe bedeckten Bereichs der Oberfläche auf. Hierbei fällt auf, dass der Kontrast zwischen den hcp- und den fcc-Bereichen für die Xe bedeckte Oberfläche größer als bei der unbedeckten Au-Terrasse ist. Stehende Wellen sind in den Abb. 46 (a) und (b) nicht zu sehen, da in (a) die Spannung im Xe-Bereich unterhalb der Einsatzkante des OFZ liegt und im Au-Bereich die Wellenlänge der stehenden Wellen kurz oberhalb der Einsatzkante noch sehr lang ist. In (b) sollten stehende Wellen auf der reinen Au-Fläche in der Nähe der Stufenkante sichtbar sein, diese sind jedoch durch die zahlreichen Adsorbate, den nicht senkrechten Verlauf der Rekonstruktionsstreifen zur Au-Stufe sowie das Rauschen in der Messung nicht zu erkennen.

Für eine detaillierte Untersuchung der lokalen Unterschiede in der Zustandsdichte wurden dI/dV -Kennlinien in den hcp- und fcc-Bereichen der reinen und der Xe bedeckten Au-Oberfläche aufgenommen.

Abbildung 47 zeigt die so erhaltenen STS-Spektren eines unbedeckten Au-Bereichs (oben) und eines Xe bedeckten Bereichs (unten). Die bereits in Abb. 46 beobachtete Überhöhung der Zustandsdichte an der Einsatzkante des OFZ in den hcp-Gebieten der reinen Oberfläche wird gut reproduziert. Zusätzlich ist auf der Xe bedeckten Oberfläche eine deutliche Verstärkung dieses Effekts eindrucksvoll zu erkennen. Aus der Lage der Maxima an der Einsatzkante erhält man eine Verschiebung des OFZ durch die Xe-Adsorption von $\Delta E \approx 140$ meV im Einklang mit dem in Abschnitt 5.4.2 aus UPS-Daten bestimmten Wert. Die STS-Kurven sind gemittelt über 5×5 Einzelspektren, die auf einem Gitter der Größe 1×1 nm² im Spannungsintervall $V_T = -1$ bis -0.15 V gemessen wurden. Die Spitze wurde vor der Aufnahme der dI/dV -Kennlinien bei $V_T = +1.1$ V und $I = 0.09$ nA stabilisiert. Aufgrund der zur Untersuchung des Au-OFZ erforderlichen höheren Tunnelspannungen, sind die dI/dV -Kennlinien verglichen zur Ag(111)-Oberfläche eine schlechtere Näherung für die Zustandsdichte der Probe (siehe Abschnitt 2.2). Die insgesamt mit zunehmender Spannung abnehmende Intensität in den Kennlinien in Abb. 47 lässt sich auf den sich ändernden Transmissionskoeffizienten (siehe Abschnitt 2.2) zurückführen.

Wie eingangs erwähnt, ist die Überhöhung der Zustandsdichte in den hcp-Bereichen der unbedeckten Au(111)-Oberfläche in Ref. [114] untersucht und modelliert worden. Die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit sollen aus Gründen ihrer Relevanz und als Voraussetzung für die Diskussion der Xe bedeckten Oberfläche an dieser Stelle zusammengefasst werden. Der Grundgedanke für die Interpretation basiert auf einem

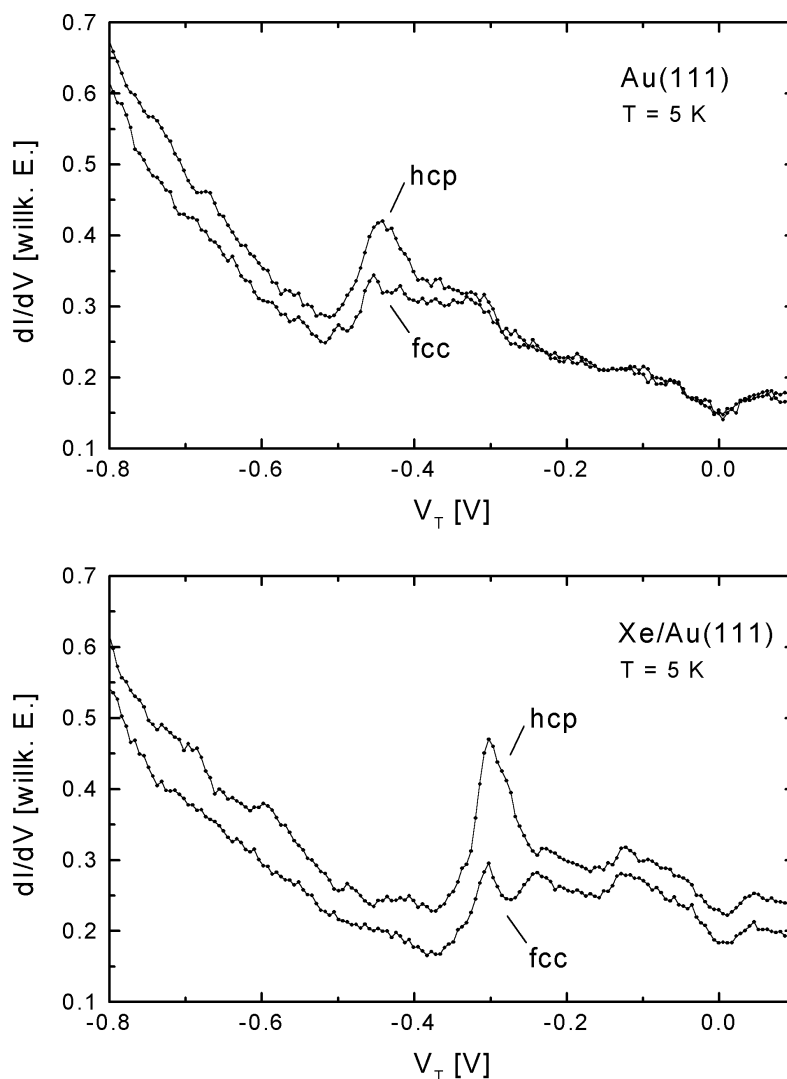


Abb. 47: dI/dV -Kennlinien der reinen Au(111)-Oberfläche (oben) und der Xe bedeckten Au(111)-Oberfläche (unten). Es sind jeweils STS-Spektren in den hcp- und fcc-Bereichen gezeigt. Die hcp-Bereiche weisen eine deutlich erhöhte Zustandsdichte an der Einsatzkante des OFZ auf.

schwach attraktiven Potenzial, das die Elektronen in den hcp-Gebieten der Au-Rekonstruktion gegenüber den fcc-Bereichen spüren. Das quantitative Modell geht dabei von einem erweiterten zweidimensionalen Kronig-Penney-Potenzial aus, dessen Verlauf in einer Dimension wie in Abb. 48 skizziert, einem periodischen Kastenpotenzial mit der Potenzialhöhe U_0 entspricht [124]. Dieses Potenzial besitzt dieselbe Periode wie die Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche, wobei die hcp-Bereiche den Minima des Potenzials und die fcc-Gebiete den Potenzialwällen entsprechen. Parallel zu den Rekonstruktionlinien hat das Potenzial einen konstanten Verlauf. Die Wellen-

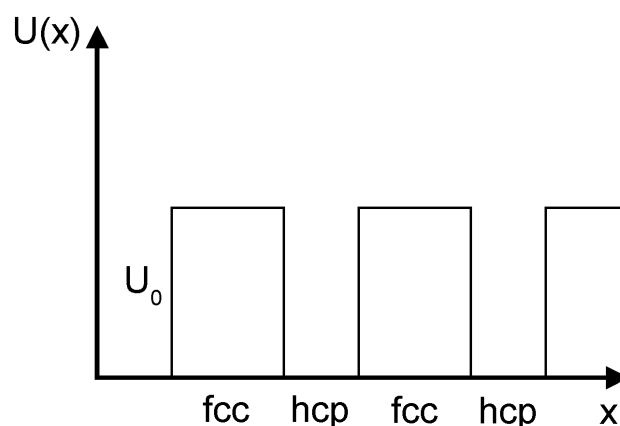


Abb. 48: Schematische Darstellung des Kronig-Penney-Potenzials. Nach [124].

funktionen der Elektronen des OFZ werden als zweidimensionale Blochwellen modelliert, aus denen sich basierend auf einem Ansatz in Ref. [125] die lokale Zustandsdichte berechnen lässt. Die aus diesem Potenzialansatz folgende zweidimensionale Bandstruktur besitzt Energielücken, die zu einer deutlich erhöhten Zustandsdichte in den hcp-Bereichen an der Einsatzkante des OFZ führen. Ferner zeigen sich bei höheren Energien kleinere Stufen in der Zustandsdichte an den Positionen der Energielücken. Die Potenzialhöhe wird in Ref. [114] für die Au-Oberfläche durch Anpassung an die STS-Spektren zu $U_0 = 25$ meV bestimmt. Aufgrund dieser geringen Potenzialtiefe gleichen sich die Zustandsdichten für die unterschiedlichen Bereiche der Rekonstruktion bei höheren Energien aneinander an, wie in den dI/dV -Kennlinien in Abb. 47 erkennbar ist.

Trotz der Einfachheit des Modells zeigen sich wesentliche Übereinstimmungen vor allem in den dI/dV -Kennlinien der Xe bedeckten Oberfläche. Da die Unterschiede zwischen der lokalen Zustandsdichte in den fcc- und hcp-Gebieten der reinen Au-Oberfläche klein sind, können in Ref. [114] und Abb. 47 lediglich die unterschiedlichen Zustandsdichten an der Einsatzkante des OFZ experimentell bestätigt werden. Anhand der dI/dV -Kennlinien der Xe bedeckten Oberfläche in Abb. 47 zeigt sich zusätzlich das im Modell vorhergesagte Minimum in der Zustandsdichte in den fcc-Bereichen etwas oberhalb der Einsatzkante des verschobenen OFZ. Die bei höheren Energien auftretenden Stufen in den dI/dV -Kennlinien sind möglicherweise auf Energielücken in der Bandstruktur zurückzuführen. Für eine endgültige Klärung wäre allerdings eine Modellrechnung erforderlich.

Der verstärkte Unterschied der Zustandsdichte an der Einsatzkante des OFZ für die Xe bedeckte Oberfläche deutet auf eine größere Korrugation des Potenzials, z.B. einen höheren Wert von U_0 hin. Als mögliche Ursache für die Potenzialminima in den hcp-

Gebieten geben Chen et al. die erhöhte Konzentration von Au-Atomen in den hcp-Bereichen in den ersten Atomlagen an. Au-Atome haben ein attraktives Pseudopotenzial für s Elektronen, so dass eine erhöhte Atomdichte zu einer Verringerung des auf die Elektronen des OFZ wirkenden Gesamtpotenzials führt. Die erhöhte Korrugation des Potenzials im Fall der Xe bedeckten Au-Oberfläche könnte in einer geringeren Dichte der Xe-Atome in den Stapelfehlerbereichen der Au-Rekonstruktion begründet sein. Die positive Polarisierung der adsorbierten Xe-Atome [37] würde dabei zu einer erhöhten Potenzialbarriere zwischen den hcp- und fcc-Gebieten führen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass am System Xe/Au(111) der bereits an der unbedeckten Au(111)-Oberfläche beobachtete eindimensionale Einschluss des Shockley-OFZ nachgewiesen werden konnte und aufgrund des verstärkten Effekts ein besserer Vergleich zwischen den hier gemessenen STS-Spektren mit der Modellrechnung in Ref. [114] ermöglicht wurde.

6 Silbercluster auf Graphit

Anknüpfend an die STS-Resultate aus Kap. 5 soll im vorliegenden Abschnitt das komplexe System Ag-Cluster auf Graphit diskutiert werden. Hierbei wird die Bedeutung einer anfänglichen Behandlung von Modellsystemen wie den Edelgas-Adsorptionsschichten für ein besseres Verständnis der verwendeten Messmethode deutlich, um die Voraussetzungen für eine Diskussion komplizierterer Systeme zu legen.

Zu Beginn dieses Kapitels werden einige kurze Gedanken zur Motivation der Untersuchung von Clustern sowie zu ihren Eigenschaften gegeben. Anschließend wird die spezielle, hier verwendete Präparationsmethode für deponierte Cluster [126] beschrieben. Den zentralen Teil des Kapitels bilden STS-Untersuchungen an diesen Clustern [127].

6.1 Cluster auf Oberflächen

Im hier diskutierten Zusammenhang bezeichnet man eine Ansammlung aus einigen wenigen bis zu etwa 10^5 Atomen als Cluster. Aufgrund der um viele Größenordnungen reduzierten Anzahl von Atomen im Vergleich zum Festkörper weichen die geometrischen und elektronischen Eigenschaften von Clustern mitunter erheblich von denen des Festkörpers ab und werden in der Clusterphysik systematisch als Funktion von der Clustergröße sowie beim Übergang zur Festkörperstruktur untersucht. Eine gute Einführung in die Vielfalt der unterschiedlichen Aspekte der Clusterphysik gibt Ref. [128]. Neben der physikalischen Motivation hat das Verständnis der geometrischen und elektronischen Struktur dieser Verbindungsstücke zwischen Atom und Festkörper auch einen stetig steigenden kommerziellen Wert für katalytische und nanoelektronische Anwendungen [129-131].

Als ein Beispiel ist in Abb. 49 die elektronische Struktur beim Übergang vom Atom zum Festkörper schematisch am Beispiel von Ag dargestellt. Ausgehend von den diskreten Niveaus der *s* und *d* Elektronen des Ag-Atoms nimmt die Zahl der Zustände mit der Anzahl der Atome zu und der Abstand zwischen zwei Zuständen ab, bis im Limes des Festkörpers kontinuierliche Energiebänder entstehen.

Eine interessante Eigenschaft von Metallclustern lässt sich anhand der energetisch höchstliegenden Zustände diskutieren. Hierbei ist die Ionisierungsenergie des Atoms, d.h. die Energie, die benötigt wird, um ein Elektron aus dem anfänglich neutralen Atom zu entfernen, größer als die hierfür benötigte Energie beim Cluster. Im Grenzfall des Festkörpers nimmt die Energie in Form der Austrittsarbeit ihren kleinsten Wert an. Es zeigt sich, dass die Austrittsarbeit der Cluster umgekehrt proportional zum Cluster-radius abnimmt [132]. Anschaulich kann ein solches Verhalten über die beim Heraus-

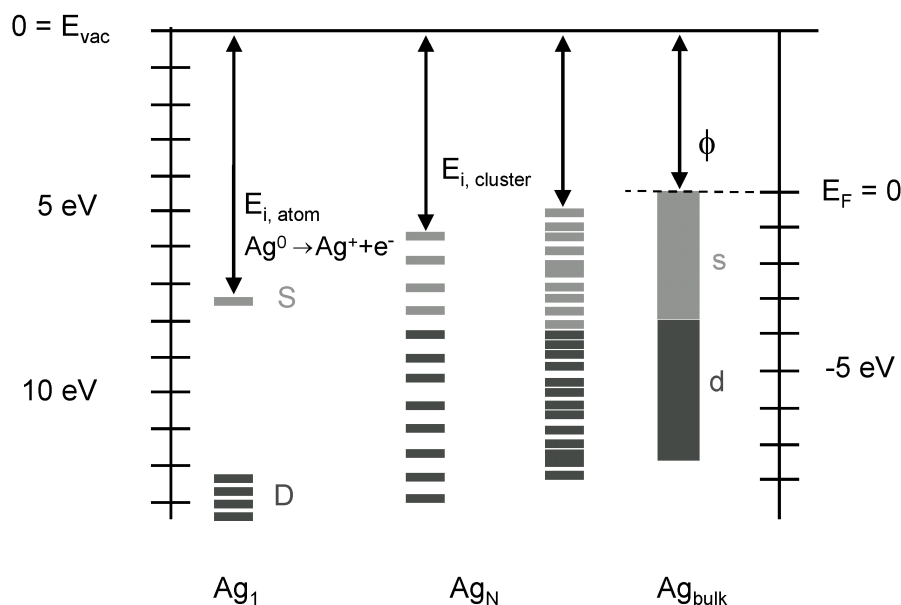


Abb. 49: Schematische Darstellung der Elektronenniveaus beim Übergang vom Atom zum Festkörper am Beispiel von Ag.

lösen des Elektrons entstehende positive Ladung erklärt werden, die sich im Fall einer perfekt leitenden Kugel über die gesamte Clusteroberfläche verteilt und daher mit wachsendem Radius die Energie des emittierten Elektrons weniger beeinflusst. Im Limes des Festkörpers wird die beim Emissionsprozess entstehende positive Ladung aus dem Inneren des Festkörpers sofort abgeschirmt und neutralisiert. Daher verringert sie die Energie eines emittierten Elektrons in diesem klassischen Bild nicht.

In der Vergangenheit wurde die Mehrheit der Untersuchungen an freien Clustern durchgeführt [128]. Dies hat einerseits den Vorteil, dass die dabei untersuchten Cluster im Gegensatz zu auf einem Substrat deponierten Clustern ein einfacheres System darstellen. Andererseits sind die experimentellen Voraussetzungen für die Herstellung der freien Cluster und die anschließende Analyse häufig sehr aufwändig. Deponierte Cluster hingegen stellen realistischere Systeme im Sinne einer möglichen Anwendung dar, wenngleich die damit verbundene Cluster-Substrat-Wechselwirkung das Verständnis solcher Untersuchungen erschwert.

Am System Ag-Cluster auf Graphit konnte die Form von UPS-Spektren anhand eines Modells erklärt werden, das die endliche Lebensdauer der positiven Ladung auf dem Cluster infolge des Photoemissionsprozesses berücksichtigt [133]. Hierbei führt die zeitliche Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Neutralisierung der positiven Ladung zu unterschiedlich langen Wechselwirkungszeiten zwischen emittiertem Elektron und positiver Ladung auf dem Cluster. Dieser dynamische Endzustandseffekt auf Femtosekunden-Zeitskala verursacht eine je nach Kopplung der Cluster an die Oberfläche

charakteristische Verteilung von Energieverschiebungen im Spektrum der emittierten Elektronen. Basierend auf diesem Ansatz wird es möglich, bei der Interpretation von UPS-Messungen Anfangszustandseffekte, d.h. die elektronische Struktur der Cluster, und Endzustandseffekte, beeinflusst durch die Cluster-Substrat-Wechselwirkung, zu unterscheiden [134].

Herstellungsverfahren für Cluster lassen sich prinzipiell in zwei Kategorien einteilen. Der eine Weg findet seinen Beginn bei einzelnen Atomen, die zu größeren Einheiten zusammengesetzt werden. Möglichkeiten hierzu bieten die Aggregation in der Gasphase sowie die Kondensation auf Oberflächen. Die andere Vorgehensweise besteht darin, vom Festkörper auszugehen und diesen mechanisch zu zerkleinern oder kleinere Fragmente mittels hochenergetischen Ionen aus der Oberfläche herauszuschlagen.

6.2 Herstellungsmethode

Im folgenden Abschnitt wird eine Methode vorgestellt, mit der es möglich ist, Ag-Cluster einer schmalen Größenverteilung im Größenbereich von etwa 10^2 bis einigen 10^4 Atomen auf einem HOPG-Substrat zu präparieren [126]. Das Grundkonzept der Präparation besteht in der anfänglichen Nanostrukturierung des Graphitsubstrats mit monoatomar tiefen Gruben eines ungefähren Durchmessers $d = 5$ nm und dem anschließenden Aufdampfen von Ag-Atomen, die in den Nanograben zu Clustern kondensieren.

Die Grubenherstellung erfolgt über einen Oxidationsprozess an Defekten im HOPG-Substrat. Da die natürliche Defektdichte nicht hinreichend groß ist, muss diese zunächst erhöht werden. Hierfür wird das Substrat wie in Abschnitt 4.1 beschrieben an Luft gespalten und nach dem Einbringen ins UHV zur Desorption von Wasser und anderen Adsorbaten auf $T = 870$ K geheizt. Nach dem Abkühlen wird ein Ionenätzprozess vorgenommen. In den hier durchgeführten Präparationen wurden Ar^+ -Ionen einer Energie von 100 eV verwendet. Durch eine Defokussierung des Ionenstrahls erreicht man eine über die Oberfläche homogen verteilte Defektdichte. Typische Parameter für den Ionenstrom sind 0.2 nA auf der Probenplatte über eine Expositionszeit von 300 s, was zu einer Dichte von einigen hundert wirksamen Defekten pro μm^2 auf der Oberfläche führt.

Die so in der Graphitoberfläche erzeugten Defekte dienen im nächsten Präparationsschritt als Oxidationskeime. Bei erhöhten Temperaturen findet in einer Sauerstoffatmosphäre ein Wachstum der Punktdefekte durch Reaktion der Kohlenstoffatome der Graphitoberfläche statt.

Aufgrund der erhöhten Reaktivität von Kohlenstoffatomen mit aufgebrochenen Bindungen im Bereich der Defekte beobachtet man bei Temperaturen unterhalb von etwa $T = 1000$ K ausschließlich ein laterales Wachstum dieser Defekte zu monoatomar tiefen Nanograben in der Graphitoberfläche [135,136]. Bei höheren Temperaturen können auch Kohlenstoffatome in der ungestörten Oberfläche mit dem Sauerstoff reagieren, so dass ein Multilagenwachstum der Defekte möglich wird. Da der Oxidationsprozess im Bereich der Monolagenoxidation der Beziehung

$$d \propto \exp(-E_a/RT) p_{O_2} t \quad (33)$$

genügt [126], lässt sich der Durchmesser d der Gruben über die Temperatur T , den Sauerstoffdruck p_{O_2} und die Oxidationszeit t einstellen. E_a ist dabei die Aktivierungsenergie für die Monolagenoxidation und R die universelle Gaskonstante. Für die im Weiteren vorgestellten Experimente wurden die Substrate nach dem Ionenätzen in einem Quarzglasröhrenofen in einer Ar/O₂-Atmosphäre bestehend aus 98% Ar und 2% O₂ bei $T = 810$ K für $t = 200$ min oxidiert. Die auf diese Weise erhaltenen Gruben haben einen mittleren Durchmesser von etwa 5 nm [126]. Trotz sehr sorgfältiger Kontrolle der einzelnen Parameter ergibt sich eine gewisse Streuung in der Homogenität der nanostrukturierten Oberflächen, wie in Abb. 50 deutlich wird. Das dort gezeigte STM-Bild der Größe 500×500 nm² einer typischen Oberfläche weist neben

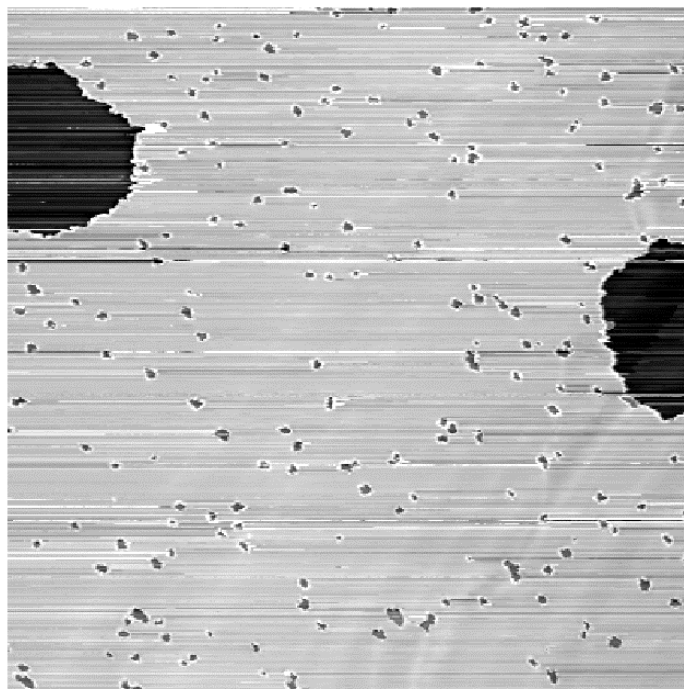


Abb. 50: STM-Bild (500×500 nm²) einer mit Nanograben präparierten HOPG-Oberfläche. Neben den kleinen Gruben weist die Oberfläche zwei beträchtlich größere Gruben auf.

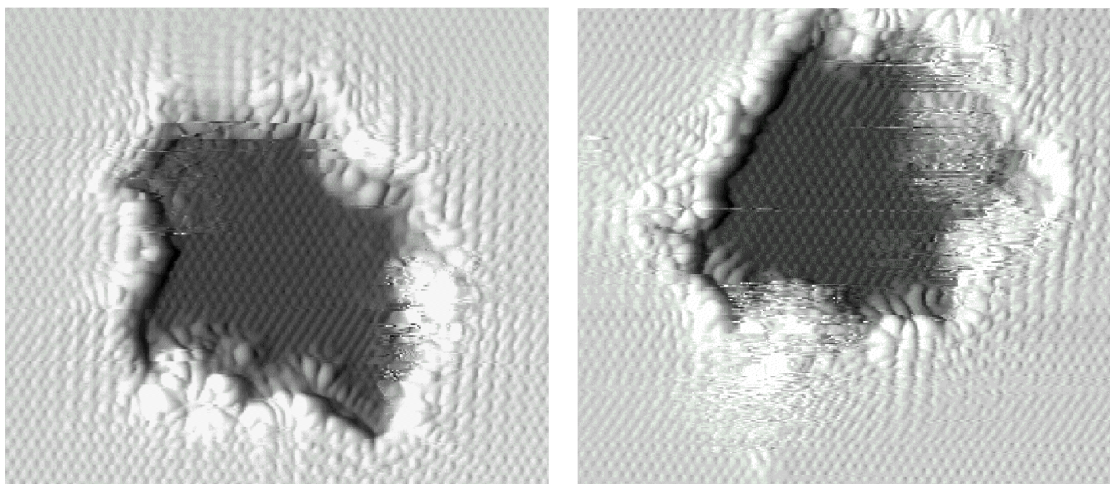


Abb. 51: STM-Bilder ($12 \times 12 \text{ nm}^2$) von atomar aufgelösten Nanogruben auf HOPG gemessen bei $T = 5 \text{ K}$. Die Überstruktur in der Nähe der Ränder der Nanogruben ist auf die Schaffung freier Bindungen infolge des Oxidationsprozesses zurückzuführen (siehe Diskussion im Text).

kleinen Nanogruben mit einer Dichte von etwa 500 Gruben pro μm^2 eine geringe Anzahl beträchtlich größerer Gruben auf. Die unterschiedliche Größe sowie das Auftreten sehr unregelmäßig geätzter Gruben im Fall einiger Substrate haben ihre Ursache in katalytischen Ätzprozessen, die durch Verunreinigungen an der Graphitoberfläche hervorgerufen werden [137,138]. Die Homogenität der Nanogruben ist insbesondere für die über einen makroskopischen Bereich mittellenden UPS-Messungen erforderlich, weshalb für diese Experimente nur Substrate mit einem sehr geringen Anteil solcher irregulärer Strukturen verwendet wurden. Für die lokalen Messungen der STS-Experimente spielt die Homogenität eine untergeordnete Rolle. Daher können auch Substrate mit unregelmäßigen Gruben wie in Abb. 50 benutzt werden.

In Abb. 51 sind beispielhaft zwei atomar aufgelöste Nanogruben dargestellt, die bei $T = 5 \text{ K}$ gemessen wurden. Die Größe der STM-Bilder beträgt $12 \times 12 \text{ nm}^2$. Eine etwas unregelmäßige Form der Gruben ist typisch für kleine Nanogruben, die erst bei Durchmessern von einigen 10 nm eine kreisförmige Gestalt annehmen. Es fällt auf, dass die atomare Struktur des Graphits in der Nähe der Stufenkanten der Gruben Verzerrungen aufweist, die sich auf die Schaffung freier Bindungen infolge der Oxidation zurückführen lassen [126,139]. Somit ist die beobachtete Überstruktur ein elektronischer Effekt und resultiert nicht aus einer Umstrukturierung der Atome an der Oberfläche. Die für die Messungen verwendeten tiefen Temperaturen waren vorteilhaft für die stabile Abbildung der Stufenkanten der Nanogruben.

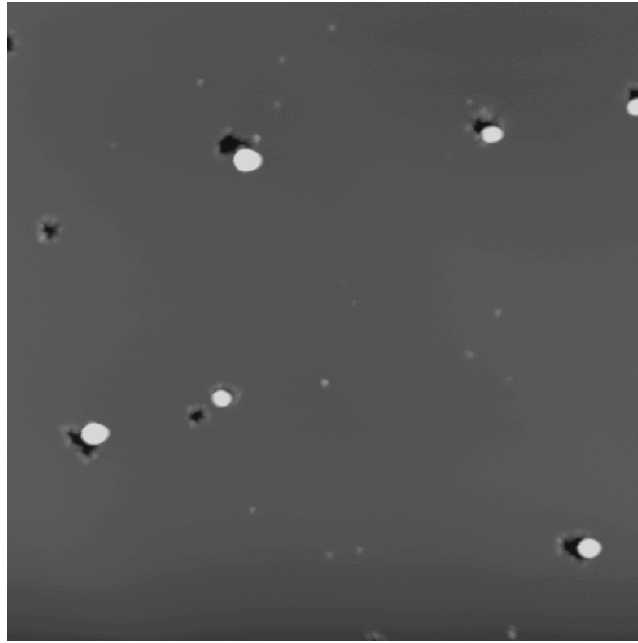


Abb. 52: STM-Messung ($150 \times 150 \text{ nm}^2$) einer Ag-Cluster bedeckten und mit Nanogruben vorstrukturierten HOPG-Oberfläche. Die Cluster bilden sich an den Stufenkanten der Nanogruben.

Nach dem Einbringen ins UHV wird die nanostrukturierte Graphitoberfläche zur Reinigung erneut auf $T = 870 \text{ K}$ geheizt und im nächsten Präparationsschritt Ag aus einem Elektronenstrahlverdampfer bei Raumtemperatur aufgedampft. Aufgrund der geringen Wechselwirkung der Ag-Atome mit dem Substrat diffundieren diese über die Oberfläche und lagern sich an den Stufenkanten der Nanogruben an. Die hier gebildeten Nukleationskeime wachsen dann bei weiterer Zunahme der Ag-Bedeckung. Abbildung 52 zeigt ein STM-Bild ($150 \times 150 \text{ nm}^2$) einer auf diese Weise erhaltenen Cluster bedeckten Oberfläche. Die Ag-Cluster sind in der STM-Messung als größere Erhebungen an den Rändern der Nanogruben zu sehen. Man erkennt, dass die Ag-Atome ausschließlich an den Nanogruben kondensieren. Vereinzelt sind auf der Oberfläche kleinere Erhebungen zu erkennen, die vermutlich von Adsorbaten oder nicht oxidierten Defekten herrühren.

Als Folge der geringen Wechselwirkung zwischen Clustern und Substrat wird es erst durch das Fixieren der Cluster an den Kanten der Gruben möglich, diese mit dem STM abzubilden, ohne dass sie von der Spitze verschoben werden. Für die Abbildung der Cluster müssen trotzdem sehr niedrige Tunnelströme und höhere Tunnelspannungen bei niedrigen Rastergeschwindigkeiten verwendet werden, da die Spitze bei kleineren Abständen von der Probe vermehrt auch in Gruben fixierte Cluster verschiebt. Die STM-Messung in Abb. 52 wurde bei einer Tunnelspannung von $V_T = +0.5 \text{ V}$ und einem Tunnelstrom $I = 0.09 \text{ nA}$ aufgenommen.

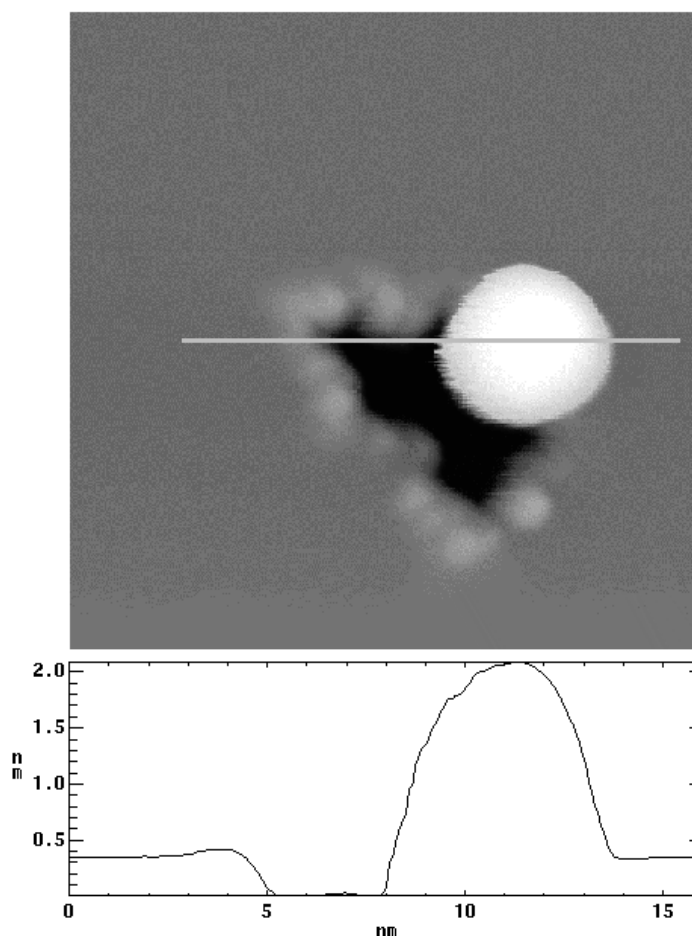


Abb. 53: STM-Bild ($20 \times 20 \text{ nm}^2$) eines einzelnen Ag-Clusters am Rand einer Nanogrube. Das der grauen Linie entsprechende Höhenprofil ist im unteren Bildteil dargestellt.

Anhand der STM-Bilder lässt sich die Höhe der Ag-Cluster ausmessen. Abbildung 53 zeigt exemplarisch eine Konstantstrom-Messung ($20 \times 20 \text{ nm}^2$) eines einzelnen Ag-Clusters der Höhe $h = 1.77 \text{ nm}$, der an der Stufenkante einer Nanogrube kondensiert ist, zusammen mit einem Linienprofil. Die Höhe der Cluster wird stets bezogen auf das ungestörte Substrat gemessen, da sie an den Kanten der Gruben adsorbiert sind. Eine Bestimmung der Clusterdurchmesser aus den STM-Aufnahmen ist hingegen nicht möglich, da die laterale Größe der STM-Abbildung des Clusters aufgrund der Faltung mit der Form der Spitze verfälscht wird. Unter der Annahme eines Spitzendurchmessers von 10 nm und einer Clustergröße von einigen nm erhält man im STM-Bild im Wesentlichen ein Abbild der Spitze [140]. Eine Möglichkeit zur Bestimmung des Clusterdurchmessers besteht in ex-situ durchgeführten Messungen mit dem Transmissionselektronenmikroskop. Diese ergeben für Au-Cluster auf HOPG eine Durchmesserverteilung von $10.1 \pm 1.9 \text{ nm}$ für eine Clusterhöhe von $6.7 \pm 0.7 \text{ nm}$ [126]. Ein

Verhältnis zwischen den Mittelwerten für Durchmesser und Höhe von etwa 1.4 wurde auch für andere Clusterhöhen im Bereich von 2 bis 7 nm gemessen. Legt man dieses Verhältnis zu Grunde, kann die Anzahl der Atome in einem Cluster allein aus der mittels STM gemessenen Höhe des Clusters abgeschätzt werden. Für den Cluster in Abb. 53 folgt daraus eine Zahl von etwa 400 Atomen. Die im Weiteren mit STS untersuchten Cluster liegen im Höhenintervall von $h = 1.1 - 2.1$ nm und bestehen daher aus etwa 90 bis 600 Atomen.

Eine Auswertung der in Nanogruben gewachsenen Cluster zeigt eine deutlich schmalere Größenverteilung als gasaggregierte Cluster oder Inselwachstum ohne Defekte [126]. Dies kann auf die Wirkung der durch die Nanogruben vorgegebenen homogen verteilten Kondensationszentren erklärt werden. Bei einer idealen Anlagerung an Defekte mit einem gleich großen „Einfangbereich“ für jeden Defekt ist eine Binomialverteilung für die Anzahl N der Atome im Cluster, d.h. im Grenzfall großer N eine Gaußverteilung mit der Breite \sqrt{N} , zu erwarten [141].

6.3 Rastertunnelspektroskopie an Silberclustern

Im vorliegenden Abschnitt sollen erste STS-Experimente an Ag-Clustern eines Höhenbereichs von $h = 1 - 2$ nm vorgestellt und diskutiert werden. Die STS-Spektren zeigen eine ausgeprägte Struktur von Maxima, die sich stark mit der Clustergröße ändert und daher auf Clustergrößeneffekte zurückgeführt werden kann [127]. Ferner gelang es orts aufgelöste Energieverschiebungen einiger Maxima in den STS-Spektren der Cluster nachzuweisen.

Die Interpretation solcher Messungen ist besonders schwierig, da vielfältige Einflüsse wie etwa die Coulomb-Aufladung der Cluster [142-144] oder die hohen elektrischen Feldstärken im Bereich der Tunnelbarriere [7] berücksichtigt werden müssen. Obwohl der Einfluss einiger dieser Effekte bereits in tunnelspektroskopischen Experimenten an Clustern auf Oberflächen identifiziert werden konnte [145-148], ist die Extraktion der elektronischen Struktur eines Clusters aus STS-Messungen noch nicht eindeutig möglich.

In den Experimenten wurden zunächst Übersichtsbilder der Größe 150×150 nm² im Konstantstrom-Modus zur Lokalisierung der anschließend spektroskopierten Cluster aufgenommen. Aus den in Abschnitt 5.2 dargelegten Gründen wurden alle Messungen bei $T = 5$ K durchgeführt, auch wenn dies die Aufnahme von Konstantstrom-Bildern aufgrund der bei tiefen Temperaturen kleineren Piezokonstanten (siehe Abschnitt 3.1) erschwert. Neben dem niedrigen Tunnelstrom sind für diese Messungen daher äußerst langsame Rastergeschwindigkeiten erforderlich. Typische Werte lagen bei 25 nm/s. Nach der Lokalisierung der Cluster in den Übersichtsmessungen wurde auf einzelne Cluster eingezoomt und mit nochmals reduzierten Rastergeschwindigkeiten von etwa

6 nm/s STM-Bilder der Größe $20 \times 20 \text{ nm}^2$ gemessen. Für die STS-Messungen erfolgte nun an einigen Positionen auf dem Maximum der Cluster die Aufnahme von dI/dV -Kennlinien.

6.3.1 Größenabhängige Einflüsse in den dI/dV -Kennlinien

Abbildung 54 (a) zeigt exemplarisch die STM-Topografie des Clusters aus Abb. 53 zusammen mit den Positionen, an denen dI/dV -Kennlinien aufgenommen wurden. Die STS-Spektren an drei Stellen auf dem Cluster (schwarze Punkte) sind als Einzelspektren in Abb. 54 (b) dargestellt. Auf dem Graphitsubstrat wurden jeweils fünf dI/dV -Kennlinien auf der Terrasse (schwarzer Kreis) und in der Nanogrube (weißer Kreis) gemessen und sind in Abb. 54 (c) als gemittelte Kurven abgebildet. Die STS-Messungen erfolgten bei konstantem Abstand zwischen Spitze und Probe, nachdem die Spitze bei einer Tunnelspannung von $V_T = +0.5 \text{ V}$ und einem Tunnelstrom von $I = 0.09 \text{ nA}$ stabilisiert worden war.

Die einzelnen dI/dV -Kennlinien auf dem Cluster in Abb. 54 (b) haben deutliche Maxima, deren energetische Lage meist (Maximum A und B in Abb. 54 (b)) unabhängig von der Position auf dem Cluster ist. Einige Maxima hingegen, wie C in Abb. 54 (b), zeigen eine gewisse Abhängigkeit von der Position auf dem Cluster. Solche Maxima traten in einer Vielzahl gemessener Cluster allerdings nur selten auf und werden anhand eines Beispiels in Abschnitt 6.3.2 thematisiert.

Die dI/dV -Kennlinien des HOPG Substrats in Abb. 54 (c) haben einen V-förmigen Verlauf, der sich auf die halbmetallische Zustandsdichte von Graphit nahe der Fermi-Energie zurückführen lässt. Die Spektren, die in der Nanogrube aufgenommen wurden (gepunktete Linie in Abb. 54 (c)), zeigen kleinere zusätzliche Strukturen bei -0.1 V und $+0.4 \text{ V}$. Diese Strukturen treten auch bei leeren Nanogruben auf und lassen sich möglicherweise durch die Quantisierung der elektronischen Zustände aufgrund der räumlichen Beschränkung in der Nanogrube erklären [149]. Eine andere Deutung ist, dass sie als defektinduzierte Zustände durch den Rand der Nanogrube entstehen [150]. Gleichzeitig kann wegen dieser geringen Unterschiede der Spektren innerhalb und außerhalb der Nanogruben ausgeschlossen werden, dass die Maxima in den dI/dV -Kennlinien der Cluster ihre Ursache in den Nanogruben haben. Die kleine Energielücke an der Fermi-Energie der dI/dV -Kennlinien des HOPG zeigt ein vom Spitzenzustand abhängiges Verhalten, der sich jedoch nicht auf die ausgeprägten Maxima in den Clusterspektren auswirkt.

Für eine detaillierte Diskussion der STS-Messungen an den Ag-Clustern ist in Abb. 55 eine Serie von Spektren für 14 verschiedene Cluster eines Höhenintervalls $h = 1.1 - 2.1 \text{ nm}$ dargestellt. Die Spektren wurden aus Gründen der besseren Über-

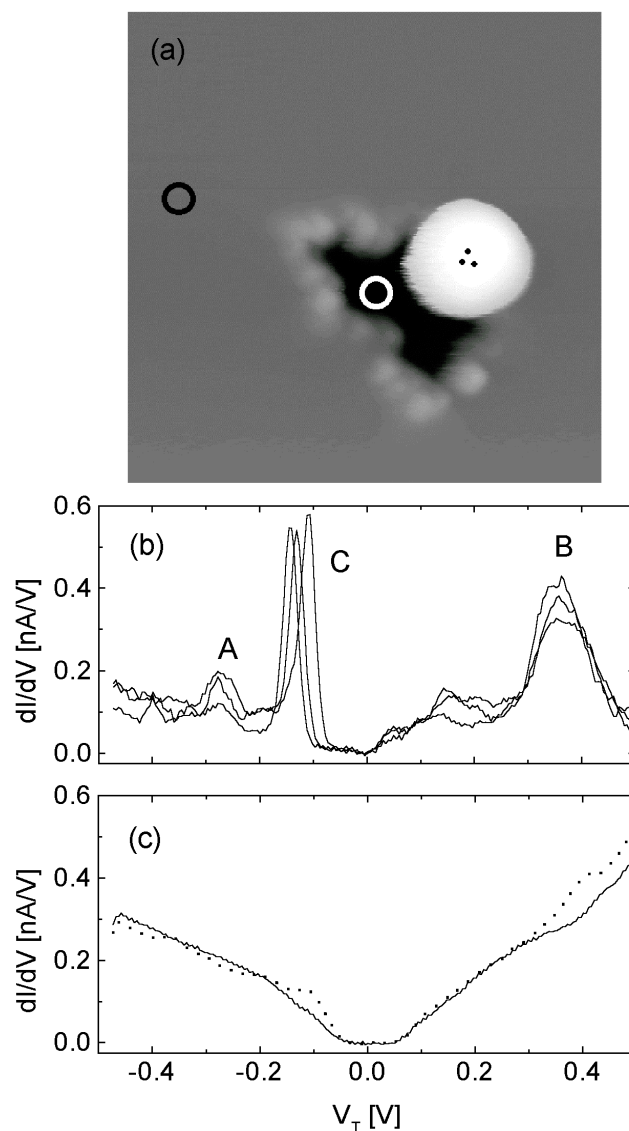


Abb. 54: (a) STM-Bild eines einzelnen Ag-Clusters ($h = 1.77$ nm) auf HOPG. Die schwarzen Punkte auf dem Cluster markieren die Positionen, an denen die STS-Spektren in (b) aufgenommen wurden. Innerhalb des schwarzen bzw. weißen Kreises sind die STS-Spektren auf dem HOPG-Substrat in (c) gemessen worden (durchgezogene Linie: auf dem ungestörten Substrat, gepunktete Linie: in der Nanogrube).

sichtlichkeit auf den jeweiligen Maximalwert im dI/dV -Signal normiert und gegeneinander verschoben. Aufgrund der Positionsunabhängigkeit der Maxima konnten die Spektren jeweils über die auf den Clustern gemessenen STS-Spektren gemittelt werden. Dabei wurden nur solche Spektren verwendet, bei denen der Tunnelstrom während der STS-Messung stabil war, da dies als Kriterium für eine exakte Positio-

nierung auf dem Cluster gelten kann. Zusätzlich ist in der linken Spalte von Abb. 55 ganz unten ein Einzelspektrum mit einem ortsabhängigen Maximum eines Clusters dargestellt, der in Abschnitt 6.3.2 im Detail diskutiert wird. Der Stabilisierungspunkt vor der Aufnahme der dI/dV -Kennlinien lag bei $V_T = +0.5$ V und $I = 0.09$ nA.

Aufgrund der Komplexität der Interpretation der STS-Messungen kann bislang keine vollständige Erklärung der Spektren gegeben werden, einige vorläufige Schlussfolgerungen sind jedoch möglich.

Aus den oben angeführten Gründen sollte der Einfluss der Nanograben für die Clusterspektren klein sein. Ein dominierender Beitrag des Spitzenzustandes auf die dI/dV -Kennlinien darf ausgeschlossen werden, da vergleichbare Spektren mit unterschiedlichen Spitzen und Spitzenzuständen gemessen wurden. Spitzeninduzierte

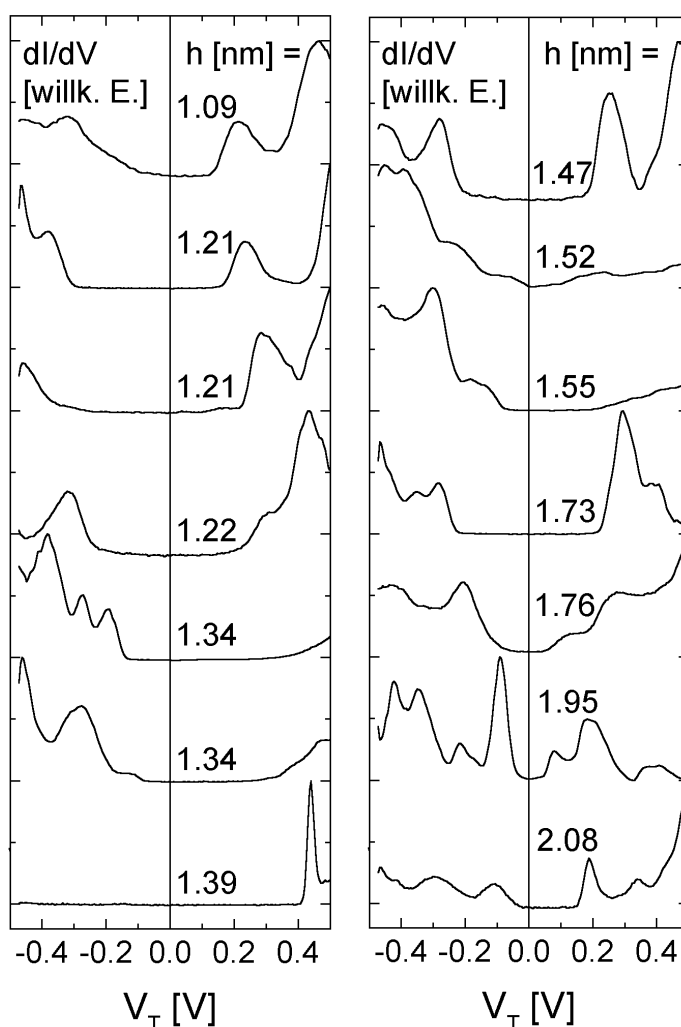


Abb. 55: dI/dV -Kennlinien von Ag-Clustern im Höhenintervall $h = 1.1 - 2.1$ nm. Die Spektren wurden auf den jeweiligen Maximalwert im dI/dV -Signal normiert.

Zustände, die ihre Ursache im elektrischen Feld zwischen Spitze und Probe haben [151], sollten zu einer Abhängigkeit der dI/dV -Kennlinien vom Abstand zwischen Spitze und Probe führen. Eine solche wurde in den vorliegenden Experimenten nicht beobachtet (siehe unten).

Eine denkbare Ursache für das Auftreten von Maxima im dI/dV -Signal ist die Coulomb-Aufladung, die bei kleinen Spannungen zu einer Blockade des Stromflusses an einem Tunnelübergang führen kann [152]. Betrachtet man einen Cluster auf einem Substrat, so hat man einen Doppel-Tunnelkontakt, zum einen zwischen Spitze und Cluster sowie zum anderen zwischen Cluster und Substrat. Effekte der Coulomb-Aufladung zeichnen sich für zwei unterschiedliche Tunnelkontakte durch einen stufenförmigen Verlauf von $I(V)$ aus und werden daher in der Literatur als Coulomb-Treppe bezeichnet. Daraus resultieren Maxima in den dI/dV -Kennlinien, die im Fall der Doppel-Tunnelkontakte zu äquidistanten Maxima in den Spektren führen [144]. Die STS-Spektren der Ag-Cluster auf Graphit zeigen keine solchen äquidistanten Maxima.

Ferner ist die Energielücke an der Fermi-Energie für Doppel-Tunnelbarrieren abhängig vom Abstand zwischen Spitze und Probe [144]. An einzelnen C_{60} -Molekülen auf einem Au-Film konnte eine solche vorhergesagte Variation der Energielücke im Tunnelstrom mit dem Abstand zwischen Spitze und Probe beobachtet werden [153]. Die hierbei auftretende minimale Energielücke wurde auf einen Einfluss der Molekülniveaus im C_{60} zurückgeführt. In Abb. 56 sind daher zwei dI/dV -Kennlinien des gleichen Clusters ($h = 1.17$ nm) für die unterschiedlichen Stabilisierungspunkte $V_T = +0.5$ V und $V_T = +1.0$ V bei jeweils $I = 0.09$ nA gezeigt. Aus Gründen der besseren Vergleichbarkeit der Spektren wurden zwei verschiedene y -Achsen gewählt. Die beiden Spektren zeigen einen nahezu identischen Verlauf, so dass Coulombeffekte als Ursache der Maxima ausscheiden. Dies steht im Einklang mit der starken Cluster-Substrat-Wechselwirkung, die in UPS-Experimenten beobachtet wurde [133], da diese den stufenförmigen Verlauf von $I(V)$ unterdrückt [143].

Es liegt daher nahe, die Spektren der Cluster aufgrund der ausgeprägten Abhängigkeit von der Clustergröße im Sinne einer quantisierten elektronischen Struktur der Cluster zu interpretieren. Die generelle Form einiger STS-Spektren der Ag-Cluster auf Graphit ähnelt den dI/dV -Kennlinien von Pt-Clustern auf Graphit [145], zeigt jedoch eine wesentlich stärkere Abhängigkeit von der Clustergröße. In Ref. [145] wurde die schwache Größenabhängigkeit der STS-Spektren im Rahmen eines eindimensionalen Modells diskutiert, das lediglich die Quantisierung der Elektronenzustände senkrecht zur Oberfläche berücksichtigt. Eine mögliche Erklärung für die Unterschiede der STS-Spektren der Pt-Cluster und der Ag-Cluster könnte sein, dass Ag ein freies-Elektronen-Metall ist, auf das sich das Jellium-Modell (siehe Abschnitt 4.2) anwenden

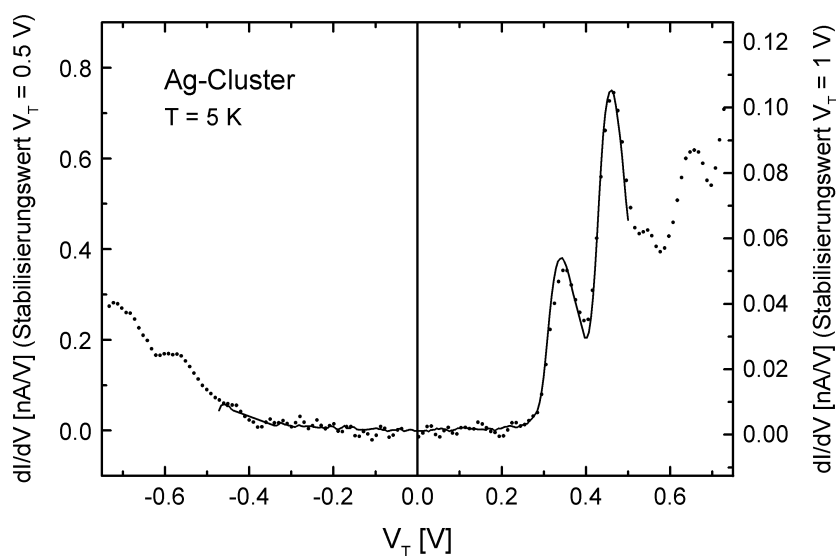


Abb. 56: dI/dV -Kennlinien des gleichen Ag-Clusters für unterschiedliche Werte der Stabilisierungsspannung V_T . $V_T = +0.5$ V: durchgezogene Linie, linke y-Achse; $V_T = +1.0$ V: Punkte, rechte y-Achse.

lässt. Die im Jellium-Modell berechnete Zustandsdichte ist stark strukturiert und zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Clustergröße [154]. Im Vergleich dazu haben Pt-Cluster bereits bei kleineren Clustergrößen dem Festkörper ähnliche Eigenschaften [155]. Es muss jedoch hervorgehoben werden, dass das einfache Jellium-Modell aufgrund der Cluster-Substrat-Wechselwirkung nur eingeschränkt gültig ist.

6.3.2 Lokale elektronische Struktur einzelner Cluster

Wie bereits anhand des Maximums C in Abb. 54 (a) erwähnt, zeigen die STS-Spektren der Ag-Cluster auf Graphit in einigen Fällen deutlich schmalere Maxima, die eine ortsabhängige Energieverschiebung in den dI/dV -Kennlinien aufweisen. Solche Maxima haben eine charakteristische Halbwertsbreite von etwa 20 meV im Vergleich zu Halbwertsbreiten der Größenordnung 100 meV bei den Maxima ohne ortsabhängige Energielage (siehe Abb. 54).

In Abb. 57 sind drei Spektren einer solchen ortsabhängigen Struktur zusammen mit dazugehörigen dI/dV -Karten dargestellt, die auf einem Cluster der Höhe $h = 1.39$ nm aufgenommen wurden. Ein einzelnes dI/dV -Spektrum eines größeren Spannungsbereichs dieses Clusters ist in Abb. 55 (linke Spalte ganz unten) gezeigt. Die dI/dV -Kennlinien in Abb. 57 wurden an den in den dI/dV -Karten mit Punkten markierten Positionen gemessen. Diese dI/dV -Karten zeigen hierbei jeweils das räumlich aufgelöste dI/dV -Signal bei der Spannung, die dem Maximum der einzelnen dI/dV -

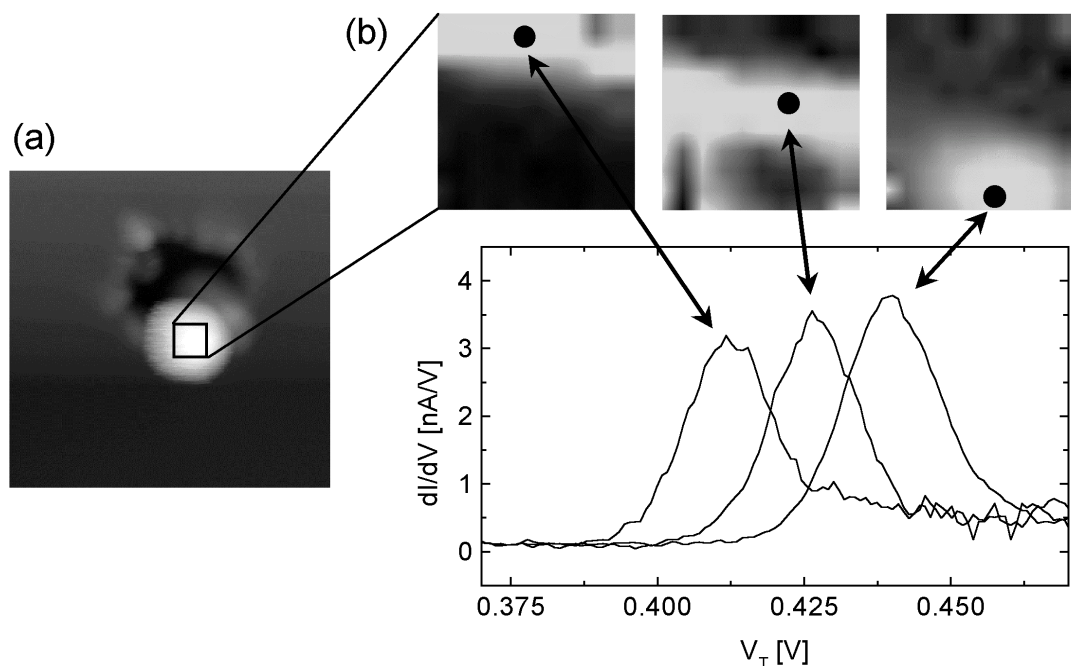


Abb. 57: (a) STM-Bild ($17 \times 17 \text{ nm}^2$) eines einzelnen Ag-Clusters ($h = 1.39 \text{ nm}$). (b) Ortsaufgelöste STS-Messungen auf einem Ag-Cluster für einen quadratischen Bereich ($1.5 \times 1.5 \text{ nm}^2$) mittig auf dem Cluster. Die Positionen der dargestellten dI/dV -Kennlinien sind durch schwarze Punkte in den dI/dV -Karten markiert. Gezeigt sind dI/dV -Karten für die Spannungen $V_T = +0.41 \text{ V}$, $+0.425 \text{ V}$ und $+0.44 \text{ V}$, die den Spannungen der Maxima in den dI/dV -Kennlinien entsprechen (siehe Text).

Kennlinien in Abb. 57 (b) entsprechen. Daher lässt sich die räumliche Verteilung des Maximums und seine Energieabhängigkeit auf dem Cluster anhand der dI/dV -Karten verfolgen. Die dI/dV -Karten wurden auf einem Gitter aus 10×10 Punkten der Größe $1.5 \times 1.5 \text{ nm}^2$ bei den Stabilisierungsparametern $V_T = +0.5 \text{ V}$ und $I = 0.09 \text{ nA}$ aufgenommen. Im Einzelnen betragen die Spannungen der dI/dV -Karten $V_T = +0.41 \text{ V}$, $+0.425 \text{ V}$ und $+0.44 \text{ V}$. Die dI/dV -Karten in Abb. 57 sind in einer interpolierten Darstellung gezeigt.

Die dI/dV -Karten in Abb. 57 belegen, dass die Energieverschiebung der Maxima in den dI/dV -Kennlinien kein Artefakt der STS-Messungen aufgrund von z.B. Rauschen oder instabilen Tunnelbedingungen sind. Als mögliche Ursache für die räumliche Variation des dI/dV -Signals kommen Lokalisierungseffekte der elektronischen Zustände an den Stufenkanten der Nanograben infrage, an denen die Cluster kondensiert sind.

Abschließend lässt sich vermerken, dass die STS-Spektren von Ag-Clustern auf Graphit Maxima mit einer deutlichen Größenabhängigkeit aufgrund der Quantisierung der elektronischen Struktur der Cluster aufweisen. Ferner konnte hier erstmals eine systematische positionsabhängige Energieverschiebung solcher Maxima im dI/dV -Signal auf einzelnen Clustern gezeigt werden. Mittels dI/dV -Karten ist die räumliche Verteilung dieser Maxima an einzelnen Clustern messbar. Auch wenn hier keine abschließende quantitative Beschreibung der beobachteten Spektren möglich ist, demonstrieren die gezeigten STS-Messungen das Potenzial der Methode zur Aufklärung der elektronischen Struktur von Clustern auf Oberflächen.

7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Rastertunnelmikroskopie (STM), hochauflösende Rastertunnelspektroskopie (STS) und Photoemission (UPS) zur Untersuchung von Edelgas-Modellsystemen und Nanostrukturen eingesetzt. Die Studien verdeutlichen die herausragende Eignung von Rastersondenmethoden für die Aufklärung geometrischer und elektronischer Eigenschaften von Oberflächen auf atomarer Skala.

Am System Xe/HOPG konnten erstmals verkippte Domänenwände nachgewiesen und anhand eines geometrischen Modells mit den aus Beugungsexperimenten bekannten rotierten Edelgas-Schichten in Beziehung gesetzt werden. In früheren Beugungsexperimenten waren die verkippten Domänenwände aus Intensitätsgründen nicht zugänglich. Ferner konnten adsorbatinduzierte Verzerrungen in der Xe-Schicht sowie der Einfluss von Stufenkanten von Xe-Bereichen auf die Domänenstruktur untersucht werden. Es gelang eine gezielte Nanostrukturierung der Xe-Schicht mittels kurzer Spannungspulse, die an die Tunnelspitze angelegt werden. Weiterhin wurden zum ersten Mal dynamische Eigenschaften der Xe-Schicht auf HOPG experimentell beobachtet, die im Einklang mit der theoretisch vorhergesagten Instabilität der Domänenwände stehen. Als Beispiel für die Extraktion von spektroskopischer Information aus Konstantstrom-Messungen ließ sich der spannungsabhängige Kontrast zwischen Domänen und Domänenwänden im Konstantstrom-Signal diskutieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine apparative Erweiterung für hochauflösende STS-Messungen mit einem Lock-in-Verstärker und einer Kompensationsbox aufgebaut. Zum Test dieses Aufbaus und zur Auflösungsbestimmung diente der Oberflächenzustand (OFZ) der Ag(111)-Oberfläche.

Der Einfluss der Xe-Monolage auf die Shockley-OFZ der (111)-Oberflächen von Ag und Au wurde mittels STS und UPS untersucht. Am System Xe/Ag(111) konnte erstmals die Verschiebung des OFZ infolge der Xe-Adsorption quantitativ zu $\Delta E = 119 \pm 3$ meV bestimmt sowie seine effektive Masse aus dI/dV -Karten als die der unbedeckten Ag(111)-Fläche identifiziert werden. Da der OFZ aus dem Bereich der besetzten elektronischen Zustände im Fall der unbedeckten Ag(111)-Oberfläche in den Bereich der unbesetzten elektronischen Zustände infolge der Xe-Adsorption verschoben wird, demonstriert dieses Ergebnis die ausgezeichnete Eignung von STS zur Messung besetzter wie unbesetzter elektronischer Zustände an der Oberfläche. Bei der Untersuchung der Au(111)-Oberfläche wurde der bereits aus der Literatur bekannte eindimensionale Einschluss des Shockley-OFZ in den hcp-Bereichen der unbedeckten rekonstruierten Oberfläche bestätigt. Am System Xe/Au(111) konnte eine deutliche Verstärkung dieses Effekts für die Xe bedeckte Oberfläche beobachtet werden.

Als Beispiel für ein komplexes System wurde die elektronische Struktur einzelner Ag-Cluster auf HOPG mit STS untersucht. Die gemessenen Spektren zeigten eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Clustergröße, deren Ursache in der quantisierten elektronischen Struktur der Cluster liegt. Ferner konnte erstmals eine systematische positionsabhängige Energieverschiebung von Maxima im dI/dV -Signal auf den Clustern nachgewiesen werden. Mittels dI/dV -Karten wurde die räumliche Verteilung dieser Maxima an einzelnen Clustern messbar.

Anknüpfend an die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wäre die Aufklärung weiterer Fragestellungen an den untersuchten Systemen von Interesse. Eine detailliertere Studie der Xe-Struktur auf HOPG für unterschiedliche Punkte im Phasendiagramm könnte Einblick in die lokalen Eigenschaften der Adsorbatstruktur geben und Aussagen über Phasenübergänge ermöglichen. Auf apparativer Seite wären zur Klärung der Energieauflösung des vorhandenen STS-Aufbaus Messungen an energetisch schärferen Strukturen als dem untersuchten OFZ der Ag(111)-Oberfläche sinnvoll. Die Energielücke von Supraleitern stellt hierfür ein geeignetes Testsystem dar. Am System Xe/Ag(111) würden detaillierte theoretische Untersuchungen eine quantitative Erklärung der beobachteten Energieverschiebung des OFZ infolge der Xe-Adsorption erlauben. Ebenso wäre durch eine Modellierung der Xe bedeckten Au(111)-Oberfläche im Rahmen des erweiterten Kronig-Penney-Modells nach Chen eine eingehende Diskussion der hier gemessenen dI/dV -Kennlinien möglich. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Ag-Cluster auf HOPG bieten vielfältige weiterführende Fragestellungen. Denkbare Verbesserungen in diesem Zusammenhang sind eine Ausdehnung der Messungen auf einen weiteren Größenbereich der Cluster und eine noch kontrolliertere Clustergröße, was insbesondere für den direkten Vergleich von STS und UPS an der gleichen Clusterprobe wichtig wäre. Aber auch Erweiterungen der Untersuchungen durch andere Clustermaterialien oder eine Variation der Cluster-Substrat-Wechselwirkung sind denkbar. Insbesondere das komplexe System von Clustern auf einem Substrat verdeutlicht die herausragende Eignung des Konzeptes der Kombination von STM, STS und UPS zur Untersuchung der Topologie und der elektronischen Struktur eines Systems sowie der damit verbundenen Aufklärung der zugrunde liegenden Mechanismen.

8 Literaturverzeichnis

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber und E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982).
- [2] G. Binnig und H. Rohrer, *Hel. Phys. Acta* **55**, 726 (1982).
- [3] J. Tersoff und D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1998 (1983).
- [4] J. Tersoff und D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **31**, 805 (1985).
- [5] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 57 (1961).
- [6] A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti und C. D. Chen, *Phys. Rev. B* **31**, 2602 (1985).
- [7] G. Binnig, K. H. Frank, H. Fuchs, N. Garcia, B. Reihl, H. Rohrer, F. Salvan und A. R. Williams, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 991 (1985).
- [8] J. A. Stroscio, R. M. Feenstra und A. P. Fein, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2579 (1986).
- [9] T. E. Feuchtwang, P. H. Cutler und N. M. Miskovsky, *Phys. Lett.* **99a**, 167 (1983).
- [10] V. A. Ukraintsev, *Phys. Rev. B* **53**, 11176 (1996).
- [11] S. Gasiorowicz, *Quantenphysik*, Oldenbourg, München (1989).
- [12] R. M. Feenstra, J. A. Stroscio und A. P. Fein, *Surf. Sci.* **181**, 295 (1987).
- [13] N. D. Lang, *Phys. Rev. B* **34**, 5947 (1986).
- [14] G. Hörmandinger, *Phys. Rev. B* **49**, 13897 (1994).
- [15] J. E. Griffith und G. P. Kochanski, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **20**, 219 (1990).
- [16] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy*, Springer, Berlin (1996).
- [17] C. N. Berglund und W. E. Spicer, *Phys. Rev.* **136**, 1030 (1964).
- [18] J. B. Pendry, *Surf. Sci.* **57**, 679 (1976).
- [19] H. Hövel, T. Becker, D. Funnemann, B. Grimm, C. Quitmann und B. Reihl, *J. Electron Spectros. Relat. Phenom.* **88-91**, 1015 (1998).
- [20] M. Pollmann, *Diplomarbeit Universität Dortmund* (1998).
- [21] T. Becker, H. Hövel, M. Tschudy und B. Reihl, *Appl. Phys. A* **66**, 27 (1998).
- [22] G. Ertl und J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, VCH, Weinheim (1985).
- [23] S. K. Sinha (Hrsg.), *Ordering in Two Dimensions*, North Holland, New York (1980).
- [24] R. J. Birgeneau und P. M. Horn, *Science* **232**, 329 (1986).
- [25] G. Comsa, K. Kern und B. Poelsema, in: *Springer Series in Surface Science*, Vol. 27, E. Hulpke (Hrsg.), Springer, Berlin (1992).
- [26] W. J. Nuttall, K. P. Fahey, M. J. Young, B. Keimer, R. J. Birgeneau und H. Suematsu, *J. Phys. Condens. Matter* **5**, 8159 (1993).

- [27] J. J. Lander und J. Morrison, *Surf. Sci.* **6**, 1 (1967).
- [28] J. Suzanne, J. P. Coulomb und M. Bienfait, *Surf. Sci.* **40**, 414 (1973).
- [29] H. Hong, C. J. Peters, A. Mak, R. J. Birgeneau, P. M. Horn und H. Suematsu, *Phys. Rev. B* **40**, 4797 (1989).
- [30] M. Hamichi, A. Q. D. Faisal, J. A. Venables und R. Kariotis, *Phys. Rev. B* **39**, 415 (1989).
- [31] G. Bracco, P. Cantini, A. Glachant und R. Tatarek, *Surf. Sci.* **125**, L81 (1983).
- [32] B. Grimm, H. Hövel, M. Pollmann und B. Reihl, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 991 (1999).
- [33] Ch. E. Mortimer, *Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1987).
- [34] Y. Baskin und L. Meyer, *Phys. Rev.* **100**, 544 (1955).
- [35] T. Mandel, M. Domke und G. Kaindl, *Surf. Sci.* **197**, 81 (1988).
- [36] D. M. Eigler, P. S. Weiss, E. K. Schweizer und N. D. Lang, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1189 (1991).
- [37] N. D. Lang, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 842 (1981).
- [38] N. D. Lang und J. K. Nørskov, *Phys. Rev. B* **27**, 4612 (1983).
- [39] D. R. Sears und H. P. Plug, *J. Chem. Phys.* **37**, 3002 (1962).
- [40] B. Joós, B. Bergersen und M. L. Klein, *Phys. Rev. B* **28**, 7219 (1983).
- [41] A. D. Novaco und J. P. McTague, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 1286 (1977).
- [42] H. Shiba, *J. Phys. Soc. Jpn.* **46**, 1852 (1979).
- [43] H. Shiba, *J. Phys. Soc. Jpn.* **48**, 211 (1980).
- [44] J. Villain, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 36 (1978).
- [45] V. L. Pokrovsky und A. L. Talapov, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 65 (1979).
- [46] N. D. Shrimpton und B. Joós, *Phys. Rev. B* **40**, 10564 (1989).
- [47] C. G. Shaw, S. C. Fain, Jr. und M. D. Chinn, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 955 (1978).
- [48] S. C. Fain, Jr., M. D. Chinn und R. D. Diehl, *Phys. Rev. B* **21**, 4170 (1980).
- [49] K. L. D'Amico, D. E. Moncton, E. D. Specht, R. J. Birgeneau, S. E. Nagler und P. M. Horn, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2250 (1984).
- [50] J. Villain, *J. Phys. (Paris)*, *Lett.* **41**, L267 (1980).
- [51] B. Grimm, H. Hövel, M. Bödecker, K. Fieger und B. Reihl, *Surf. Sci.*, zur Veröffentlichung angenommen (2000).
- [52] S. Horch, P. Zeppenfeld und G. Comsa, *Appl. Phys. A* **60**, 147 (1995).
- [53] R. Kariotis, J. A. Venables, M. Hamichi und A. Q. D. Faisal, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19**, 5717 (1987).
- [54] Ch. Bai, *Scanning Tunneling Microscopy and its Application*, Springer, Berlin (1992).

- [55] R. Wiesendanger und H.-J. Güntherodt, Scanning Tunneling Microscopy, Bd. 2, Springer, Berlin (1994).
- [56] D. M. Eigler und E. K. Schweizer, Nature **344**, 524 (1990).
- [57] M. F. Crommie, C. P. Lutz und D. M. Eigler, Science **262**, 218 (1993).
- [58] G. Meyer, B. Neu und K.-H. Rieder, Appl. Phys. A **60**, 343 (1995).
- [59] I.-W. Lyo und Ph. Avouris, Science **253**, 173 (1991).
- [60] H. J. Mamin, P. H. Guethner und D. Rugar, Phys Rev. Lett. **65**, 2418 (1990).
- [61] H. Haberland, T. Kolar und T. Reiners, Phys. Rev. Lett. **63**, 1219 (1989).
- [62] S. N. Coppersmith, D. S. Fisher, B. I. Halperin, P. A. Lee und W. F. Brinkman, Phys. Rev. Lett. **46**, 549 (1981).
- [63] S. T. Chui, Phys. Rev. B **23**, 5982 (1981).
- [64] S. N. Coppersmith, D. S. Fisher, B. I. Halperin, P. A. Lee und W. F. Brinkman, Phys. Rev. B **25**, 349 (1982).
- [65] Der genaue Adsorptionsplatz der Xe-Atome in den Domänen ist noch unbekannt. Die intuitive Annahme einer Adsorption im Zentrum eines Graphitringes, d.h. des hochkoordinierten Muldenplatzes, muss nicht zutreffen, wie für Metallsubstrate gefunden wurde: T. Seyller, M. Caragiu, R. D. Diehl, P. Kaukasoina und M. Lindroos, Phys. Rev. B **60**, 11084 (1999).
- [66] K. Hermann, J. Noffke und K. Horn, Phys. Rev. B **22**, 1022 (1980).
- [67] N. E. Christensen, Phys. Rev. B **20**, 3205 (1979).
- [68] H. Hannemann, Dissertation Universität Bonn, Jül-Bericht 3351 (1997).
- [69] K. Horn, K. H. Frank, J. A. Wilder und B. Reihl, Phys. Rev. Lett. **57**, 1064 (1986).
- [70] R. M. Feenstra und J. A. Stroscio, J. Vac. Sci. Technol. B **5**, 923 (1987).
- [71] A. Zangwill, Physics at Surfaces, University Press, Cambridge (1988).
- [72] W. Shockley, Phys. Rev. **56**, 317 (1939).
- [73] H. Lüth, Surfaces and Interfaces of Solid Materials, Springer, Berlin (1995).
- [74] P. O. Gartland und B. J. Slagsvold, Phys. Rev. B **12**, 4047 (1975).
- [75] S. D. Kevan, Phys. Rev. Lett. **50**, 526 (1983).
- [76] B. A. McDougall, T. Balasubramanian und E. Jensen, Phys. Rev. B **51**, 13891 (1995).
- [77] P. Heimann, H. Neddermeyer und H. F. Roloff, J. Phys. C **10**, L17 (1977).
- [78] S. D. Kevan und R. H. Gaylord, Phys. Rev. B **36**, 5809 (1987).
- [79] R. Paniago, R. Matzdorf, G. Meister und A. Goldmann, Surf. Sci. **336**, 113 (1995).
- [80] S. LaShell, B. A. McDougall und E. Jensen, Phys. Rev. Lett. **77**, 3419 (1996).

- [81] Ph. Avouris, I.-W. Lyo und R. E. Walkup, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**, 1447 (1994).
- [82] J. Li, W.-D. Schneider, S. Crampin und R. Berndt, *Surf. Sci.* **422**, 95 (1999).
- [83] L. Bürgi, O. Jeandupeux, A. Hirstein, H. Brune und K. Kern, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5370 (1998).
- [84] M. Henzler und W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner, Stuttgart (1994).
- [85] R. Berndt, Rastertunnelspektroskopie an Oberflächenzuständen, in: *Physik der Nanostrukturen*, Forschungszentrum Jülich GmbH (1998).
- [86] M. F. Crommie, C. P. Lutz und D. M. Eigler, *Nature* **363**, 524 (1993).
- [87] M. Abramowitz und I. A. Stegun (Hrsg.), *Handbook of Mathematical Functions*, Dover, New York (1965).
- [88] O. Jeandupeux, L. Bürgi, A. Hirstein, H. Brune und K. Kern, *Phys. Rev. B* **59**, 15926 (1999).
- [89] <http://e1.physik.uni-dortmund.de/wavefilm.htm>
- [90] J. Li, W.-D. Schneider und R. Berndt, *Phys. Rev. B* **56**, 7656 (1997).
- [91] Y. Hasegawa und Ph. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1071 (1993).
- [92] Y. Hasegawa und Ph. Avouris, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 3675 (1994).
- [93] G. Hörmandinger, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 910 (1994).
- [94] K. Kopitzki, *Einführung in die Festkörperphysik*, Teubner, Stuttgart (1989).
- [95] J. Li, W.-D. Schneider, R. Berndt, O. R. Bryant und S. Crampin, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4464 (1998).
- [96] R. Paniago, R. Matzdorf, G. Meister und A. Goldmann, *Surf. Sci.* **331-333**, 1233 (1995).
- [97] J. Kliewer, private Mitteilung.
- [98] R. Paniago, R. Matzdorf, G. Meister und A. Goldmann, *Surf. Sci.* **325**, 336 (1995).
- [99] J. Unguris, L. W. Bruch, E. R. Moog und M. B. Webb, *Surf. Sci.* **109**, 522 (1981).
- [100] P. Dai, Z. Wu, T. Angot, S.-K. Wang, H. Taub und S. N. Ehrlich, *Phys. Rev. B* **59**, 15464 (1999).
- [101] G. S. Leatherman, R. D. Diehl, M. Karimi und G. Vidali, *Phys. Rev. B* **56**, 6970 (1997).
- [102] E. Bertel, *Surf. Sci.* **331-333**, 1136 (1995).
- [103] W. R. Merry, R. E. Jordan, D. F. Padowitz und C. B. Harris, *Surf. Sci.* **295**, 393 (1993).
- [104] M. Wolf, E. Knoesel und T. Hertel, *Phys. Rev. B* **54**, R5295 (1996).
- [105] Th. Fauster, *Appl. Phys. A* **59**, 479 (1994).

- [106] B. Reihl, Surf. Sci. **162**, 1, (1985).
- [107] S. Å. Lindgren und L. Walldén, Solid State Commun. **28**, 283 (1978).
- [108] R. J. Behm, C. R. Brundle und K. Wandelt, J. Chem. Phys. **85**, 1061 (1986).
- [109] E. Bertel, Phys. Stat. Sol. **159**, 235 (1997).
- [110] N. V. Smith, Phys. Rev. B **32**, 3549 (1985).
- [111] J. D. McNeill, R. L. Lingle, Jr., R. E. Jordan, D. F. Padowitz und C. B. Harris, J. Chem. Phys. **105**, 3883 (1996).
- [112] K.-M. Ho, C.-L. Fu, S. H. Liu, D. M. Kolb und G. Piazza, J. Electroanal. Chem. **150**, 235 (1983).
- [113] P. M. Echenique und J. B. Pendry, J. Phys. C **11**, 2065 (1978).
- [114] W. Chen, V. Madhavan, T. Jamneala und M. F. Crommie, Phys. Rev. Lett. **80**, 1469 (1998).
- [115] K. Fieger, Diplomarbeit Universität Dortmund (1999).
- [116] Ch. Wöll, S. Chiang, R. J. Wilson und P. H. Lippel, Phys. Rev. B **39**, 7988 (1989).
- [117] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl und R. J. Behm, Phys. Rev. B **42**, 9307 (1990).
- [118] J. V. Barth, R. J. Behm und G. Ertl, Surf. Sci. **302**, L319 (1994).
- [119] D. D. Chambliss, R. J. Wilson und S. Chiang, J. Vac. Sci. Technol. B **9**, 933 (1991).
- [120] Ph. Avouris und I.-W. Lyo, Science **264**, 942 (1994).
- [121] D. Fujita, K. Amemiya, T. Yakabe, H. Nejoh, T. Sato und M. Iwatsuki, Phys. Rev. Lett. **78**, 3904 (1997).
- [122] D. Fujita, K. Amemiya, T. Yakabe, H. Nejoh, T. Sato und M. Iwatsuki, Surf. Sci. **386**, 315 (1997).
- [123] R. de L. Kronig und W. G. Penney, Proc. Roy. Soc. (London) A **130**, 499 (1931).
- [124] Ch. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, Oldenbourg, München (1988).
- [125] L. C. Davis, M. P. Everson, R. C. Jaklevic und W. Shen, Phys. Rev. B **43**, 3821 (1991).
- [126] H. Hövel, Th. Becker, A. Bettac, B. Reihl, M. Tschudy und E. J. Williams, J. Appl. Phys. **81**, 154 (1997).
- [127] H. Hövel, B. Grimm, M. Bödecker, K. Fieger und B. Reihl, eingereicht.
- [128] H. Haberland, Cluster, in: Bergmann-Schaefer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd. 5, Walter de Gruyter, Berlin (1992).
- [129] U. Heiz, Appl. Phys. A **67**, 621 (1998).
- [130] C. Xu und D. W. Goodman, Chem. Phys. Lett. **263**, 13 (1996).
- [131] H. J. Freund, Ang. Chem. Int. Ed. **36**, 452 (1997).

- [132] K. H. Meiwes-Broer, *Hyperfine Interactions* **89**, 263 (1994).
- [133] H. Hövel, B. Grimm, M. Pollmann und B. Reihl, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4608 (1998).
- [134] H. Hövel, B. Grimm, M. Pollmann und B. Reihl, *Eur. Phys. J. D* **9**, 595-599 (1999).
- [135] M. Schaffhöfer, *Diplomarbeit Universität Dortmund* (1997).
- [136] H. Chang und A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 4598 (1990).
- [137] H. Chang und A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 5588 (1991).
- [138] X. Chu und L. D. Schmidt, *Carbon* **29**, 1251 (1991).
- [139] J. Valenzuela-Benavides und L. Morales de la Garza, *Surf. Sci.* **330**, 227 (1995).
- [140] J. Barbet, A. Garvin, J. Thimonier, J.-P. Chauvin und J. Rocca-Serra, *Ultramicroscopy* **50**, 355 (1993).
- [141] H. Brune, M. Giovannini, K. Bromann und K. Kern, *Nature* **394**, 451 (1998).
- [142] M. Amman, R. Wilkins, E. Ben-Jakob, P. D. Maker und R. C. Jaklevic, *Phys. Rev. B* **43**, 1146 (1991).
- [143] D. V. Averin, A. N. Korotkov und K. K. Likharev, *Phys. Rev. B* **44**, 6199 (1991).
- [144] A. E. Hanna und M. Tinkham, *Phys. Rev. B* **44**, 5919 (1991).
- [145] A. Bettac, L. Köller, V. Rank und K. H. Meiwes-Broer, *Surf. Sci.* **402-404**, 475 (1998).
- [146] R. P. Andres, Th. Bein, M. Dorogi, S. Feng, J. I. Henderson, C. P. Kubiak, W. Mahoney, R. G. Osifchin und R. Reifenberger, *Science* **272**, 1323 (1996).
- [147] D. C. Ralph, C. T. Black und M. Tinkham, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3241 (1995).
- [148] T. P. Bigoni, L. E. Harell, W. G. Cullen, D. K. Guthrie, R. L. Whetten und P. N. First, *Eur. Phys. J. D* **6**, 355 (1999).
- [149] N. S. Maslova, A. I. Oreshkin, V. I. Panov, S. V. Savinov, A. A. Kalachev und J. P. Rabe, *Solid State Commun.* **95**, 507 (1995).
- [150] A. Bettac, *Dissertation Universität Rostock* (1999).
- [151] C. J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, Oxford University Press, Oxford (1993).
- [152] L. L. Sohn, L. P. Kouwenhoven und G. Schön, *Mesoscopic Electron Transport*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1997).
- [153] D. Porath, Y. Levi, M. Tarabiah und O. Millo, *Phys. Rev. B* **56**, 9829 (1997).
- [154] H. Handschuh, Chia-Yen Cha, P. S. Bechthold, G. Ganteför und W. Eberhardt, *J. Chem. Phys.* **102**, 6406 (1995).
- [155] H.-V. Roy, P. Fayet, F. Patthey, W.-D. Schneider, B. Delley, C. Massobrio, *Phys. Rev. B* **49**, 5611 (1994).

Eigene Publikationen

H. Hövel, T. Becker, D. Funnemann, B. Grimm, C. Quitmann und B. Reihl,
High-Resolution Photoemission Combined with Low-Temperature STM,
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **88-91**, 1015 (1998).

H. Hövel, B. Grimm, M. Pollmann und B. Reihl,
Cluster-Substrate Interaction on a Femtosecond Timescale Revealed by High-Resolution Photoemission of the Fermi-Level Onset,
Physical Review Letters **81**, 4608 (1998).

B. Grimm, H. Hövel, M. Pollmann und B. Reihl,
Physisorbed Rare-Gas Monolayers: Evidence for Domain-Wall Tilting,
Physical Review Letters **83**, 991 (1999).

H. Hövel, B. Grimm, M. Pollmann und B. Reihl,
Femtosecond Dynamics of Final-State Effects in the Valence Band Photoemission of Silver Clusters on a Graphite Substrate,
European Physical Journal D **9**, 595-599 (1999).

B. Grimm, H. Hövel, M. Bödecker, K. Fieger und B. Reihl,
Observation of Domain-Wall Dynamics in Rare-Gas Monolayers at $T = 5$ K,
Surface Science, zur Veröffentlichung angenommen (2000).

H. Hövel, B. Grimm, M. Bödecker, K. Fieger und B. Reihl,
The Electronic Structure of Silver Clusters on a Graphite Surface: Size Dependence and Spatial Energy Shifts,
eingereicht.

Danksagung

Mein Dank gilt allen, die an der Entstehung dieser Arbeit beteiligt gewesen sind.

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Prof. B. Reihl bedanken, der mir die Möglichkeit gegeben hat, diese Arbeit in seinem Dortmunder Team durchzuführen. Seiner professionellen Betreuung habe ich zahlreiche Erfolge zu verdanken.

Herrn Prof. D. Fröhlich danke ich für das Interesse an meinem Projekt und die bereitwillige Übernahme des Korreferats.

Ganz besonders möchte ich mich bei Herrn Dr. Heinz Hövel bedanken, der diese Arbeit in allen Phasen aktiv mitgestaltet hat. Mit seiner Expertise und freundschaftlichen Kollegialität stellt er eine Bereicherung für die Wissenschaftslandschaft dar.

Den mittlerweile diplomierten Gruppenmitgliedern Mirko Bödecker, Kristina Fieger, Michael Pollmann und Marco Schaffhöfer danke ich für das gute Klima in der STM-Gruppe und so manche gemeinsam gelöste Aufgabe.

Allen weiteren Leuten in der Experimentellen Physik Ia sei ebenfalls für die erfolgreiche und schöne Zeit gedankt. Namentlich möchte ich die Gruppenleiter Herrn Prof. Lars Johansson und Herrn Dr. Christoph Quitmann sowie meine Bürokollegen Lutz Duda, Tom Düttemeyer, Kai Dörnemann und Kristina Fieger erwähnen. Herrn Friedrich Ströwer und Frau Gisela Pike danke ich für die technische Unterstützung bei ungezählten Problemen.

Ferner sei Herrn Gall für die vorbildliche Versorgung unseres Labors mit flüssigem Stickstoff und Helium gedankt. Den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt unter Leitung von Herrn Ernst danke ich für die stets zügige Bearbeitung aller Aufträge. Den Herren Gerwing und West von der Elektronikwerkstatt sei ein Dank für den Bau unserer Kompensationsbox ausgesprochen.

Meiner Familie sowie meinen Freunden danke ich für die Begleitung und Unterstützung während meiner Dortmunder Zeit.

Meiner Frau Heike möchte ich schließlich für die Geduld, die sie mit mir hatte, die zahlreichen Diskussionen und das Korrekturlesen im Lauf der Entstehung dieser Dissertation danken. Ihr sei diese Arbeit gewidmet.