

Strukturelle und lokale elektronische Eigenschaften ultradünner Eisenfilme auf W(110)

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Matthias Bode
aus Alfeld/Leine

Hamburg
1996

Gutachter der Dissertation:

Prof. Dr. R. Wiesendanger

Prof. Dr. J. Kötzler

Gutachter der Disputation:

Prof. Dr. R. Wiesendanger

Prof. Dr. R. J. Johnson

Vorsitzender des Promotionsausschusses:

Prof. Dr. B. Kramer

Inhaltsangabe

Mittels Rastertunnelmikroskopie (RTM) und -spektroskopie (RTS) wurde das Wechselspiel von Morphologie und lokaler elektronischer Struktur dünner Eisen-Filme auf rekonstruierten und reinen Wolframsubstraten untersucht. Anhand atomar aufgelöster RTM-Daten von Kohlenstoff-induzierten Rekonstruktionen der W(110)-Oberfläche kann ein vielfach in der Literatur zitiertes Strukturmodell widerlegt werden. Auf der W(110)/C-R(15×3)-Rekonstruktion konnten wegen der hohen Diffusionsbarriere einzelne Eisen-Atome bei Raumtemperatur abgebildet werden. Über quasi null-dimensionalen, nur aus wenigen Atomen bestehenden Eisen-Clustern wurde ein Maximum der differentiellen Leitfähigkeit etwa 0.5 eV oberhalb des Fermi-Niveaus gefunden. Desweiteren zeigen mit Wolfram-Spitzen gemessene Tunnelspektren von zwei-dimensionalen Eisen-Inseln auf der W(110)-Oberfläche ein Maximum der differentiellen Leitfähigkeit bei +0.2 eV, also in den unbesetzten Probenzuständen. Dieses Maximum ist über quasi drei-dimensionalen Inseln nicht mehr vorhanden. Stattdessen erscheint hier ein Maximum bei -0.5 eV (besetzte Zustände der Probe). Experimente an Eisen-Keilen auf W(110), die auf der Nanometerskala lokale Schichtdicken von 1-5 ML aufweisen, zeigen, daß sich die elektronische Struktur des Eisen-Filmes überall dort ändert, wo der zunächst pseudomorph und damit stark gedehnte Film zu relaxieren beginnt. Erste Messungen mit Eisen-bedampften, ferromagnetischen Spitzen zeigen andere Tunnelspektren. Bei positiver Probenspannung ist die differentielle Leitfähigkeit der Monolage stark herabgesetzt und über Inseln der zweiten Eisen-Lage erscheint ein zusätzliches Maximum bei +0.9 eV.

Abstract

The interplay between morphology and local electronic structure of thin iron films on reconstructed and clean tungsten substrates was studied by combined scanning tunneling microscopy (STM) and scanning tunneling spectroscopy (STS). Based on atomically resolved STM images of carbon-induced reconstructions of the W(110) surface an earlier structural model can be disproved which has been cited often in literature. Due to the enlarged barrier, surface diffusion is diminished on the W(110)/C-R(15×3)-reconstruction which enables imaging of single adsorbed iron atoms even at room temperature. Above quasi zero-dimensional iron clusters which consist of very few atoms a peak in the differential conductivity was found just about the Fermi-level at +0.5 eV. Tunneling spectra of two-dimensional iron islands grown on the clean W(110) substrate, which were measured with

polycrystalline tungsten tips, show a peak in the differential conductivity at +0.2 eV, i.e. in the unoccupied states. This peak disappears above quasi three-dimensional iron islands. Instead, a peak was found in the occupied states at -0.5 eV. Experiments on nanometer-scale iron wedges reveal that the electronic structure changes wherever the initially pseudomorphically grown and thus stressed film begins to relax. Tunneling spectra measured recently with iron-covered, ferromagnetic tips show different results than described above. The differential conductivity of the monolayer is diminished in the unoccupied states and above iron islands of the second monolayer an additional peak appears close to +0.9 eV.

Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung/Abstract	i
1 Einleitung	1
2 Theorie von RTM und RTS	3
2.1 Der Tunneleffekt	3
2.2 Abbildungsmechanismen des RTM	4
2.2.1 Der störungstheoretische Ansatz	5
2.2.2 Erweiterung auf nicht-kugelsymmetrische Spitze	7
2.3 Tunnelspektroskopie	10
3 Experimenteller Aufbau	13
3.1 Vakuumtechnik	13
3.2 Substratwahl und -präparation	14
3.3 Der Elektronenstrahlverdampfer	17
3.4 Konventionelle Oberflächenanalytik	18
3.4.1 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)	18
3.4.2 Augerelektronenspektroskopie (AES)	22
3.5 Das Rastertunnelmikroskop	24
3.5.1 Apparative Ausstattung	24
3.5.2 Betrieb	27
4 Kohlenstoff-induzierte Rekonstruktionen von W(110)	32
4.1 Präparation und bisherige Ergebnisse	32
4.1.1 Präparation	32
4.1.2 Untersuchungen anderer Autoren	33
4.2 RTM an Kohlenstoff-induzierten Rekonstruktionen...	37
4.2.1 Strukturelle Untersuchungen	37
4.2.2 Distanzabhängige Effekte	44
5 Eisen auf W(110)/C-R(15×3) und W(110)-(1×1)	52
5.0.3 Fe-Atome und -Cluster auf W(110)/C-R(15×3)	52
5.1 Wachstum von Fe/W(110)	54
5.2 Rastertunnelspektroskopie an Fe/W(110)	59
5.2.1 Messungen mit nicht-ferromagnetischen Spitzen	59
5.2.2 Messungen mit ferromagnetisch beschichteten Spitzen	69

6 Zusammenfassung	75
Literaturverzeichnis	77
Publikationsliste	82
Vorträge	82

Kapitel 1

Einleitung

Die Erfindung des Rastertunnelmikrops im Jahre 1982 mit seiner Fähigkeit zur atomaren Auflösung im Realraum eröffnete gänzlich neue Zugänge zur Erforschung von leitenden Oberflächen. Auch dem ungeübten Beobachter sind die anschaulichen Resultate relativ leicht verständlich. Schon bald wurde klar, daß das Rastertunnelmikroskop nicht nur zur Abbildung von Oberflächen geeignet ist, sondern auch deren lokale Spektroskopie ermöglicht. Insbesondere Halbleiter mit ihrer charakteristischen Bandlücke waren bevorzugte Objekte der Forschung.

Erst kürzlich wurde die Rastertunnelspektroskopie in einigen wenigen Fällen an Metalloberflächen angewendet. Völlig unbeachtet blieben dagegen bisher dünne Filme, deren elektronische und magnetische Eigenschaften sich mitunter drastisch von jenen der volumenartigen Materialien unterscheiden und deshalb von besonderem Interesse für kommerzielle Anwendungen sind. Konventionelle, über makroskopische Flächen mittelnende Analysemethoden können hier nur bei geringer Rauigkeit, d.h. bei homogener Filmdicke eindeutige Meßergebnisse liefern.

Im Rahmen meiner Arbeit untersuchte ich die elektronischen Eigenschaften von dünnen Eisen-Filmen auf Wolfram-Substraten mittels Rastertunnelspektroskopie. Ich werde in Kapitel 2 mit einer kurzen Einführung in jene theoretischen Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie (RTM) und -spektroskopie (RTS) beginnen, die zum Verständnis der Methoden und der später präsentierten Ergebnisse nötig sind. Es folgt in Kapitel 3 eine kurze Beschreibung der Ultrahochvakuum-Apparatur, der konventionellen Oberflächenanalytik und schließlich des verwendeten Rastertunnelmikroskops. Die experimentellen Ergebnisse werde ich in den Kapiteln 4 und 5 beschreiben und diskutieren.

In Kapitel 4 widerlege ich anhand atomar aufgelöster RTM-Daten ein häufig in der Literatur zitiertes Strukturmodell für Kohlenstoff-induzierte Rekonstruktionen der W(110)-Oberfläche. Wegen der Vielzahl der simultan auftretenden Periodizitäten eignet sich eine dieser Oberflächen, die sog. W(110)/C-R(15×3)-Rekonstruktion, für eine Studie der Auflösung des Rastertunnelmikroskops in Funktion des Abstandes von Probe und Sondenspitze. Es zeigt sich, daß Strukturen mit kleiner Periode bei Vergrößerung dieser Distanz stärker gedämpft werden als solche größerer Periode. Die Ergebnisse entsprechen qualitativ den Vorhersagen eines auf der Störungstheorie basierenden Ansatzes. Nur unter Einbeziehung von nicht-kugelsymmetrischen Spitzenzuständen ergibt sich eine quantitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

Wie bereits oben erwähnt, lag der Schwerpunkt meiner Arbeit in der Korrelation nanostruktureller und lokaler elektronischer Eigenschaften dünner Eisen-Filme auf rekonstruierten und reinen W(110)-Substraten. Auf der bereits genannten Kohlenstoff-induzierten W(110)/C-R(15×3)-Rekonstruktion konnten bei extrem niedriger Bedeckung von einigen tausendstel Monolagen Eisen einzelne Eisen-Atome abgebildet werden. Über Eisen-Clustern wurde Tunnelspektroskopie durchgeführt. Diese aus nur wenigen Atomen bestehenden Adsorbate zeigen ein Maximum der differentiellen Leitfähigkeit bei der Probenspannung $U = +0.5$ V. Dies entspricht einem Maximum in der Dichte der unbesetzten elektronischen Zustände 0.5 eV oberhalb des Fermi-Niveaus. Ein ähnliches Resultat wurde auch in Spektren von zwei-dimensionalen Eiseninseln gefunden. Die Position des Maximums dieser Spektren ist jedoch näher an der Fermi-Kante. Über quasi drei-dimensionalen Eisen-Inseln wechselt es schließlich in die besetzten Zustände, d.h. zu negativer Probenspannung. Was verursacht die Änderung der elektronischen Struktur? Mit konventionellen analytischen Methoden wie Photoemissionsspektroskopie oder inverser Photoemissionsspektroskopie wäre es nahezu unmöglich, den Grund zu ermitteln. Rastertunnelspektroskopie an Eisen-Keilen zeigt, daß sich die elektronische Struktur des Filmes überall dort ändert, wo das anfänglich pseudomorph und daher gedehnt auf Wolfram wachsende Eisen relaxiert. Die Relaxation läßt sich an charakteristischen Versetzungsstrukturen erkennen und geschieht auf einer Skala von einigen 10 Å. Da die Keile an ihrer Oberfläche atomar flach sind, fallen topographische Effekte nicht ins Gewicht.

Schließlich präsentiere ich noch erste Ergebnisse von Messungen mit Eisen-beschichteten Spitzen. Ziel dabei ist es, durch den Einsatz einer ferromagnetischen Sondenelektrode spinpolarisierte Rastertunnelspektroskopie zu ermöglichen.

Kapitel 2

Theorie von Rastertunnelmikroskopie und –spektroskopie

2.1 Der Tunneleffekt

Das Funktionsprinzip des Rastertunnelmikroskopes (RTM) beruht auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt. Die grundlegenden Zusammenhänge sind bereits in Einführungswerken zur Quantenmechanik zu finden. Den wohl einfachsten Zugang liefert das Modell der eindimensionalen Tunnelbarriere, die in Abb. 2.1 skizziert ist. Hierbei nähert sich ein Elektron der Energie E einer Potentialbarriere der Breite s und der Höhe V_0 . Im Bereich vor der Barriere gilt:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2 \Psi_1}{dz^2} = E \Psi_1$$

$$\begin{aligned} \text{Ansatz: } \Psi_1 &= \exp(ikz) + A \cdot \exp(-ikz) \\ \text{mit } k^2 &= 2mE/\hbar^2. \end{aligned} \tag{2.1}$$

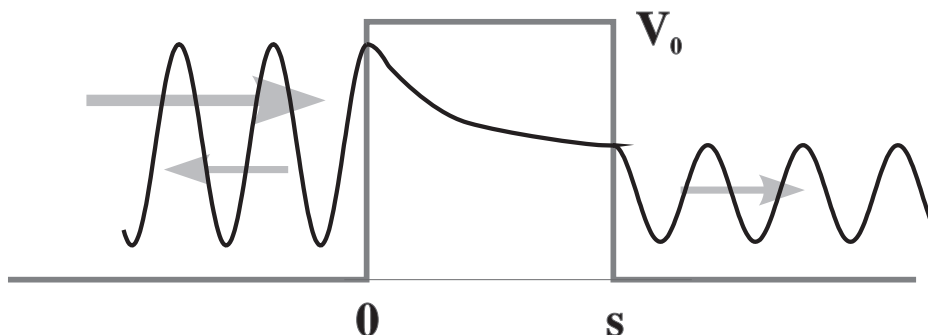


Abbildung 2.1: Schema der eindimensionalen Tunnelbarriere. Das Elektron läuft von links gegen die Barriere der Höhe V_0 . Die Pfeile symbolisieren, daß die Wahrscheinlichkeitsdichte für Transmission *immer* ungleich null ist.

In der Barriere gilt:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2 \Psi_2}{dz^2} + V_0 \Psi_2 = E \Psi_2$$

$$\begin{aligned} \text{Ansatz : } \Psi_2 &= B' \cdot \exp(ik'z) + A' \cdot \exp(-ik'z) \\ &= B \cdot \exp(-\kappa z) + C \cdot \exp(\kappa z) \end{aligned} \quad (2.2)$$

$$\text{mit } \kappa^2 = -k'^2 = 2m(V_0 - E)/\hbar^2.$$

Und schließlich hinter der Barriere:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2 \Psi_3}{dz^2} = E \Psi_3$$

$$\text{Ansatz : } \Psi_3 = D \cdot \exp(ikz) \quad (2.3)$$

Der auffallendste Unterschied zur klassischen Mechanik besteht, wenn die Energie des Elektrons E kleiner ist als die Potentialbarriere V_0 . Während ein klassisch beschriebenes Teilchen auf die Barriere trifft und von ihr reflektiert wird, ohne sie zu durchdringen, spaltet es im quantenmechanischen Formalismus auf in einen transmittierten und einen reflektierten Teil. Die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen hinter der Barriere zu finden ist immer von null verschieden.

Der Transmissionskoeffizient T wird durch die Forderung der Stetigkeit von Ψ_j und seiner ersten Ableitung nach dem Ort $d\Psi_j/dz$ an den Unstetigkeitsstellen des Potentials $V(z)$ bei $z = 0$ und $z = s$ festgelegt zu:

$$T = \frac{1}{1 + (k^2 + \kappa^2)^2 / (4k^2 \kappa^2) \sinh(\kappa s)}. \quad (2.4)$$

Eine sinnvolle, da im Falle der Rastertunnelmikroskopie bei üblichen Tunnelparametern erfüllte Näherung, ergibt sich für $\kappa s \gg 1$ (die inverse Abklinglänge κ ist klein gegen die Breite der Potentialbarriere). Unter diesen Voraussetzungen erhält man:

$$T = \frac{16k^2 \kappa^2}{(k^2 + \kappa^2)^2} \exp(-2\kappa s). \quad (2.5)$$

Es ergibt sich also ein exponentieller Zusammenhang zwischen dem Transmissionskoeffizienten und der Breite der Potentialbarriere. Setzt man erneut realistische Werte ein, so ergibt sich eine Abnahme des Transmissionskoeffizienten um den Faktor 10 für eine Verbreiterung der Potentialbarriere um 1 Å. Diese exponentielle Abhängigkeit wird mit dem Rastertunnelmikroskop ausgenutzt, um eine hohe vertikale Auflösung zu erzielen.

2.2 Abbildungsmechanismen des Rastertunnelmikroskops

Bereits kurz nach der Erfindung des Rastertunnelmikroskops (RTM) durch G. Binnig und H. Rohrer und seiner Beschreibung in der Literatur [1, 2] ist von verschiedenen Autoren versucht worden, eine Theorie zur Rastertunnelmikroskopie zu entwickeln [3]–[7].

2.2.1 Der störungstheoretische Ansatz

Die wohl einfachste theoretische Beschreibung des Vakuumtunnels zwischen Spitze und Probe beruht auf einem zeitabhängigen, störungstheoretischen Ansatz erster Ordnung von Bardeen [8]. Anstatt die Schrödinger-Gleichung des gekoppelten Systems von Spitze und Probe zu lösen, berechnete Bardeen den Tunnelstrom durch den Überlapp der Wellenfunktionen unabhängiger Systeme mit Hilfe von *Fermis Goldener Regel*. Demnach kann der Tunnelstrom geschrieben werden als:

$$I_{tun} = \frac{2\pi e}{\hbar} \cdot \sum_{\mu,\nu} \{f(E_\mu)[1 - f(E_\nu)] - f(E_\nu)[1 - f(E_\mu)]\} \cdot |M_{\mu\nu}|^2 \cdot \delta(E_\nu + eU - E_\mu), \quad (2.6)$$

wobei $f(E)$ die Fermi-Funktion repräsentiert¹, U die angelegte Tunnelspannung und $M_{\mu\nu}$ das Tunnelmatrixelement zwischen den ungestörten Wellenfunktionen Ψ_μ der Spitze und Ψ_ν der Probe². In beiden Elektroden existieren diskrete elektronische Zustände E_μ und E_ν , über die summiert wird³. Die angelegte Tunnelspannung U erzeugt ein Potentialgefälle eU zwischen Spitze und Probe. Der resultierende Strom ist die Differenz zwischen dem Strom von der Spitze zur Probe und jenem von der Probe zur Spitze (Terme in der geschweiften Klammer). Der Ausdruck muß multipliziert werden mit dem Tunnelmatrixelement $M_{\mu\nu}$ zwischen den Zuständen. Die Stufen-Funktion zeigt an, daß nur elastisch tunnelnde Elektronen berücksichtigt werden.

Für die meisten Anwendungen ist es hinreichend, die Fermi-Verteilung durch die entsprechenden Werte am Temperaturnullpunkt, sprich durch Delta-Funktionen, zu ersetzen. Nimmt man weiterhin vereinfachend kleine Spannungen an, so ergibt sich:

$$I_{tun} = \frac{2\pi}{\hbar} e^2 U \cdot \sum_{\mu,\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \cdot \delta(E_\mu - E_F) \cdot \delta(E_\nu - E_F) . \quad (2.7)$$

Das Hauptproblem stellt nun eine Abschätzung des Tunnelmatrixelementes $M_{\mu\nu}$ dar, dessen Quadrat ein Maß für die in Glg. 2.4 eingeführte Transmissionswahrscheinlichkeit des tunnelnden Elektrons durch die Potentialbarriere ist. Es wird gemäß Bardeen ausgedrückt durch:

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

Das Integral ist auszuführen über irgendeine Fläche in der Tunnelbarriere zwischen Spitze und Probe. Eine exakte Angabe von $M_{\mu\nu}$ in Gleichung 2.8 ist nicht möglich, zumal die tatsächliche Geometrie der Spitze und damit auch die davon abhängige elektronische Struktur unbekannt ist.

¹Die Eigenwerte der Oberfläche werden durch den Laufindex μ gekennzeichnet, jene der Spitze mit ν .

²Wenn hier von „ungestörten“ Wellenfunktionen die Rede ist, so bedeutet dies, daß sich die Wellenfunktionen der Spitze und der Probe nicht gegenseitig beeinflussen. Die Wechselwirkung zwischen beiden ist vernachlässigbar. Diese Bedingung ist bei sehr großen Abständen Spitze-Probe erfüllt. Bei kleinen Tunnelwiderständen $R_{tun} = U_{gap}/I_{tun}$ und damit kleinen Abständen zwischen Spitze und Probe ist diese Näherung sicher nicht gültig.

³In metallischen Festkörpern liegen nicht diskrete Zustände, sondern kontinuierliche elektronische Bänder vor. Später wird deshalb die Summe durch ein Integral ersetzt.

Die wohl einfachste Annahme einer Spitze sphärischer Symmetrie des Radius D machten Tersoff und Hamann [3, 9] (siehe Abb. 2.2). Die Kugelsymmetrie der Spitze entspricht einer s -artigen elektronischen Struktur (Drehmomentquantenzahl $l = 0$). Die Wellenfunktionen der Probenoberfläche Ψ_ν werden Fourier-entwickelt:

$$\Psi_\nu \propto \sum_{\vec{G}} a_{\vec{G}} \cdot \exp \left[\sqrt{\kappa^2 + |\vec{\kappa}_{\vec{G}}|^2} \cdot z \right] \cdot \exp \left(i \vec{\kappa}_{\vec{G}} \cdot \vec{x} \right) . \quad (2.9)$$

\vec{G} sind die reziproken Gittervektoren der Oberfläche, $\vec{\kappa}_{\vec{G}} = \vec{\kappa}_{\parallel} + \vec{G}$. Analog zum eindimensionalen Tunneln, welches im vorigen Abschnitt vorgestellt wurde, gilt für die Abklingkonstante $\kappa = \sqrt{2m\phi}/\hbar$, wobei die lokale Barrierenhöhe $\phi = V_{vac} - E_F$ als die Differenz zwischen Vakuumpotential und Fermi-Niveau definiert ist⁴. In den Gleichungen (4)–(8) der Referenz [9] zeigen die Autoren, daß aus diesen Annahmen

$$M_{\mu\nu} \propto \exp(\kappa \cdot D) \Rightarrow |M_{\mu\nu}|^2 \propto \exp(2\kappa \cdot D) \quad (2.10)$$

folgt. Damit ergibt sich aus Glg. 2.7 bei kleinen Spannungen und für $T = 0$:

$$I_{tun} \propto U \cdot \rho_T(E_F) \cdot \exp(2\kappa D) \cdot \underbrace{\sum_{\nu} |\Psi_\nu(r_0)|^2 \cdot \delta(E_\nu - E_F)}_{\equiv \rho_S(E_F, r_0)} . \quad (2.11)$$

ρ_T ist die Zustandsdichte der Spitze an der Fermi-Kante und r_0 der Mittelpunkt der Spitze. Dabei beschreibt der Term $\sum_{\nu} |\Psi_\nu(r_0)|^2 \cdot \delta(E_\nu - E_F)$ — und damit der von der Spitze während der Abbildung beschriebene Pfad — die Ladungsdichte $\rho_S(E_F, r_0)$ der Probe am Ort der Spitzenmitte. Da aber die Wellenfunktion der Probe exponentiell ins Vakuum abfällt

$$\Psi_\nu \propto \exp(-\kappa z) \quad \text{mit} \quad z = d + D \Rightarrow |\Psi_\nu(r_0)|^2 \propto \exp[-2\kappa(d + D)] , \quad (2.12)$$

folgt für den Tunnelstrom

$$I_{tun} \propto \exp(-2\kappa d) . \quad (2.13)$$

⁴Die Verhältnisse werden später im Energie-Schema (Abb. 2.4) klarer.

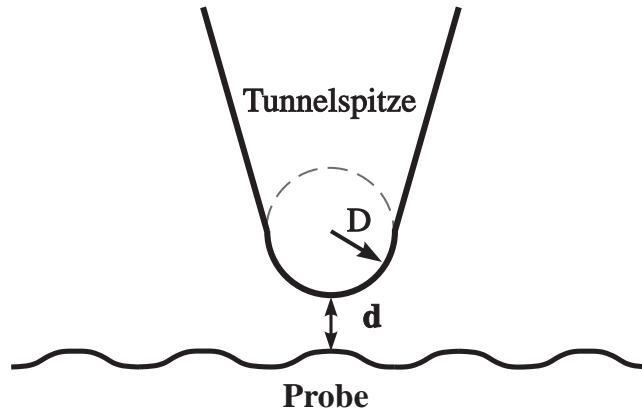


Abbildung 2.2: Modell einer Sondenspitze mit s -artiger Wellenfunktion ($l = 0$) gemäß Ref. [3]. Der Abstand zwischen Spitzenende und Probe sei d . Der effektive Spitzendurchmesser ist D .

Es läßt sich zusammenfassen: *Das störungstheoretische Modell von Tersoff und Hamann für das Vakuumtunnel bei kleinen Spannungen mit einer kugelsymmetrischen Spitze interpretiert die RTM-Daten als Konturenlinien konstanter lokaler Ladungsdichte bei der Fermi-Kante E_F der Probe am Ort der Spitze.*

Mit diesem Modell und realistischen Zahlenwerten für den Abstand Spitze–Probe und den Spitzendurchmesser läßt sich die an rekonstruierten Metalloberflächen gemessene Korrugation quantitativ deuten [9, 10].

2.2.2 Erweiterung auf nicht–kugelsymmetrische Spitze

Spitzen–Zustände mit $l \neq 0$, $m = 0$

Ende der 80er Jahre gelang es, dichtgepackte Metalloberflächen atomar aufzulösen, wobei die gemessene Korrugation 0.1–0.4 Å betrug [11]. Selbst unter der Annahme extrem kleiner Abstände zwischen Spitze und Probe und unrealistisch kleiner Spitzendurchmesser bleiben die mit Hilfe des im vorhergehenden Abschnitt skizzierten Tersoff–Hamann–Modell berechneten Korrugationen für Details atomaren Maßstabes unterhalb des Meßbaren und weit unterhalb der tatsächlich gemessenen Korrugation.

Allgemein kann atomare Auflösung an dichtgepackten Metalloberflächen nur bei relativ kleinen Tunnelwiderständen (10^6 – 10^9 Ω) erzielt werden [11, 12]. Es bieten sich somit mehrere mögliche Erklärungen für die Entstehung der gemessenen Korrugation an:

- Tersoff und Hamann verwendeten bei ihrer Herleitung Bardeens Formalismus, der eine Wechselwirkung beider Elektroden vernachlässigt. Bei kleinen Tunnelwiderständen und damit kleinem Abstand zwischen Spitze und Probe ist die Annahme ungestörter Wellenfunktionen von Spitze und Probe aber sicher nicht mehr gerechtfertigt.
- Von Wintterlin et al. werden auch Adhäsionskräfte diskutiert, deren Stärke exponentiell in das Vakuum abfällt [11]. Krafteffekte beim RTM wurden für kleine Spitze–Probe Abstände auch von Chen und Hamers bei distanzabhängigen Messungen der Barrierenhöhe experimentell nachgewiesen [13].
- In dem Ansatz von Tersoff und Hamann wird eine Spitze mit s -artiger Wellenfunktion angenommen ($l = 0$). Baratoff vermutet, daß bereits für die atomare Auflösung der Si(111)- 7×7 -Oberfläche lokalisierte Oberflächenzustände der Spitze mit d -artigem Charakter verantwortlich sind [14]. Die meistverwendeten Tunnelspitzen sind tatsächlich aus Platin/Iridium–Legierungen oder Wolfram hergestellt — Elementen, deren Zustandsdichte an der Fermi-Kante von d -artigen Zuständen dominiert wird.

Bei Messungen mit dem Rastertunnelmikroskop ändern sich die Abbildungsbedingungen oftmals, ohne daß die Parameter geändert worden wären oder ein äußerer Anlaß offensichtlich wäre [15]. Diese Beobachtung läßt die an letzter Stelle genannte Erklärung am wahrscheinlichsten erscheinen: die gemessene Korrugation ist abhängig vom aktiven elektronischen Zustand an der Spitze.

Chen berechnete systematisch die Einflüsse nicht-kugelsymmetrischer Orbitale an der Spitze [16]–[18]. Er leitet für die Berechnung der Tunnelmatrixelemente von Spitzen-Zuständen verschiedener Symmetrie die *Ableitungsregel* her [18]. Demnach muß die Winkelabhängigkeit des elektronischen Zustandes in Termen von x , y und z geschrieben, durch die Regel:

$$\begin{aligned} x &\rightarrow \partial/\partial x \\ y &\rightarrow \partial/\partial y \\ z &\rightarrow \partial/\partial z, \end{aligned} \tag{2.14}$$

partiell nach dem Ort abgeleitet und auf die Wellenfunktion der Probe angewendet werden. Wie auch Tersoff und Hamann entwickelt Chen die Ladungsdichte der Probe nach den niedrigsten, nicht-trivialen Fourier-Komponenten und summiert über die Zustände unter dem Fermi-Niveau:

$$\rho_\nu(x, y) = \sum_{E \leq E_F} |\Psi_\nu|^2 \simeq a_0(z) + a_1(z) \cos^2\left(\frac{1}{2}qx\right) \tag{2.15}$$

Wie bereits oben erwähnt, werden Oberflächen von Wolfram — aus diesem Material wurden die von mir verwendeten Spitzen hergestellt — von d_{z^2} -Zuständen dominiert. Für solche Zustände ergibt die Rechnung eine Erhöhung der Korrugation

$$F_{enh} = M^2 = \left(\frac{3\pi^2 \cdot \vec{G}^2}{2\kappa^2} \right)^2. \tag{2.16}$$

Die Korrugationserhöhung ist also abhängig von der reziproken Gitterkonstante \vec{G} und über die Abklingkonstante κ der Ladungsdichte der Probe mit $\kappa = \hbar^{-1} \cdot \sqrt{2m\phi}$ von der lokalen Barrierehöhe ϕ [18]. Setzt man realistische Zahlenwerte ein, so ergibt sich im Rahmen des Fehlers eine hervorragende Übereinstimmung mit der an Al(111) gemessenen Korrugation [16].

Spitzen-Zustände mit $m \neq 0$

Nicht nur eine plötzliche quantitative Änderung der Korrugation ohne erkennbare äußere Motivation ist beobachtet worden, sondern auch der übergangslose Wechsel von positiver zu negativer Korrugation, z.B. an Au(111) [19]. Von positiver (negativer) Korrugation wird gesprochen, wenn die abgebildeten Atome als Maxima (Minima) erscheinen. Dieser Wechsel kann nicht von den eben diskutierten elektronischen Zuständen mit $l \neq 0$ herrühren, da diese generell lediglich zu einer Erhöhung der positiven Korrugation führen [18, 20].

Es wurde bereits erwähnt, daß die Zustandsdichte der häufig für Tunnelspitzen verwendeten Materialien W, Pt und Ir an der Fermi-Kante von d_{z^2} -artigen Elektronen dominiert werden. Dabei gilt für alle glatten Oberflächen, daß Elektronen mit verschiedenen magnetischen Quantenzahlen m mit etwa gleicher Wahrscheinlichkeit vorliegen und energetisch entartet sind. Allerdings kann eine Tunnelspitze sicher nicht als glatte Oberfläche angesehen

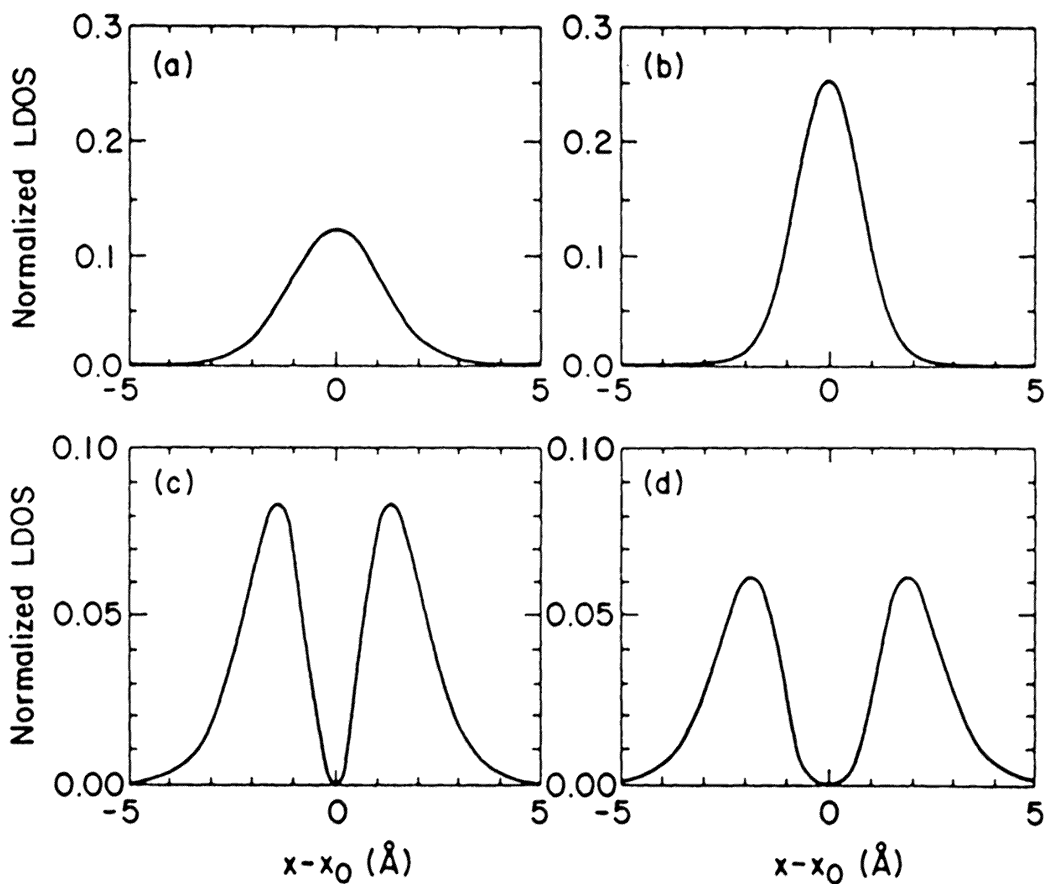


Abbildung 2.3: Radiale Verteilung der lokalen Zustandsdichte am Fermi-Niveau (LDOS) für verschiedene Drehmoment- und magnetische Quantenzahlen unter der Annahme einer axialen Symmetrie. Bei elektronischen Zuständen mit $m \neq 0$ liegt das Maximum der LDOS nicht auf der Rotationsachse (kopiert aus Referenz [20]).

werden. So wurde für W_4 -Cluster berechnet, daß das niedrigste unbesetzte molekulare Orbital ein Zustand mit $m \neq 0$ ist. Das gleiche gilt für den höchsten besetzten Zustand eines W_5 -Clusters [21].

Chen berechnete die radiale Verteilung der lokalen Zustandsdichte am Fermi-Niveau (LDOS) (siehe Abb. 2.3). Es zeigt sich, daß die höchste LDOS für elektronische Spitzen-Zustände mit $m \neq 0$ nicht auf der Rotationsachse der Spitze liegt, sondern um diese einen Kreis mit einem Durchmesser von ca. 3 Å beschreibt [20].

Wie aber kommt es zur negativen Korrigaion im RTM-Bild der Gold-Oberfläche? Gold besitzt ausschließlich s -artige Zustände am Fermi-Niveau. Wird ein Spitzen-Orbital mit $m \neq 0$ über eine Goldoberfläche gerastert, so ist der Überlapp der LDOS von Spitze und Probe klein, wenn sich die Spitze direkt gegenüber dem abzubildenden Atom befindet. Der s -Zustand der Probe (Abb. 2.3a) taucht hier gleichsam in eine LDOS-Mulde der Spitze (Abb. 2.3c) ein. Erst wenn sich das aktive Orbital der Spitze ca. 3 Å seitlich des Goldatoms befindet, ist der Überlapp der Wellenfunktionen größer. Es entsteht ein Bild mit negativer Korrigation.

2.3 Tunnelspektroskopie

Während konventionelle Techniken wie Photoemissionsspektroskopie (PES) oder inverse Photoemissionsspektroskopie (IPES) über große Bereiche der Probe mitteln (typischerweise einige mm^2), eröffnen die spektroskopischen Betriebsmoden des Rastertunnelmikroskopes (RTM) neue Möglichkeiten für die orts aufgelöste Erforschung der elektronischen Struktur von Oberflächen bis hinab zur atomaren Skala. Jedoch ist die Interpretation der erhaltenen Daten alles andere als trivial.

Die bereits in 2.2.1 hergeleitete Beschreibung des Tunnelstromes läßt sich gemäß Selloni et al. [22] unter der *Annahme* einer strukturlosen Zustandsdichte der Spitze vereinfacht schreiben als

$$I_{\text{tun}} \propto \int_{E_F=0}^{E_1=eU} \rho_S(\vec{r}, E) \cdot T(E, U) dE . \quad (2.17)$$

Hier wurde die Summe durch eine Integration ersetzt, was bei quasi-kontinuierlichen elektronischen Zuständen, wie sie in Metallen vorliegen, korrekter ist. Durch Ableitung von Glg. 2.17 unter Verwendung von $E = eU$ erhält man die differentielle Leitfähigkeit

$$\frac{dI}{dU} \propto e \rho_S(\vec{r}, E) \cdot T(E, U) , \quad (2.18)$$

die ein Maß für die Zustandsdichte der Probe ρ_S am Ort der Spitze \vec{r} ist.

Wie auch in 2.2.1 auf Seite 5 besteht das Hauptproblem in einer angemessenen Näherung für das Tunnelmatrixelement $M_{\mu\nu}$ bzw. des Transmissionskoeffizienten T . Exakt geschrieben ist der Transmissionskoeffizient

$$T = T(d, U, E, \vec{k}) \quad (2.19)$$

eine Funktion des Abstandes der Elektroden d , der angelegten Spannung U und abhängig von Energie E und Wellenzahlvektor \vec{k} der tunnelnden Elektronen, d.h. der Bandstruktur $E(\vec{k})$. Mit der semiklassischen WKB-Näherung (nach Wentzel, Kramer und Brillouin; 1926) kann unter der Annahme freier Elektronen (keine Bandstruktureffekte) die Tunnelwahrscheinlichkeit geschrieben werden als:

$$T(E_z) = \exp \left\{ - \frac{2 \cdot \sqrt{2m}}{\hbar} \cdot \int_0^s \sqrt{E_F + \phi(z) - E_z} dz \right\} \quad (2.20)$$

Meist wird jedoch lediglich versucht, den Einfluß der angelegten Spannung U zu korrigieren, den ich mit einer Zeichnung verdeutlichen möchte. In Abbildung 2.4 ist ein einfaches Diagramm der Energie-Niveaus von Spitze und Probe in Abhängigkeit ihres Abstandes und des Potentialgefälles dargestellt (entnommen aus Ref. [23]). Wichtig ist, daß die Tunnelwahrscheinlichkeit der Elektronen von ihrer Energie relativ zum Fermi-Niveau abhängt. Elektronen nahe der Fermi-Kante „sehen“ eine niedrigere Barriere als Elektronen, die weit unterhalb des Fermi-Niveaus liegen. Daher tragen erstere mehr zum Tunnelstrom bei als letztere. Dies wird durch die Stärke der eingezeichneten Pfeile symbolisiert.

Es wurde experimentell gezeigt, daß der Beitrag der Zustandsdichte in der differentielle Leitfähigkeit dI/dU durch diese exponentielle Divergenz der Tunnelwahrscheinlichkeit und damit des Tunnelstromes bei Erhöhung von U verschleiert wird [24]. Um die exponentielle Abhängigkeit der Tunnelwahrscheinlichkeit von der angelegten Spannung zu eliminieren,

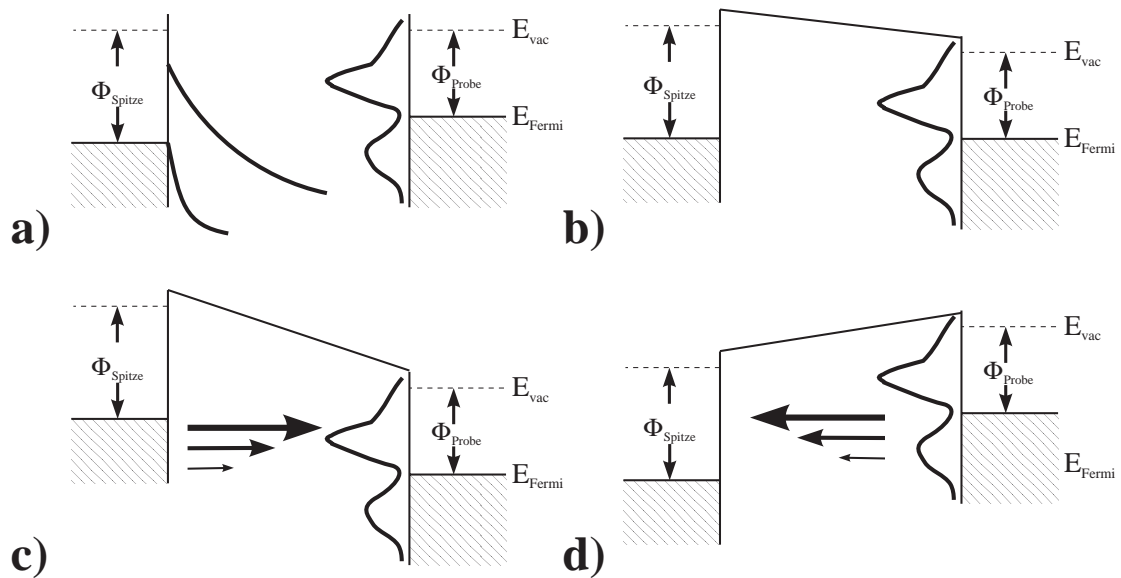


Abbildung 2.4: **a)** Die Lage des Fermi-Niveaus von Spitze und Probe unterscheidet sich, wenn sie weit voneinander entfernt sind. **b)** Werden Spitze und Probe einander soweit genähert, daß ein Tunnelstrom fließen kann, so gleichen sich die Fermi-Niveaus an. Anschließend fließt kein Strom. **c)** Bei positiver Probenspannung fließt durch das Potentialgefälle ein Tunnelstrom von der Spitze zur Probe. **d)** Bei negativer Probenspannung tunneln die Elektronen von der Probe zur Spitze. Die Pfeile zeigen die Abhängigkeit der Tunnelwahrscheinlichkeit T von der Barrierenhöhe an. Elektronen nahe des Fermi-Niveaus „sehen“ eine kleinere Barriere als energetisch tieferliegende. (Schema entnommen aus Referenz [23]).

schlugen Feenstra et al. [24] die Normalisierung von dI/dU mittels Division durch die totale Leitfähigkeit I/U vor:

$$\frac{(dI/dU)}{(I/U)} = \frac{d \ln I}{d \ln U} . \quad (2.21)$$

Differentiation von Glg. 2.17 liefert⁵:

$$\frac{dI}{dU} \propto e \rho_S(E_1) \cdot T(E_1, U) + e \int_{E_F}^{E_1} \rho_S(E) \cdot \frac{d}{d(eU)} [T(E, U)] dE . \quad (2.22)$$

⁵Hierbei wird zunächst das Integral der Funktion $h(x, y)$ in Stammfunktionen geschrieben:

$$h(x, y) = \int_0^{y_1} f(e y, y) dx = [F(x, y)]_0^{y_1} = F(x_1, y) - F(0, y)$$

und anschließend unter Verwendung von $x = e \cdot y$ partiell abgeleitet.

Damit ergibt sich:

$$\frac{(dI/dU)}{(I/U)} = \frac{\overbrace{\rho_S(E_1)}^{\text{LDOS}} + \overbrace{\int_{E_F=0}^{E_1=eU} \rho_S(E) \cdot \frac{d}{d(eU)} [T(E, U)] T(E_1, U)}^{\text{divergierender Hintergrund}} dE}{\underbrace{\frac{1}{eU} \int_{E_F}^{E_1} \rho_S(E) \cdot \frac{T(E, U)}{T(E_1, U)} dE}_{\text{Normalisierung}}} \quad (2.23)$$

Offensichtlich unterscheiden sich die Terme von T in Zähler und Nenner. Allerdings gilt $T(E, U) = \exp(-2\kappa D)$, so daß die im Zähler erscheinende Ableitung $dT/d(eU)$ unter Vernachlässigung der inneren Ableitung von T identisch mit T ist. Die Autoren argumentieren, daß „grob gesprochen“ die Divergenz aufgehoben sei, da $T(E, U)$ und $T(E_1, U)$ sowohl im Zähler als auch im Nenner als Verhältnisse erschienen. Der erste Summand des Zählers repräsentiert die lokale Zustandsdichte (LDOS) der Probe, der zweite Summand den exponentiell mit der Spannung wachsenden Hintergrund. Beide würden durch den Nenner normalisiert. Stroschio et al. konnten an Halbleitern wie Si und dem Metall Ni zeigen, daß diese Normalisierungsmethode die LDOS-Information der Spektren hervorhebt und keine Spitzen-induzierten Effekte entstehen [25]. Dieses Ergebnis steht jedoch in gewissem Widerspruch zu Messungen mittels Feld-Emissions Elektronen-Spektroskopie an Atomen von Wolfram-Spitzen [26]. Es ergab sich eine stark strukturierte LDOS, ganz im Gegensatz zu der Anfang dieses Kapitels auf Seite 10 zitierten Annahme. Auch theoretische Ergebnisse der Tunnelspektroskopie eines Ca-Atoms mit einem Na-Atom als Spitze ergeben einen starken Einfluß der LDOS der Spitze auf die normalisierte differentielle Leitfähigkeit bei negativen Probenspannungen (besetzte Zustände der Probe) [27].

Desweiteren folgt aus Glg. 2.21, daß in der Praxis zweimal eine Division durch null droht; sowohl die Spannung U als auch der Tunnelstrom I verschwinden einmal während der Spannungsrampe. Dadurch verschlechtert sich das Signal-Rausch-Verhältnis eklatant. Aus diesem Grunde wenden selbst einige der Autoren die in Glg. 2.23 beschriebene Normalisierung der differentielle Leitfähigkeit nicht mehr an [28].

Eine andere Vorgehensweise zur Normalisierung von Tunnelspektren wird von V. A. Ukraintsev angeregt [29]. Es wird durch Symmetrisierung der Tunnelwahrscheinlichkeit T bezüglich Spitze und Probe gezeigt, daß die Zustandsdichte der Spitze, welche meist vernachlässigt wird, bei negativer Probenspannung U die differentielle Leitfähigkeit dI/dU dominiert. Nach Aussage des Autors ist die LDOS der Probe besser in den Spektren zu erkennen, wenn die differentielle Leitfähigkeit durch Anpassung an die symmetrisierte Tunnelwahrscheinlichkeit normalisiert wird.

Es läßt sich zusammenfassen, daß eine exakte theoretische Behandlung der Tunnelspektroskopie wegen der Vielzahl der eingehenden Parameter aussichtslos erscheint (siehe Glg. 2.19). Geeignete Methoden der Normalisierung von Spektren und des Vergleiches mit gemessenen oder errechneten Bandstrukturen sind jeweils an das individuelle Problem anzupassen.

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau

Einleitung

Im Rahmen meiner Arbeit untersuchte ich strukturelle und elektronische Eigenschaften dünner Eisenfilme auf Wolframoberflächen. Dabei müssen — wie bei allen naturwissenschaftlichen Experimenten — wohldefinierte Versuchsbedingungen herrschen, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Insbesondere für Experimente an reaktiven Oberflächen hat diese Forderung einen enormen Aufwand zur Folge.

Bei gewöhnlichen Umgebungsbedingungen ist eine frisch präparierte Oberfläche bereits nach kurzer Zeit kontaminiert. Eine einfache Analyse der Gasdynamik bei 300 K zeigt, daß selbst bei einem Druck $p = 1 \times 10^{-6}$ torr nur eine Sekunde verbleibt, bis eine atomare Monolage der Atmosphäregase die Oberfläche bedeckt¹. Die Experimente mit dem Rastertunnelmikroskop benötigen allerdings einige Stunden, während der die zu untersuchende Probe nur unwesentlich kontaminiert werden darf. Aus dem Gesagten wird klar, daß der Restgasdruck bei ca. $p = 1 \times 10^{-10}$ torr liegen muß, um eine wenig kontaminierte Oberfläche untersuchen zu können. Im folgenden sollen nun die Geräte und Techniken vorgestellt werden, mit denen ich arbeitete.

3.1 Vakuumtechnik

Alle Experimente wurden in einer von der institutseigenen Werkstatt aus Edelstahl gefertigten Vakuumkammer durchgeführt, die ein Volumen von etwa 70 l umschließt (Abb. 3.1). Sie wurde grob mit einer Turbomolekularpumpe von 360 l/s Saugvermögen abgepumpt, der wiederum eine zweistufige Drehschieberpumpe vorgeschaltet war. Um das Wasser aus der Kammer zu entfernen, wurde das Ultrahochvakuum(UHV)-System mit Heizbändern bei ca. 150 °C ausgeheizt. Eine höhere Ausheiztemperatur verbot sich, um der Curie-Temperatur der im RTM verwendeten Piezokeramiken nicht zu nahe zu kommen. Während des Ausheizens wurden alle Heizfäden im UHV-System 2–3 mal ausgegast. Noch während die UHV-

¹Hierzu denke man sich ein Flächenelement dA , welches zum Zeitpunkt $t = 0$ unbedeckt sei. Berechnet wird nun die Anzahl der Teilchen, die beim Druck p und der Temperatur $T = 300$ K dieses Flächenelement passieren. Für eine Oberfläche ist das Resultat durch zwei zu teilen, da dem Gas nur ein Halbraum zur Verfügung steht. Der angenommene Teilchendurchmesser sei 3–5 Å. Die Teilchenzahl je Volumen ist proportional zum Druck. Damit verhält sich die für Messungen zur Verfügung stehende Zeit reziprok zum Druck des Restgases.

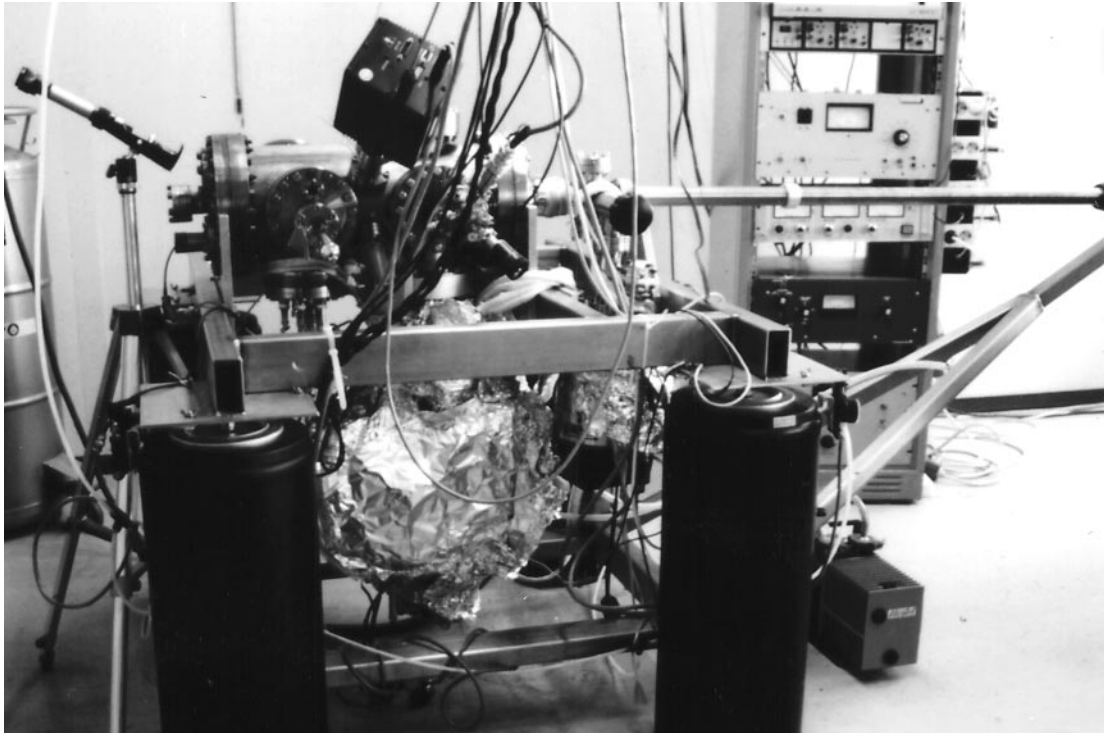


Abbildung 3.1: Photo der UHV-Kammer, in der die Experimente durchgeführt wurden.

Kammer heiß war, wurde die Ionengetterpumpe mit einer Pumpleistung von 220 l/s eingeschaltet und das Ganzmetalleckventil zwischen Turbomolekularpumpe und Kammer geschlossen. In den ersten 12 Stunden nach Abschalten der Heizbänder wurde durch eine in das Netzgerät integrierte Zeitschaltuhr stündlich der Titanverdampfer für 2 Minuten eingeschaltet. Anschließend war $p < 1 \times 10^{-10}$ torr. Mittels eines Quadrupolmassenspektrometers (QMS) konnten die Partialdrücke des Restgases analysiert werden. Wasserstoff stellte den Hauptbestandteil des Restgases (ca. 80%). Daneben fanden sich folgende Gase (in der Reihenfolge des Partialdruckes): 12% Kohlenmonoxid (CO), 3% Stickstoff (N₂), 1% Kohlendioxid (CO₂), 1% Methan (CH₄) und weniger als 1% Wasser (H₂O). Von der UHV-Kammer ließ sich eine Schleuse durch ein Schieberventil abtrennen. Diese bestand im wesentlichen aus einem Kreuzstück und einem Drehschiebemanipulator. Sie wurde mit der bereits o.a. Turbomolekularpumpe gepumpt.

3.2 Substratwahl und -präparation

Im Rahmen dieser Arbeit untersuchte ich Wolframoberflächen und dünne Eisenfilme auf Wolframoberflächen. Diese Experimente stellen vorbereitende Studien auf dem Weg zur spinpolarisierten Rastertunnelspektroskopie dar, die das langfristige Ziel der Arbeit ist. Die spinpolarisierte Rastertunnelspektroskopie (SPSTS) verspricht das zu leisten, was andere Techniken wie die Rastermagnetkraftmikroskopie (MFM) und die Elektronenmikroskopie mit Spinanalyse (SEMPA) nicht vermögen: Mikroskopie mit magnetischem Kontrast bis

hinunter zur atomaren Skala.

Von ganz entscheidender Bedeutung bei der Entwicklung dieser Technik wird die Wahl der richtigen Probe sein. Die zu erwartenden Kontraste sind nicht sehr stark, so daß eine relativ flache, ferromagnetische Probe mit wenigen atomaren Stufen nötig ist. Dabei ist auf eine einfache Präparation einerseits und das Vorhandensein von Voruntersuchungen in der Literatur andererseits zu achten.

Die Wahl fiel auf dünne Eisenfilme auf einem W(110)-Substrat. Wolfram ist ein hochschmelzendes Metall. Im Gegensatz z.B. zu Edelmetallsubstraten zeigt es keine Legierung oder Durchmischung mit Eisen. Ein einmal aufgedampfter Eisenfilm kann durch ein wenige Sekunden dauerndes Hochheizen des Wolfram-Substrates rückstandslos entfernt werden. Damit entfällt es, periodisch frische Substrate in das UHV-System einzuschleusen. Eisenfilme von mehreren hundert atomaren Lagen haben identische Eigenschaften mit Oberflächen von Eisen-Volumeneinkristallen, sind aber deutlich einfacher zu präparieren.

Zudem sind Untersuchungen sowohl des Magnetismus als auch des Wachstums von Fe auf W(110) in der Literatur zahlreich zu finden. Es muß nicht bei „null“ begonnen werden. Vielmehr ist ein interessantes Wechselspiel struktureller und magnetischer Eigenschaften dünner Eisenfilme auf W(110) bekannt [30, 31].

Wie noch später in Kapitel 4 ausführlich behandelt, wird ein Wolfram-Einkristall zunächst in einer Sauerstoffatmosphäre von 2×10^{-8} – 1×10^{-6} torr bei einer Temperatur von 1200–2000 K geheizt [32]–[47]. Hierbei wird zwar der Kohlenstoff aus dem Kristall entfernt, es bleibt jedoch Wolframoxid auf der Oberfläche zurück, das bei einem kurzen Heizen auf mindestens 2400 K desorbiert.

Ich verwendete einen W(110)-Einkristall der Größe $6 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm}$. Er wurde mittels dünner Wolframdrähte (0.1 mm Durchmesser) auf ein Blech von $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ desselben Materials gespannt. Bei den o.a. Temperaturen wird nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz

$$\Delta E = \sigma \cdot F \cdot \Delta T^4 \quad (3.1)$$

die Energieabgabe an die Umgebung durch die Wärmestrahlung dominiert. Hierbei stellt σ die Stefan-Boltzmann-Konstante dar ($\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2} \text{ T}^{-4}$), F die Oberfläche des zu heizenden Körpers und ΔT die Temperaturdifferenz zwischen ihm und der Umgebung. Setzt man hier die entsprechenden Zahlenwerte ein und multipliziert mit dem Grauwert von Wolfram bei 2400 K, so ergibt sich eine Leistung von ca. 500 W, die in das System gesteckt werden muß. Um diese Leistung in den Wolfram-Kristall zu bringen, wurde er von der Rückseite her mit Elektronen bombardiert. Zweierlei wird dazu benötigt:

Elektronenquelle ist eine Halogenlampe von 50 W, deren Glaskörper mit einer Diamantsäge abgetrennt wurde. Wie alle heißen Oberflächen emittiert auch der Glühfaden der Halogenlampe Elektronen (bei Betriebstemperatur ca. 0.3–0.4 A).

Beschleunigungsspannung Die von der Elektronenquelle zur Verfügung gestellten Elektronen müssen durch ein elektrisches Feld abgelenkt und in diesem beschleunigt werden. Beim Aufprall auf die Probenrückseite ($U_{Probe} = 1500 \text{ V}$) wird die im elektrischen Feld aufgenommene kinetische Energie zum größten Teil in thermische Energie umgewandelt.

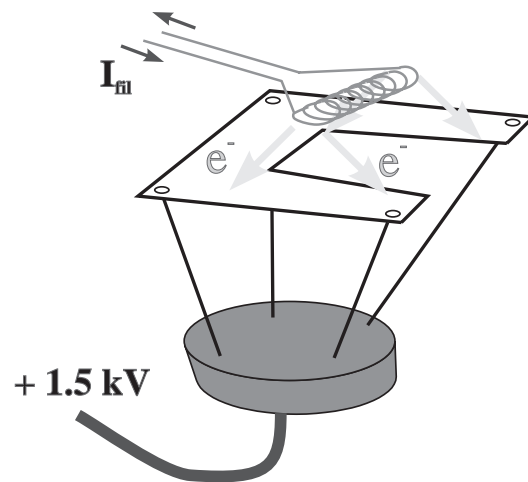


Abbildung 3.2: Prinzipieller Aufbau einer Elektronenstoßheizung. Der geheizte Glühfaden emittiert Elektronen. Diese werden auf die auf positiver Hochspannung liegende Probenrückseite (Probe nicht eingezeichnet) beschleunigt. Die im elektrischen Feld aufgenommene kinetische Energie der Elektronen wird beim Aufprall in Wärme umgewandelt.

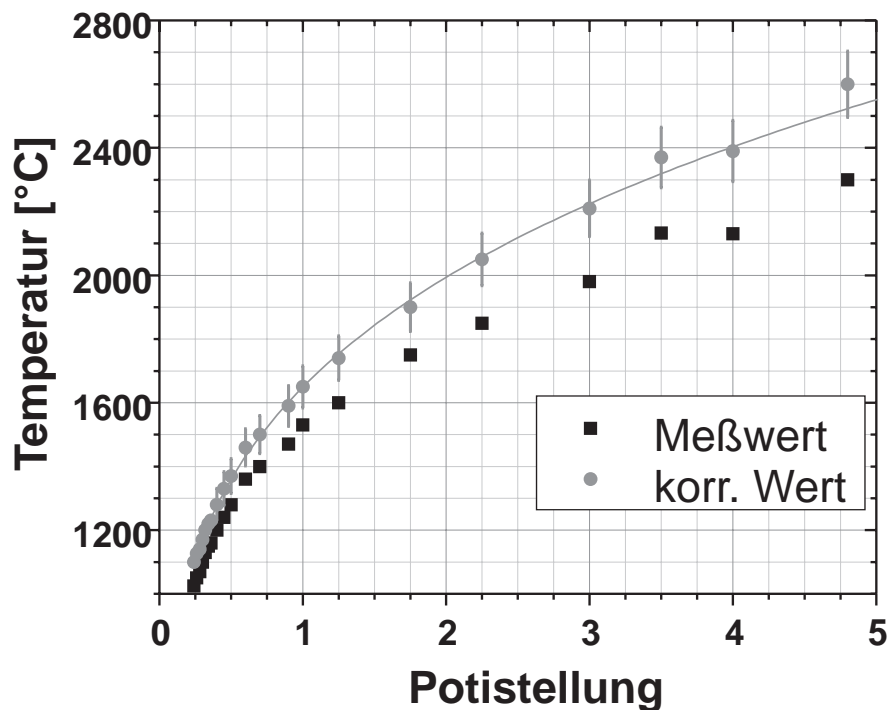


Abbildung 3.3: Auftragung der mittels eines optischen Pyrometers bestimmten Proben­temperatur gegen die Potistellung, welche proportional zur Heizleistung ist. Meßwerte entsprechen der Temperatur eines schwarzen Körpers und wurden mit einem entsprechenden Grauwert korrigiert. Im dargestellten Temperaturbereich gilt das Stefan–Boltzmann–Gesetz (Kurve: $P \propto T^4$).

Abbildung 3.2 zeigt den prinzipiellen Aufbau der Elektronenstoßheizung. Die Probe wird auf einen U-förmigen Tisch aus Molybdän gelegt. Der Tisch ist mit vier Wolframdrähten (0.25 mm Durchmesser) auf einer Keramik aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) befestigt. Durch den geringen Querschnitt der Drähte und die geringe thermische Leitfähigkeit der Keramik soll Wärmeleitung unterbunden werden. Die polierte Oberfläche des W(110)-Einkristalles zeigt nach unten. Direkt über der Probe befindet sich der Glühfaden der Halogenlampe. Mit dem gezeigten Aufbau war es möglich, den Druck in der UHV-Kammer beim abschließenden Hochheizen nicht über $p = 8 \times 10^{-10}$ torr steigen zu lassen.

An einem von der institutseigenen Elektronikwerkstatt entwickelten Netzgerät wird ein Soll-Probenstrom eingestellt. Über einen Regelkreis wird der Strom durch den Glühfaden der Halogenlampe erhöht oder erniedrigt, je nachdem, ob der tatsächliche Probenstrom zu klein oder zu hoch war. Abbildung 3.3 zeigt die mit einem optischen Pyrometer bestimmte Proben temperatur aufgetragen gegen die Potistellung, welche proportional zur Leistung ist. Die durchgezogene Linie ist eine T^4 -Anpassung an die Meßdaten. Der kleine Fehler zwischen Meßwerten und Anpassung zeigt, daß Wärmestrahlung und nicht Wärmeleitung der dominierende Pfad für die Energieabfuhr ist.

3.3 Der Elektronenstrahlverdampfer

Im vorhergehenden Abschnitt habe ich erläutert, warum wir das System Fe/W(110) für die Studien wählten und wie die Substratheizung realisiert wurde. In diesem Abschnitt soll nun der Elektronenstrahlverdampfer erklärt werden. Da es sich hierbei um ein kommerzielles Produkt handelt, werde ich den Umfang dieses Abschnittes auf das zum Verständnis unerläßliche beschränken.

Dem Konzept des Elektronenstrahlverdampfers liegen folgende Überlegungen zugrunde:

- Das zwecks Verdampfens erhitzte Volumen sollte minimal sein.
- Wenn Glühfäden unvermeidbar sind, sollten diese keine Sichtverbindung zur Probe haben.

Um dies zu realisieren wird das zu verdampfende Material als Draht von ca. 1–2 mm Durchmesser mit einem Ende vor die Apertur gebracht (siehe Abb. 3.4). Auf der der Probe abgewandten Seite der Aperturöffnung — ohne Sichtverbindung zur Probe — befindet sich ein Wolfram-Glühfaden. Wird dieser geheizt, so emittiert er Elektronen, die durch ein Potentialgefälle auf den Draht beschleunigt werden ($U_B = +800\text{--}1000$ V). Da die Feldlinien des elektrischen Feldes auf der Spitze des Drahtes konzentriert sind, wird er dort besonders stark geheizt. Die Leistungsabfuhr durch den dünnen Draht ist zudem klein, so daß das geheizte Volumen sich auf das letzte Ende des Drahtes beschränkt — wie oben gefordert. Mit Ausnahme der Aperturöffnung wird das verdampfte Material in allen anderen Raumrichtungen vom Gehäuse abgefangen. Um eine unerwünschte Erwärmung des Gehäuses zu vermeiden, kann es mit Wasser gekühlt werden.

Durch die Heizung des Drahtes mittels Elektronenbeschusses ergibt sich zudem eine elegante und genaue Methode zur Messung der Aufdampftrate: da auch das gerade verdampfte Material dem Elektronenbeschuß ausgesetzt ist, wird ein kleiner Teil ionisiert. Diese im Verdampferstrahl befindlichen Ionen können durch eine geeignet vorgespannte Elektrode eingefangen und ihre Zahl als Strom gemessen werden. Die Aufdampftrate verhält sich bei typischen

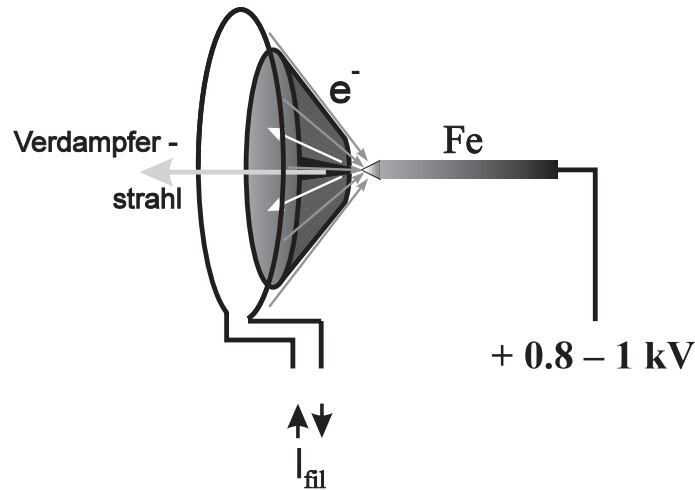


Abbildung 3.4: Prinzipskizze des Elektronenstrahlverdampfers: Ein kreisförmiger Glühfaden emittiert Elektronen, die durch eine Hochspannung auf das zu verdampfende Material — einen Eisendraht mit 2 mm Durchmesser — beschleunigt werden ($U_{Draht} = +800-1000$ V). Beim Aufprall der Elektronen auf die Oberfläche wird die kinetische Energie in Wärme umgewandelt. Dabei führt die Geometrie der Anordnung zu einer Konzentration des Elektronenbeschusses auf die Spitze. Somit wird lediglich eine geringe Materialmenge erhitzt. Der Glühfaden hat keine „Sichtverbindung“ zur Probe.

Betriebsparametern proportional zum Ionenstrom. Natürlich ist der exakte numerische Wert des Ionenstromes von sehr vielen Parametern abhängig, so daß zunächst einmal die Flußkontrolle des Elektronenstrahlverdampfers kalibriert werden muß. Bei meinen Experimenten ergab eine Beschleunigungsspannung $U_B = 800$ V bei einem Glühfadenstrom $I_{fil} = 2.1$ A einen Emissionsstrom $I_{emi} = 11$ mA und einen Ionenstrom $I_{ion} = 5$ nA. Dieser Ionenstrom entsprach einer Aufdampftrate von etwa 0.5 pseudomorphen Monolagen Fe auf W(110).

3.4 Konventionelle Oberflächenanalytik

Neben dem Rastertunnelmikroskop, welches erst im nächsten Abschnitt beschrieben werden soll, befand sich eine kombinierte 4-Gitter-LEED/Auger-Optik in der UHV-Kammer. Damit war es möglich, die Qualität der Probenoberfläche schneller als mit dem RTM zu überprüfen. In den folgenden beiden Unterabschnitten möchte ich sowohl die Prinzipien als auch technische Realisierung der Beugung niederenergetischer Elektronen und des Auger-Effektes erläutern.

3.4.1 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

Mit LEED (Low Energy Electron Diffraction) wird die Beugung langsamer Elektronen an geordneten Oberflächen bezeichnet. Die Energie der gebeugten Elektronen liegt im Bereich von ca. 10–1000 eV.

Grundlegende theoretische Zusammenhänge

Geometrische Theorie Grundlage der Interferenz von Elektronen an Kristalloberflächen ist der quantenmechanische Welle-Teilchen-Dualismus und die ein Elektron beschreibende de Broglie-Wellenlänge

$$\lambda = \frac{2\pi}{|\vec{k}|} = \frac{2\pi\hbar}{|\vec{p}|}, \quad (3.2)$$

womit ihr reziproker Wert, die Wellenzahl k , bei Elektronen mit o.g. kinetischer Energie in der Größenordnung der Gitterkonstanten liegt. An in einer Dimension periodischen Punktpotentialen gestreute Wellen interferieren konstruktiv, wenn der Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ beträgt. Hat der einfallende Strahl zur Oberflächennormalen den Winkel φ_0 , so tritt konstruktive Interferenz unter den Winkeln φ auf, mit

$$a \cdot (\sin \varphi - \sin \varphi_0) = n \cdot \lambda \quad \text{mit } n \in \mathbb{N}. \quad (3.3)$$

Bei einem zweidimensionalen Gitter ergibt sich mit $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ die Laue-Bedingung für konstruktive Interferenz

$$\frac{1}{2} \vec{a}_1 \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) = h_1 \pi \quad (3.4)$$

$$\frac{1}{2} \vec{a}_2 \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) = h_2 \pi. \quad (3.5)$$

Die geometrische LEED-Theorie liefert als Ergebnis lediglich die Richtungen, in denen konstruktive Interferenz und somit Intensitätsmaxima (Spots) zu erwarten sind. Über die relative oder absolute Intensität der einzelnen Spots ist keine Aussage möglich. Allerdings erlaubt die Intensitätsverteilung Rückschlüsse auf die Qualität der Probe, weshalb ich im folgenden kurz die kinematische LEED-Theorie erörtern möchte.

Kinematische LEED-Theorie Mit der kinematischen LEED-Theorie wird versucht, nicht nur die Orte der Maxima zu errechnen, sondern auch die Intensitätsverteilung des Beugungsmusters.

Der einfallende Elektronenstrahl werde durch eine ebene Welle

$$\Psi^0 = \Psi_0 \cdot \exp(i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}) \quad (3.6)$$

dargestellt. Die Amplitude bei Streuung an einem als punktförmig angenommenen Atom, dessen Position durch den Ortsvektor \vec{R}_j beschrieben werde (siehe Abb. 3.5), ist dann in großer Entfernung vom Streukörper gegeben als

$$\Psi = \left(\Psi_0 \cdot \frac{\exp(i\vec{k} \cdot \vec{R})}{|\vec{R}|} \right) \cdot f_j(\vec{k}_0, \vec{k}) \cdot \exp(i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{R}_j). \quad (3.7)$$

Der erste Term von Glg. 3.7 beschreibt eine Kugelwelle. f_j ist der atomare Streu-Faktor der mit \vec{k} und \vec{k}_0 jeweils von Wellenlänge und Richtung der einfallenden und gestreuten Welle abhängt. Der letzte Term gibt den Phasenunterschied zwischen der an R_j und der am

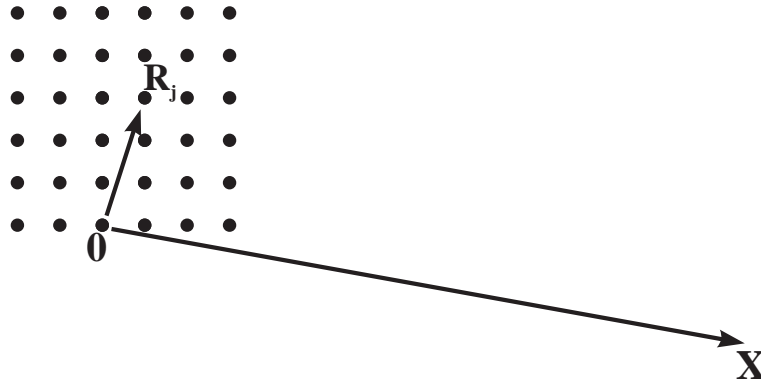


Abbildung 3.5: Streuung an den Punkten eines zwei-dimensionalen Gitters. X sei der Beobachtungspunkt.

Koordinatenursprung gestreuten Welle an. Wird die ebene Welle an einem Ensemble von Teilchen gestreut, so ist die Ψ proportional zur Überlagerung j atomarer Streuamplituden

$$\Psi \propto \sum_j f_j(\vec{k}_0, \vec{k}) \cdot \exp\left(i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{R}_j\right) . \quad (3.8)$$

Ist das Ensemble von Teilchen zudem ein zweidimensional periodisches Gitter von $M_1 \cdot M_2$ Streuzentren, so wird die Summe der f_j ersetzt durch den sog. Strukturfaktor F . Zusammen mit dem Gitterfaktor G

$$G \stackrel{\text{def}}{=} \sum_j \exp\left(i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{R}_j\right) = \sum_{n_1=1}^{M_1} \exp\left(in_1 \vec{a}_1 \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0)\right) \cdot \sum_{n_2=1}^{M_2} \exp\left(in_2 \vec{a}_2 \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0)\right) , \quad (3.9)$$

der durch die Basisvektoren \vec{a}_1, \vec{a}_2 und den Winkel zwischen einfallendem und gestreutem Strahl bestimmt ist, folgt für die Intensität:

$$I = \Phi^2 \propto |F|^2 \cdot |G|^2 . \quad (3.10)$$

Die sog. Interferenzfunktion $J \stackrel{\text{def}}{=} |G|^2$ wird durch Summation abgeschätzt [48]

$$J = \frac{\sin^2\left[1/2 \cdot M_1 \vec{a}_1 \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0)\right]}{\sin^2\left[1/2 \cdot \vec{a}_1 \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0)\right]} \cdot \frac{\sin^2\left[1/2 \cdot M_2 \vec{a}_2 \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0)\right]}{\sin^2\left[1/2 \cdot \vec{a}_2 \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0)\right]} . \quad (3.11)$$

Aus dieser Gleichung läßt sich erneut die Laue-Bedingung aus Glg. 3.5 ableiten, welche die Richtungen konstruktiver Interferenz angibt. Die Halbwertsbreite der Spots wird bei zunehmendem M_1, M_2 kleiner. M_1, M_2 sind einerseits durch die Größe der Bereiche ungestörter Periodizität (Domänen) bestimmt, andererseits durch jenen Bereich, in dem der Elektronenstrahl als kohärent anzusehen ist. Theoretisch könnte dies im gesamten Strahldurchmesser der Fall sein. Praktisch ergibt sich aber räumliche Inkohärenz durch Strahlaufweitung β_s und zeitliche Inkohärenz durch thermische Energiespreizung ΔU , so daß der Durchmesser L der kohärenten Zone gegeben ist als [49]:

$$L \approx \frac{\lambda}{2\beta_s \cdot \left(1 + \frac{\Delta U}{U}\right)} . \quad (3.12)$$

Einsetzen realistischer Werte ergibt eine kohärente Zone von etwa 100 Å Durchmesser.

Die kinematische LEED-Theorie liefert nur sehr bedingt brauchbare Ergebnisse über die Intensitätsverteilung im LEED-Pattern [50]. Eine vollständige Übereinstimmung dieser Theorie mit dem experimentellen Ergebnis wird z.B. an einer idealen Xenon-Oberfläche erzielt [51]; Abweichungen sind vor allem bei leichten Streuzentren beträchtlich.

Fazit Mit der Beugung langsamer Elektronen an Festkörperoberflächen lassen sich Informationen über die Struktur einer Oberfläche gewinnen. Je regelmäßiger die Struktur der Oberfläche ausgebildet ist, desto schärfere und intensivere LEED-Spots bilden das Beugungsmuster. Der Durchmesser der kohärenten Zone liegt bei ca. 100 Å, so daß Adsorbate, welche auf dem Substrat Überstrukturen innerhalb dieser Größenordnung ausbilden, zusätzliche LEED-Spots ergeben sollten.

Chemisorption auf W(110)

Stickstoff auf W(110) und Fe/W(110) Die Wolfram(110)-Oberfläche ist wegen ihrer dichten Packung die am wenigsten reaktive Wolframoberfläche. Der Haftkoeffizient ξ für Stickstoff ist klein. Es sind zwei Bindungszustände bekannt: β und γ . Der γ -Zustand kann hier unberücksichtigt bleiben, da er schwach gebunden ist und bereits bei 150–190 K desorbiert. Bei Raumtemperatur beträgt der Haftkoeffizient der reinen Oberfläche $\xi \approx 0.05$ und nimmt bei steigender Bedeckung schnell ab. Die Sättigungsbedeckung liegt bei $\theta = 0.25$ ML. Die Desorptionstemperatur liegt für niedrige Bedeckungen bei 1450 ± 50 K. Sie sinkt mit steigender Bedeckung [52].

Bereits für $\theta < 0.1$ ML zeigt $N_2/W(110)$ im LEED-Beugungsbild eine (2×2) -Überstruktur [53]. Dieses Beugungsbild wurde an einer frisch präparierten W(110)-Oberfläche von mir nie beobachtet. Jedoch zeigten Oberflächen, die mit unzureichend ausgegastem Fe bedampft wurden ($\theta_{Fe} \approx 0.05$ ML) eine (2×2) -Überstruktur im LEED. Während des Aufdampfens stieg das N_2 -Signal im Quadrupolmassenspektrometer (28 und 14 amu) stark an. Das STM-Bild der selben Probe zeigte jedoch auf dem unbedeckten Substrat zwei Typen von (2×1) -rekonstruierten Domänen unterschiedlicher Orientierung. Ich vermute deshalb, daß die beobachtete (2×2) -Überstruktur im LEED-Beugungsbild durch die Überlagerung zweier (2×1) -Rotationsdomänen entsteht.

Im Gegensatz zur Fe(110)-Oberfläche eines Einkristalles wird Stickstoff auf dünnen, pseudomorph auf W(110) gewachsenen Fe-Filmen auch bei Raumtemperatur molekular adsorbiert. Im LEED-Beugungsbild zeigt sich eine (2×3) -Überstruktur [54].

Sauerstoff auf W(110) und Fe/W(110) Der Haftkoeffizient von Sauerstoff auf der reinen W(110)-Oberfläche ist deutlich höher als jener von Stickstoff ($\xi = 0.5$) [52]. Kürzlich konnte durch RTM-Experimente festgestellt werden, daß Sauerstoff am dreifach koordinierten Platz des W-Substrates adsorbiert wird [55]. Bis zu einer Bedeckung $\theta < 0.5$ ML O/W(110) zeigt das LEED-Beugungsbild eine (2×1) -Überstruktur, die bereits bei einer Bedeckung von wenigen hundertstel Monolagen erkennbar ist [56]. Sauerstoff desorbiert von der W(110)-Oberfläche als WO, WO₂, WO₃, WO₄ und O₂. Die Desorptionstemperatur der einzelnen Verbindungen ist von der Bedeckung abhängig. Reiner Sauerstoff hat mit einem Maximum bei 2400 K die höchste Desorptionstemperatur [57]. Jedoch ist das Maximum nicht

scharf. Um den gesamten Sauerstoff von der W(110)-Oberfläche zu entfernen, sollten 2600 K beim Hochheizen erreicht werden.

Dünne Fe-Filme auf W(110) sind strukturell noch wesentlich empfindlicher auf Sauerstoffadsorption. Bereits für $\theta = 0.01$ ML treten halbzahlige Beugungsreflexe auf [58]. Bei den von mir durchgeführten Experimenten wurden die ersten, noch schwachen halbzahligen Reflexe ca. 12 h nach der Präparation des Fe-Filmes sichtbar. An einer solchen Probe konnte R. Pascal kürzlich in atomar aufgelösten RTM-Bildern im zwei-dimensionalen Veretzungsnetzwerk der vierten atomaren Lage periodisch angeordnete Vertiefungen erkennen. Es ist bekannt, daß Sauerstoff Ladungsdichte am Fermi-Niveau vermindert und somit als Minimum in RTM-Daten erscheint.

Kohlenmonoxid auf W(110) und Fe/W(110) Auf W(110) adsorbiert Kohlenmonoxid bei Raumtemperatur unter partieller Dissoziation. Die Dissoziationsrate ist dabei stark abhängig vom Expositionsdruck [52]. Der dissoziierte Zustand wird mit β_1 bezeichnet. Das LEED-Beugungsbild zeigt eine (2×1) -Überstruktur. Kohlenmonoxid desorbiert von der W(110)-Oberfläche bei 900 K.

Fazit Im Beugungsbild niederenergetischer Elektronen erzeugen Kontaminationen der W(110)-Oberfläche und von Fe/W(110) durch im Restgas auftretende Gase bereits bei Bedeckungen von wenigen zehntel Monolagen Überstrukturen. Kohlenmonoxid desorbiert bei 900 K, Stickstoff bei 1450 K und Sauerstoff bei 2600 K.

3.4.2 Augerelektronenspektroskopie (AES)

Der Auger-Prozeß steht in Konkurrenz zum Röntgeneffekt. Wird ein Atom mit hochenergetischen Elektronen beschossen, so kann es durch das Herausschlagen eines Elektrons niedriger Hauptquantenzahl, z.B. aus der K-Schale, ionisiert werden. Um diesen angeregten Zustand zu relaxieren, fällt ein Elektron aus einer energetisch höherliegenden Schale in den leeren Platz der K-Schale. Dabei wird Energie frei. Es gibt mehrere Möglichkeiten für das Atom, die Energie an die Umgebung abzugeben:

- Es entsteht ein Röntgenquant der Differenzenergie ΔE . Da nun ein unbesetzter Platz in der L-Schale zurückbleibt kommt es meist zu einer Kaskade.
- Die Differenzenergie wird strahlungslos an ein Hüllenelektron übergeben. Dieses verläßt das Atom.

Letzterer Prozeß wird Auger-Effekt genannt. Die Wahrscheinlichkeit beider konkurrierender Prozesse ist abhängig von der Ordnungszahl des Atoms.

Die potentielle Energie der Elektronen der inneren Schalen ist bestimmt durch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Kernladung. Die Elemente sind über die Kernladungszahl definiert. Daraus folgt, daß die inneren Elektronen und damit auch Auger-Elektronen eine für die Elemente charakteristische potentielle Energie haben. Die Energieverteilung der von einer Probe zurückgestreuten Augerelektronen erlaubt somit Rückschlüsse auf ihre chemische Zusammensetzung.

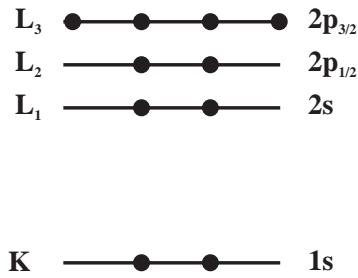


Abbildung 3.6: Darstellung zur Nomenklatur der Auger-Übergänge (näheres siehe Text).

Nomenklatur

Zur Erläuterung der Nomenklatur von Auger-Prozessen möchte ich der Einfachheit halber bei dem bereits eingeführten Beispiel eines aus der K-Schale herausgeschlagenen Elektrons bleiben. Die in der K-Schale entstandene „Lücke“ werde durch ein Elektron aus der L-Schale wieder gefüllt.

Während in der L-Schale des Atoms drei verschiedene, jeweils doppelt besetzte energetische Niveaus existieren, nämlich s , $p_{1/2}$ und $p_{3/2}$, befinden sich in der K-Schale nur zwei s -Elektronen. Abbildung 3.6 zeigt die Zuordnung der Bezeichnungen K, L_1 , L_2 , und L_3 zu den Niveaus $1s$, $2s$, $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$. Stammt das emittierte Elektron auch aus der L-Schale, so gibt es offensichtlich sechs verschiedene Übergänge: KL_1L_1 , KL_1L_2 , KL_1L_3 , KL_2L_2 , KL_2L_3 und KL_3L_3 . Da die Energieauflösung der meisten verwendeten Elektronen-Energie-Analysatoren nicht ausreichend ist, um die sechs verschiedenen Übergänge zu separieren, erscheinen sie im Spektrum in einem Maximum. Somit trägt der Übergang einfach die Bezeichnung KLL.

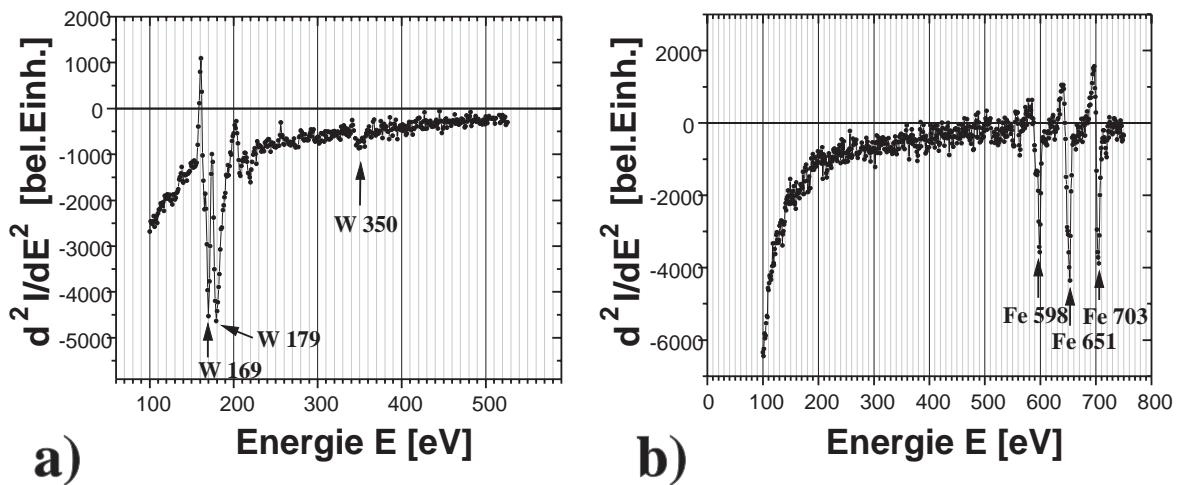


Abbildung 3.7: a) Auger-Spektren des reinen W(110)-Kristalles bzw. b) eines darauf aufgedampften Eisen-Filmes von 30 ML.

Apparatives

Mir stand als Elektronen-Energie-Analysator ein Vier-Gitter Gegenfeld-Analysator zur Verfügung. An eines der Gitter wird eine Spannung U_G gelegt, so daß von der Probenoberfläche gestreute Sekundärelektronen gegen ein Feld anlaufen müssen. Nur Elektronen, deren kinetische Energie $E_{kin} > e \cdot U_G$, können das Gitter passieren und auf dem Schirm als Strom gemessen werden. Mit größer werdendem Gegenfeld erreichen immer weniger Elektronen den Schirm. Zweifache Ableitung läßt die Energie der Auger-Übergänge sichtbar werden, welche durch das Minimum definiert sind. Abbildung 3.7 zeigt Auger-Spektren des reinen W(110)-Einkristalles bzw. eines darauf aufgedampften Eisenfilmes von ca. 30 ML.

3.5 Das Rastertunnelmikroskop

3.5.1 Apparative Ausstattung

Das während der Arbeit verwendete Rastertunnelmikroskop (RTM) ist das kommerzielle, UHV-kompatible Micro-STM der Firma OMICRON (siehe Abb. 3.8). Es ist auf der Basis eines Titan-Grundkörpers gebaut.

Probenaufnahme Vom Hersteller war es mit einem x-y-Verschiebetisch ausgestattet worden, auf den die Probe gelegt werden konnte. Um mögliche Quellen mechanischer Instabilität auszuschließen, wurde er entfernt. Stattdessen wurde eine Halterung aus der brennbaren Keramik Stenan[®] auf den Grundkörper geschraubt, auf dem die Probe durch zwei Cu/Be-Federn gehalten wurde.

Rasterpiezokeramik Auch der ursprünglich gelieferte Rasterpiezo mit einem Rasterbereich von ca. 20 μm wurde gegen solchen mit 3 μm ausgetauscht. Die Eichung des Rasterbereiches und der vertikalen Sensitivität des Rasterpiezos werde ich in einem späteren Abschnitt erläutern.

Der Trägheitsmotor Der Rasterpiezo war mit der eingebauten Tunnelspitze auf einem Gleitschlitten befestigt. Der Gleitschlitten konnte mittels eines Trägheitsmotors bewegt werden, dessen Funktionsweise in Abb. 3.9 skizziert ist. Zwischen dem Gleitschlitten und den Scherpiezokeramiken besteht keine starre Verbindung. Vielmehr sind auf den Scherpiezokeramiken Saphirkugeln aufgeklebt, auf die der Gleitschlitten mittels Permanentmagneten gedrückt wird [Abb. 3.9a)]. Werden die Scherpiezokeramiken nun durch einen schnellen Spannungswechsel plötzlich nach unten (oben) ausgelenkt, so kann der Gleitschlitten aufgrund seiner Massenträgheit der Bewegung nicht folgen [Abb. 3.9b)]. Anders bei langsamer Auslenkung der Scherpiezokeramiken nach oben (unten). Nun ist die Beschleunigung klein genug, damit der Gleitschlitten der Bewegung folgen kann [Abb. 3.9c)]. Je Schritt bewegt sich der Gleitschlitten um die Schrittweite Δ (ca. 30-100 nm). Die Schrittfrequenz beträgt bis zu 1000 Hz.

Verstärkung des Tunnelstromes Der detektierte Tunnelstrom wird zweistufig verstärkt. Im UHV, ca. 3 cm Kabelweg von der Tunnelspitze entfernt, befindet sich ein als Strom-Spannungs-Wandler geschalteter Operationsverstärker (OPA111BM von Burr-Brown). Sein

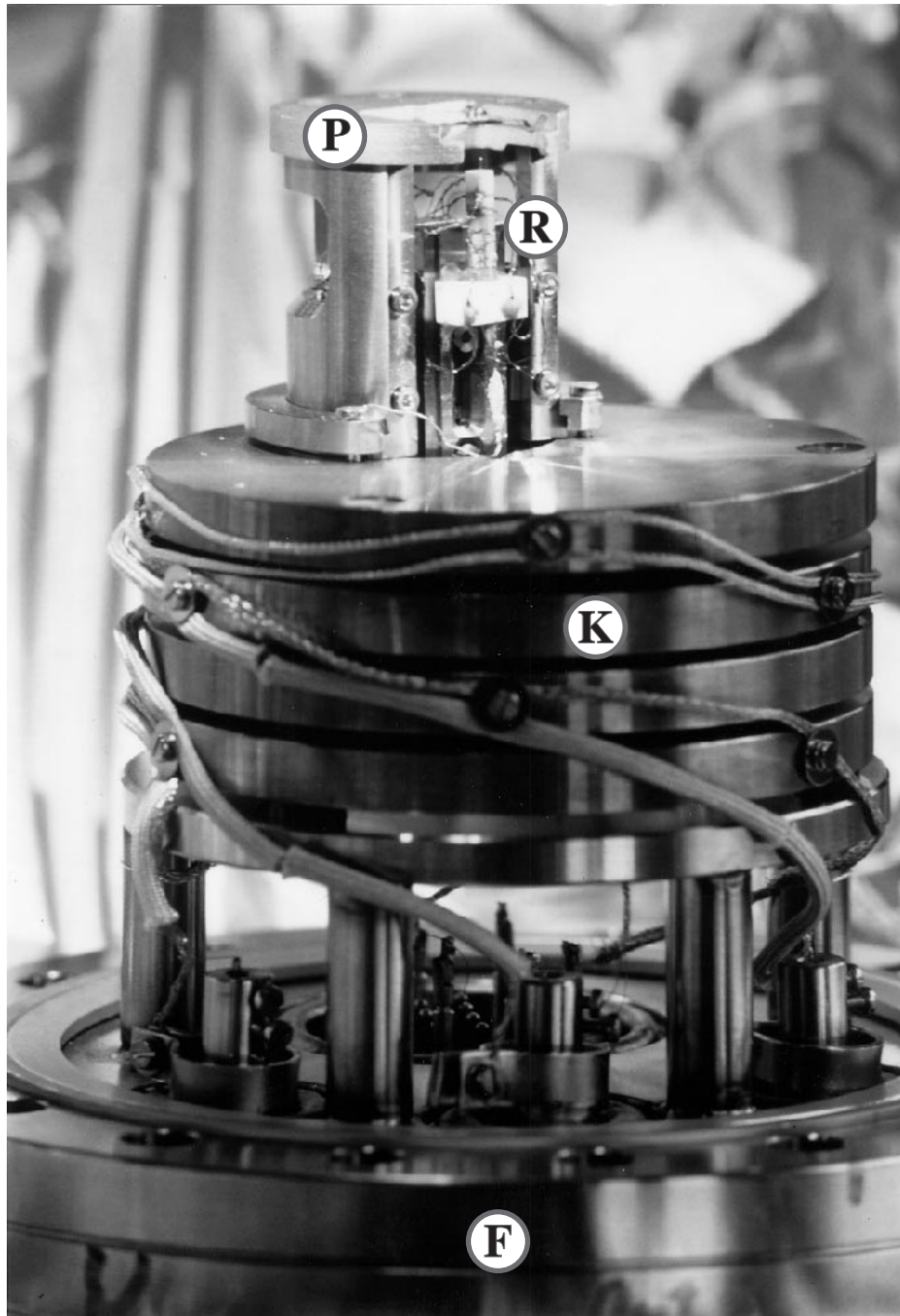


Abbildung 3.8: Das für die Messungen verwendete, auf einem DN100CF-Flansch (F) montierte Micro-STM der Firma OMICRON. Um die Stabilität zu erhöhen, wurde ein statischer Probenhalter (P) und ein Rasterpiezo (R) mit kleiner Sensitivität eingesetzt. Zwecks Dämpfung mechanischer Schwingungen steht das Mikroskop auf einem Kupferplattenstapel (K).

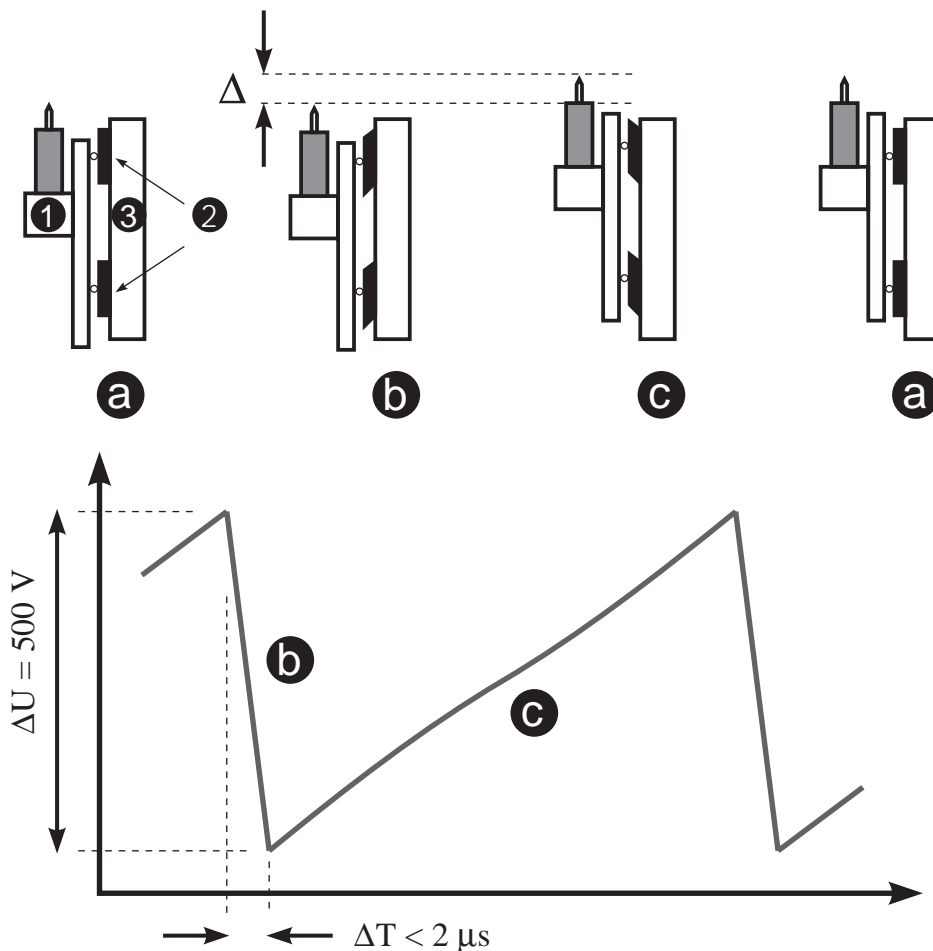


Abbildung 3.9: Prinzipielle Funktionsweise des verwendeten Trägheitsmotors: **a)** Der Rasterpiezo ist auf einem Gleitschlitten befestigt (1). Dieser wird durch Permanentmagnete auf Scherpiezos (2) gedrückt, die am Mikroskopgehäuse (3) befestigt sind. **b)** Werden die Scherpiezokeramiken durch einen schnellen Spannungswechsel $\Delta T \leq 2 \mu\text{s}$ ausgenulkt, so kann der Gleitschlitten wegen seiner Massenträgheit nicht folgen. **c)** Die Relaxation der angelegten Spannung geschieht wesentlich langsamer. Somit rutschen die Scherpiezokeramiken nicht unter dem Gleitschlitten hindurch. Er haftet auf ihnen und folgt der Bewegung. Während einer Periode legt der Trägheitsmotor die Distanz Δ zurück. Die Wiederholrate beträgt maximal 1000 Hz.

Verstärkungsfaktor beträgt durch den verwendeten Wandlerwiderstand $10^8 \pm 15 \%$. Ein zweiter Verstärker erhöht die Spannung außerhalb der UHV-Kammer nochmals um den Faktor 20, so daß die Gesamtverstärkung $2 \cdot 10^9$ beträgt.

Interne Schwingungsisolierung Um auf die UHV-Kammer treffende Schallschwingungen nicht zum Mikroskop gelangen zu lassen, wurde es auf einem vierstufigen Plattenstapel befestigt. Zwischen 8 mm starken Kupferplatten liegen jeweils drei Elemente aus einem UHV-tauglichen Weichkunststoff. Die Signalleitungen wurden seitlich am Plattenstapel vorbei zu einem DN100CF Vakuumflansch geführt, auf dem der gesamte Aufbau befestigt wurde. Um die Schwingungseinkopplung über die Signalleitungen zu minimieren, wurden sie an jeder

Kupferplatte befestigt (siehe Abb. 3.8).

Elektrische Abschirmung der Signalleitungen Besonders kritische Leitungen, wie jene für die Signale von Tunnelstrom, Probenspannung und die Hochspannung zur vertikalen Auslenkung des Rasterpiezos, waren koaxial. Sie wurden über separate Koaxial-UHV-Hochspannungsdurchführungen nach außen geführt. Für die übrigen Signale zur lateralen Bewegung der Tunnelspitze, die Grobannäherung und die Versorgungsspannung des o.g. Operationsverstärkers wurde eine gemeinsame 20-fach Durchführung verwendet. Auf der Atmosphärenseite leiteten 50 Ω -Koaxialkabel alle Signale zur analogen Elektronik. Auf der gesamten Übertragungsstrecke wurden Signale unterschiedlichen Vorzeichens — wie etwa x^+ und x^- — verdreht.

Spitzenpräparation Neben den selten benutzten gerissenen Pt/Ir-Spitzen verwendete ich geätzte Wolfram-Spitzen. Zur Herstellung wurde ein Wolframdraht von 0.25–0.5 mm Durchmesser an seinem einen Ende auf einer Länge von ca. 6 – 8 mm mit einem Kunststoffschlauch umgeben. Dieses Ende wurde in eine Lösung von 8 g NaOH/100 ml H₂O getaucht, bis die Lösung gerade ein möglichst kurzes Stück ungeschirmten Wolframdrahtes benetzte. Über eine in die Lösung getauchte Kohleelektrode und den Wolframdraht wurde eine Wechselspannung von 3.5–4.0 V angelegt. Der am ungeschützten Wolframdraht einsetzende galvanische Prozeß dünnte den Draht bis schließlich das untere, abgetrennte Ende hinabfiel. Dieses zeichnete sich durch einen kleinen Spitzendurchmesser und eine glatte, reflektierende Oberfläche aus. Die Abbildungsqualität derart präparierter Spitzen war meist befriedigend. Durch eine kurzzeitige Erhöhung der angelegten Probenspannung ($U = 5\text{--}30\text{ V}$; $T \approx 5\ \mu\text{s}$) ließ sich ein Materialtransfer von der Spitze auf die Probe hervorrufen. So konnte gegebenenfalls die Abbildungsqualität einer Spitze innerhalb der UHV-Kammer verbessert werden.

3.5.2 Betrieb

Die Annäherung zwischen Probe und Spitze Bei üblichen Tunnelparametern beträgt die Entfernung zwischen den beiden Elektroden ca. 5–15 Å. Es ist ein nicht triviales Problem, die Elektroden zerstörungsfrei einander bis auf diese Distanz anzunähern. Mit dem in 3.5.1 beschriebenen Motor kann die Sondenspitze mit einer Frequenz von 1000 Schritten je Sekunde vertikal zur Probenoberfläche bewegt werden. Damit wurde sie unter optischer Kontrolle bis auf eine Entfernung $< 20\ \mu\text{m}$ an die Probenoberfläche angenähert. Anschließend wurde ein in die Elektronik integrierter Annäherungsmechanismus in Betrieb gesetzt. Dieser fährt die Spitze bei aktivem Regelkreis aus. Wird ein Tunnelstrom detektiert, so wird der Mechanismus abgebrochen. Kann auch bei maximaler Ausdehnung der Piezokeramik kein Tunnelstrom detektiert werden, so wird die Spitze wieder zurückgezogen und mit dem Trägheitsmotor ein Schritt in Richtung Probe zurückgelegt. Dieses Verfahren wird mit einer Frequenz von 0.5 Hz wiederholt, bis ein Tunnelstrom fließt. Leider neigte das System im Moment der ersten Detektion eines Tunnelstromes zu Oszillationen. Besonders bei bedampften Spitzen führte dies häufig zu einem Materialtransfer von der Spitze zur Probe.

Eichung des Scanners

Die häufig verwendeten, durch Elektronenstrahlolithographie hergestellten Eichgitter mit einer lateralen Periode von ca. $1 \mu\text{m}$ waren für das verwendete Rastertunnelmikroskop nicht geeignet, da der maximale Rasterbereich wesentlich kleiner war. Deshalb mußte ich auf natürliche Proben zurückgreifen. Die laterale Eichung erfolgte an hexagonalem hoch-orientiertem pyrolytischem Graphit. Atomare Auflösung ist an dieser Probe auch bei ambienten Bedingungen zu erzielen. Die Periode ist wohlbekannt. Allerdings sind bei diesem Schichtmaterial die atomar flachen Terrassen außerordentlich groß. Es war kaum möglich, Stufen auf der Oberfläche zu finden. Deshalb geschah die vertikale Eichung an dünnen Goldfilmen auf Glimmer. Hier sind einatomare Stufen in ausreichender Anzahl vorhanden, die auch an Luft einfach aufgelöst werden können.

Topographische Messungen

Wie bereits in 2.1 erläutert, ist der zwischen Sondenspitze und Probe fließende quantenmechanische Tunnelstrom ein empfindliches Maß für den Abstand beider Elektroden. Eine Faustregel besagt, daß sich der Tunnelstrom bei einer Abstandsänderung von einem Å um eine Größenordnung ändert.

Die wohl am häufigsten verwendete Betriebsart des Rastertunnelmikroskopes ist der *Konstant-Strom-Modus*. Alle von mir später gezeigten Daten wurden in diesem Modus gemessen. Dabei wird ständig durch eine Elektronik der tatsächlich fließende Tunnelstrom mit einem zuvor eingestellten Sollwert verglichen. Wird der Sollwert unterschritten, so sorgt ein Regelkreis für die Annäherung der Sondenspitze an die Probenoberfläche — und umgekehrt. Der Abstand Probe-Spitze bleibt also zeitlich konstant². Wird nun die Sondenspitze über die Probenoberfläche gerastert, so ergibt eine Auftragung des Regelsignals ein Abbild der Oberflächentopographie.

Messung der lokalen Barrierenhöhe

Wie auf Seite 6 erläutert, ist die Abklingkonstante der Wellenfunktion der Probe $\kappa = \sqrt{(2m\phi)/\hbar}$ abhängig von der lokalen Barrierenhöhe $\phi = V_{\text{vac}} - E_F$, die als Differenz zwischen Vakuumpotential und Fermi-Niveau definiert ist. Es ist die Arbeit, die benötigt wird, um ein schwach gebundenes Elektron des Festkörpers von der Oberfläche zu entfernen, und wird auch *Austrittsarbeit* genannt³. Da die Lage des Fermi-Niveaus materialabhängig ist, eignet sich die Messung der lokalen Barrierenhöhe zur elementspezifischen Abbildung von Oberflächen.

Gemäß Gleichung 2.13 gilt für den Tunnelstrom:

$$I_{tun} \propto \exp(-2\kappa z).$$

Daraus folgt unmittelbar:

$$\frac{d \ln I_{tun}}{dz} \propto -2\sqrt{\phi}. \quad (3.13)$$

²In 2.2 habe ich bereits ausgeführt, daß die Sondenspitze nicht Kurven konstanten Abstandes von der Probe beschreibt, sondern vielmehr Kurven konstanter Ladungsdichte bei E_F .

³Die Näherung Barrierenhöhe \cong Austrittsarbeit ist nur gültig für große Abstände zwischen Spitze und Probe. Bei kleinen Abständen (5–10 Å) sind durch Bildladungen entstehende Kräfte zu berücksichtigen.

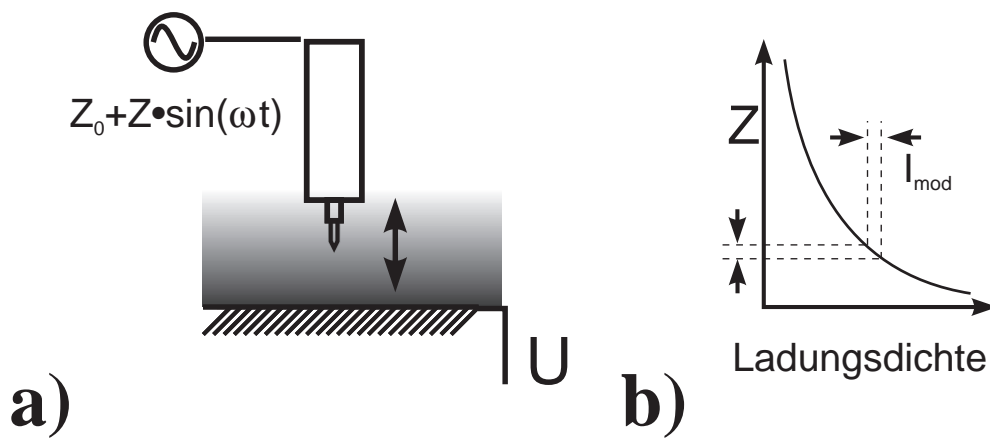


Abbildung 3.10: Schematische Funktionsweise der Messung der lokalen Barrierenhöhe: **a)** Mit einer zusätzlichen Modulationsspannung U_{mod} wird der Rasterpiezo vertikal zur Oberfläche mit der Kreisfrequenz ω moduliert. Die Sondenspitze bewegt sich in der in das Vakuum abklingenden Ladungsdichte. **b)** Je steiler die Ladungsdichte abnimmt, desto größer ist die resultierende Modulation des Tunnelstromes I_{mod} .

Um die lokale Barrierenhöhe zu bestimmen, kann nach Ausschalten des Regelkreises der fließende Tunnelstrom in Abhängigkeit vom Abstand z gemessen werden. Trägt man anschließend den Logarithmus des Stromes gegen den Abstand auf, so ist die Steigung der entstandenen Gerade proportional zur Quadratwurzel der Austrittsarbeit.

Einfacher ist es jedoch, sich zur Messung der lokalen Barrierenhöhe der Lock-in-Technik zu bedienen. Dazu wird die Sondenspitze vertikal zur Probenoberfläche mit einer Frequenz moduliert, die über der Abschneidefrequenz des Regelkreises liegt. Sie bewegt sich also in der in das Vakuum abklingenden Ladungsdichtewolke der Oberfläche auf und ab (siehe Abb. 3.10). Die Modulationsamplitude der Oszillation liegt typischerweise bei ca. 0.01–0.03 Å. Beim Maximum der Entfernung ist der fließende Tunnelstrom etwas kleiner als im Minimum; im zeitlichen Mittel fließt der als Sollwert eingestellte Tunnelstrom. Die Differenz ist umso größer, je größer die Abklingkonstante κ ist. Detektiert man mit einem Lock-In Verstärker die phasenrichtige Komponente, so erhält man bei gutem Signal-Rausch-Verhältnis ein Signal, welches ein Maß für die lokale Barrierenhöhe ist. Dieses Signal kann simultan mit der Topographie der Probenoberfläche aufgenommen werden. Während meiner Messungen habe ich auf eine Kalibrierung, die die quantitative Auswertung der Ergebnisse erlaubt, verzichtet. Ergebnisse mit Elementkontrast werden in Abb. 5.4 präsentiert werden.

Spektroskopie der lokalen Zustandsdichte

Mit dem Rastertunnelmikroskop ist es durch Variation der angelegten Spannung möglich, Informationen über die lokale Zustandsdichte der Probe in der Nähe des Fermi-Niveaus (LDOS) zu erhalten. Der theoretische Hintergrund zur Rastertunnelspektroskopie (RTS) wurde bereits in 2.3 erläutert. Hierzu gab es in der Vergangenheit verschiedene experimentelle Ansätze:

- Ein und dieselbe Stelle der Probe wird mehrfach bei konstantem Strom, aber un-

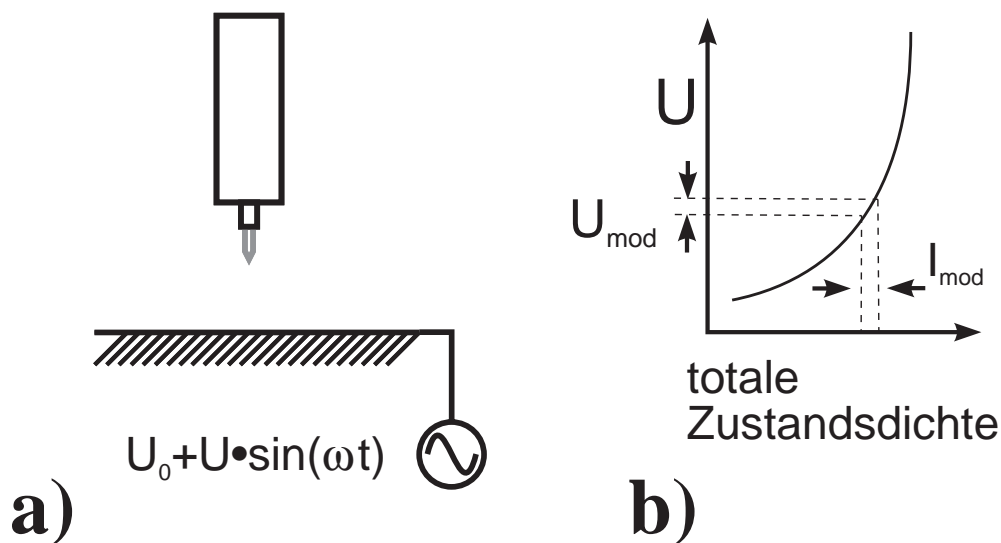


Abbildung 3.11: Schematische Funktionsweise der Tunnelspektroskopie der lokalen elektronischen Zustandsdichte: **a)** Auf den dc-Anteil der Probenspannung wird eine hochfrequente Modulation U_{mod} kleiner Amplitude addiert. **b)** Damit wird der Energiebereich, aus dem Elektronen tunneln um den Betrag $e \cdot U_{mod}$ verändert. Die resultierende Modulation des Tunnelstromes ist ein Maß für die lokale Zustandsdichte.

terschiedlicher Spannung abgerastert. Lokale Variation der Zustandsdichte führt zu Kontraständerungen. Nachteile:

- Da die Bilder nacheinander aufgenommen werden, kann sich durch thermische Drift der vermessene Bereich verschieben.
- Mit der Spannung ändert sich auch der Abstand Spitze–Probe. Die Versuchsbedingungen sind von Bild zu Bild unterschiedlich.
- Die Spannung wird mit einer Frequenz moduliert, die über der Abschneidefrequenz des Regelkreises liegt. Mit Lock-in-Technik wird aus dem Tunnelstrom die phasenrichtige Komponente verstärkt. Sie ist ein Maß für die lokale Zustandsdichte (siehe Abb. 3.11). Das Signal–Rausch–Verhältnis ist gut. Nachteile:
 - Da auch hier mehrere Bilder aufgenommen werden müssen, um einen Eindruck von der Zustandsdichte bei unterschiedlichen Energien zu erhalten und da bei aktivem Regelkreis der zeitliche Mittelwert des Stromes konstant gehalten wird, gelten die zum vorhergehenden Punkt genannten Nachteile.
- An jedem Punkt wird nach Stabilisierung der Spitze der Regelkreis ausgeschaltet und eine Spannungsrampe gefahren. Der Tunnelstrom wird in Abhängigkeit von U gemessen. Man erhält an jedem Bildpunkt ein vollständiges Spektrum $I(U)$. Nachteile:
 - Die Meßzeit über jedem Bildpunkt ist wesentlich länger als im reinen topographischen Betriebsmodus. Bei angemessener Auflösung und Signal–Qualität benötigt ein RTS–Bild mehrere Stunden (Probleme: thermische Drift, Kontamination).

- Bei der häufig wechselnden Spannung ändern sich die Abbildungseigenschaften der Spitze oft.
- In der Nähe des Nulldurchganges der Spitze wird der Tunnelstrom sehr klein und dadurch das Signal-Rausch-Verhältnis verschlechtert.

Von mir wurden ausschließlich die beiden zuletzt genannten Betriebsmoden genutzt. Um das Signal-Rausch-Verhältnis weiter zu verbessern, kann auch auf die Spannungsrampe eine modulierte Spannung kleiner Amplitude superponiert werden ($U_{mod} \approx 20\text{--}60\text{ mV}$). Der Lock-in-Verstärker detektiert dann als phasenrichtiges Signal die differentielle Leitfähigkeit dI/dU . Soll eine hohe Qualität der spektroskopischen Daten an jedem Bildpunkt und nicht erst durch Mittelung vieler Datensätze erreicht werden, so ist mit dem Lock-in-Verstärker eine große Zeitkonstante \mathcal{T} zu wählen. Die besten Ergebnisse erzielte ich bei $\mathcal{T} = 30\ \mu\text{s}$. Natürlich muß auch die Spannungsrampe entsprechend langsam durchfahren werden. Bei etwa 100 Datenpunkten je Spannungsrampe und einer Auflösung von 150×150 Bildpunkte² benötigt ein RTS-Bild ca. 6–12 h.

Bei spektroskopischen Messungen mit Modulationstechnik ist darauf zu achten, daß Spitze und Probe eine Kapazität darstellen. Der kapazitive Widerstand ist reziprok zur Frequenz, d.h. bei zu hohen Modulationsfrequenzen ist selbst dann eine Modulation im Stromsignal zu erkennen, wenn kein Tunnelstrom fließt. Allerdings bietet dieses kapazitive Übersprechen auch eine elegante Möglichkeit, um die Phase einzustellen. Dazu habe ich bei großem Abstand zwischen Spitze und Probe (kein Tunnelstrom) und sehr großer Modulationsamplitude (2–5 V) das Signal des Lock-in-Verstärkers optimiert. Dieses kapazitive Signal ist in seiner Phase um 90° gegen das dI/dU -Signal gedreht. Anschließend wird die Phasenlage am Lock-in-Verstärker um 90° in die richtige Richtung verdreht.

Kapitel 4

Kohlenstoff-induzierte Rekonstruktionen der W(110)-Oberfläche

4.1 Präparation und bisherige Ergebnisse

4.1.1 Präparation

In der mir bekannten Literatur sind zwei Prinzipien der Präparation von Wolfram-Einkristallen beschrieben. Bei der am häufigsten zitierten Methode wird der Kristall zunächst in einer Sauerstoffatmosphäre von $2 \times 10^{-8} - 1 \times 10^{-6}$ torr bei einer Temperatur von 1200–2000 K geheizt [32]–[47]. Die genauen Werte schwanken von Autor zu Autor. Der im W-Volumen enthaltene Kohlenstoff segregiert beim Heizen an die Oberfläche und bildet dort Wolframkarbid, welches sich thermisch nicht entfernen läßt. Stattdessen reagiert der Kohlenstoff mit Sauerstoff zu Kohlenmonoxid bzw. -dioxid. Das gleichzeitig entstehende Wolframoxid kann durch kurzzeitiges Heizen (Flash) auf mindestens 2400 K entfernt werden.

Im Gegensatz dazu steht eine zweite Präparationsmethode, bei der der Wolfram-Einkristall allein durch Heizen gereinigt wird [59]. Es wird berichtet, der Kristall werde über ca. 120 h bei einer Temperatur von 1900 K geheizt. Unterbrochen wird dieser Heizvorgang von „zahlreichen“ Flashs bei 2700 K. Während des gesamten Präparationsvorganges ist $p < 1 \times 10^{-10}$ torr.

Von den Autoren der zweiten Präparationsmethode wird berichtet, das Heizen des W-Einkristalles in einer Sauerstoffatmosphäre führe zu Schäden in den obersten Lagen [60]. Um solche Schäden zu vermeiden, präparierte auch ich den Kristall zunächst ohne den Einsatz von Sauerstoff. Die Heizleistung wurde immer weiter erhöht, bis schließlich kleine Bereiche der Kristalloberfläche facettierten. Allerdings stieg während des Heizvorganges der Druck in der von mir benutzten UHV-Kammer bis ca. $p = 8 \times 10^{-8}$ torr und konnte damit nicht wie in der Gruppe um Professor Toennies im Bereich $p < 1 \times 10^{-10}$ torr gehalten werden. Unter diesen Voraussetzungen ließ sich keine saubere W-Oberfläche präparieren. Mittels LEED (low energy electron diffraction — Beugung langsamer Elektronen) zeigte sich vielmehr das Beugungsmuster wohlbekannter Kohlenstoff-induzierter Rekonstruktionen [32, 35]

der W(110)-Oberfläche¹.

4.1.2 Untersuchungen anderer Autoren

Eine der beiden auftretenden Kohlenstoff-induzierten Rekonstruktionen wurde abweichend von der üblichen Nomenklatur W(110)/C-R(15×3) genannt. Diese Bezeichnung beruht auf der im LEED-Beugungsbild erscheinenden 15-fachen Periodizität zwischen dem (0,0)- und dem (3,4)-Spot (Leuchtfleck) des reinen Wolfram und der 3-fachen Periodizität zwischen dem (0,0)- und dem (0,1)-Spot. Die Beugungsbilder sowohl der reinen W(110)-Oberfläche als auch der W(110)/C-R(15×3)-Rekonstruktion sind in Abb. 4.1a) schematisch wiedergegeben. Die in den Realraum transformierte Einheitszelle der rekonstruierten Oberfläche ist in Abb. 4.1b) zu sehen. Die Positionen der Atome der reinen W(110)-Oberfläche sind hier als leere Kreise dargestellt. Da nur die Lage der Spots und nicht ihre Intensitäten untersucht wurden, ist die Wahl der Phase zwischen den Einheitszellen willkürlich (kinematische LEED-Theorie).

Die W(110)/C-R(15×3)-Rekonstruktion wurde zuerst von R. M. Stern beschrieben [32]. Nach Heizen des W(110)-Einkristalls zeigte sich im LEED-Beugungsbild die Überlagerung zweier Rotationsdomänen. Die rechteckige Einheitszelle der rekonstruierten Oberfläche hat die Abmessungen $7.75 \text{ \AA} \times 13.7 \text{ \AA}$. Die Kanten der Einheitszelle zeigen entlang der $[1\bar{1}2]$ - und der $[1\bar{1}\bar{1}]$ -Vektoren der W(110)-Oberfläche, bzw. bei der Rotationsdomäne entlang der $[1\bar{1}\bar{2}]$ - und der $[1\bar{1}1]$ -Vektoren. Stern zeigte mittels Thermodesorptionsspektroskopie (TDS), daß die geheizte, rekonstruierte Oberfläche sowohl Wasserstoff als auch Sauerstoff „pumpt“. Wird der Kristall in einer Wasserstoffatmosphäre geheizt, so zeigt das Quadrupolmassen-

¹Es ist offensichtlich, daß zwischen den Präparationsmethoden Widersprüche bestehen. Da meines Wissens nur eine Arbeitsgruppe Wolframkristalle ohne den Einsatz von Sauerstoff reinigen kann, stellt sich die Frage nach dem Grund für diese Ausnahme. Eine mögliche Erklärung ist die bei Experimenten mit He-Beugung benötigte Pumpleistung. Sie läßt den Druck auch während der Präparation nicht über $p = 1 \times 10^{-10}$ torr steigen.

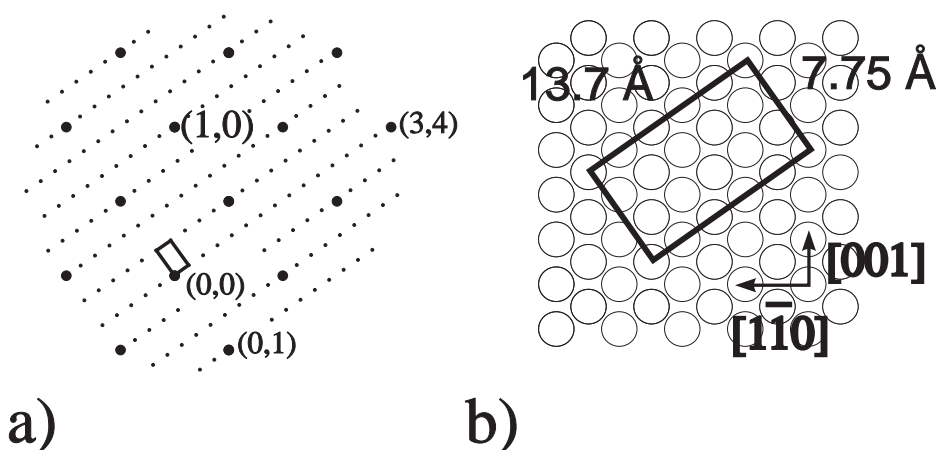


Abbildung 4.1: a) R(15×3) LEED-Beugungsbild der W(110)-Oberfläche. Große Punkte (•) bezeichnen die Spots des reinen W(110), kleine Punkte (·) Spots der R(15×3)-Rekonstruktion. b) Die Größe der als Rechteck eingezeichneten Einheitszelle im Realraum beträgt $13.7 \pm 0.1 \text{ \AA} \times 7.7 \pm 0.1 \text{ \AA}$. Offene Kreise repräsentieren Atome des W-Substrats.

spektrometer (QMS) einen erhöhten Anteil der Massen $m/e = 12, 15, 16$ und 28 im Restgas, in Sauerstoffatmosphäre $m/e = 28$. Sowohl die „Pumprate“ als auch der Kohlenmonoxid-Partialdruck ($m/e = 28$) sinkt dabei mit fortschreitender Zeit exponentiell ab. Heizen für ca. 1 h bei einem Sauerstoff-Partialdruck von 4×10^{-6} torr führte schließlich zum Verschwinden der W(110)/C-R(15×3)-Rekonstruktion im LEED-Beugungsbild. Es wurde gefolgert, daß die Rekonstruktion Kohlenstoff-induziert ist und daß der Kohlenstoff beim Heizen mit dem angebotenen Gas zu Kohlenwasserstoffen ($\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_4$) bzw. CO reagiert. Segregiert weniger Kohlenstoff aus dem Volumen an die Oberfläche als von dieser mittels Oxidation entfernt wird, so führt dies zu einer Reinigung der Oberfläche.

Somit konnte Stern [32] zwar die Ursache der Rekonstruktion — Kohlenstoff — benennen, über den atomaren Mechanismus, der zur Ausbildung einer Einheitszelle dieser Größe führt, waren jedoch nur Spekulationen möglich:

- Eine Erklärung für die Beobachtungen im LEED-Beugungsbild bieten sog. „scheinbare Übergitter“ (apparent super-lattice), die durch Mehrfachstreuung der Elektronen entstehen. Der Begriff „Übergitter“ bezeichnet hier Koinzidenzen von Atomen verschiedener Lagen. Die Einheitszellen verschiedener Lagen sind dabei leicht verzerrt und gegeneinander verdreht. Erste Arbeiten zu diesem Effekt wurden vor allem von Bauer durchgeführt [61] und später auch auf Kohlenstoff-induzierte Rekonstruktionen von W-Oberflächen angewendet [62]. Im folgenden Absatz wird dieser Effekt noch näher erläutert werden.
- Als zweite Erklärung wird von Stern die Bildung einer „verdünnten Verbindung“ (dilute compound) vorgeschlagen. Da die Einheitszelle 15 Atome der reinen W(110)-Oberfläche einschließt, folgert Stern recht willkürlich die Stöchiometrie W_{15n}C , wobei n die Anzahl der rekonstruierten Lagen bezeichnet.

Wie bereits oben angeführt, erklärte Bauer die mittels LEED an Kohlenstoff-induzierten Rekonstruktionen beobachteten großen Einheitszellen durch Vielfachstreuung der Elektronen an Koinzidenzen „scheinbarer Übergitter“ (apparent super-lattice). Grundlage dieses im folgenden *Koinzidenzmodell* genannten Konzeptes sind Einheitszellen verschiedener atomarer Lagen, die leicht verzerrt und gegeneinander gedreht sind. Bauer argumentierte im Falle der W(110)/C-R(15×3)-Rekonstruktion wie folgt [62]:

- Wolframkarbide liegen in drei bekannten Stöchiometrien vor: hexagonales WC und $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ sowie kubisches $\beta\text{-W}_2\text{C}$. Da — so der Autor — bekannt sei, daß sich unter den gewählten Präparationsbedingungen hexagonales $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ bildet, wurde nur dieses berücksichtigt.
- Es wurden verschiedene relative Orientierungen zwischen der Einheitszelle der reinen W(110)-Oberfläche und hexagonalem $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ geprüft. Die beste Übereinstimmung mit dem beobachteten Beugungsbild ergibt sich, wenn $(0001)\alpha\text{-W}_2\text{C} \parallel (110)\text{W}$ und $[10\bar{1}0]\alpha\text{-W}_2\text{C} \parallel [\bar{1}15]$.
- W(110)- und $(0001)\alpha\text{-W}_2\text{C}$ -Oberflächengitter sind in Abb. 4.2 eingezeichnet. Für $(0001)\alpha\text{-W}_2\text{C}$ sind nur die Metallatome dargestellt. Offensichtlich ergibt es sich, daß an einigen, periodisch auftretenden Orten Metallatome von W(110) und $(0001)\alpha\text{-W}_2\text{C}$

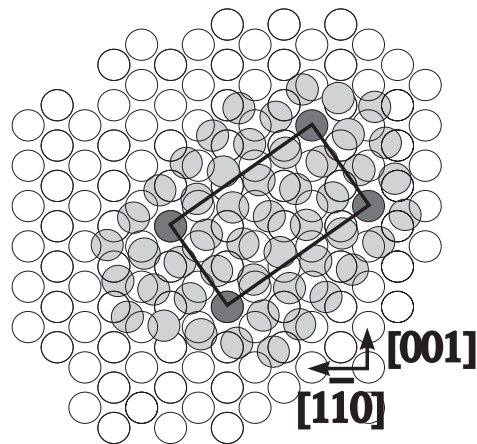


Abbildung 4.2: Das 1967 vorgeschlagene Modell von E. Bauer [62] erklärt das LEED–Beugungsbild der $W(110)/C\text{-}R(15\times 3)$ –Rekonstruktion durch Mehrfachstreuung am Substrat und einer obersten Lage, deren Gitterkonstante und Orientierung leicht vom Substrat abweicht. Das Substrat — hier $W(110)$ — ist durch leere Kreise symbolisiert, die oberste Lage aus $\alpha\text{-}W_2C$ durch schraffierte Kreise. Die Einheitszelle der Überstruktur wird durch Koinzidenzen von Metallatomen der ersten und zweiten Lage bestimmt. Diese Koinzidenzen sind als gefüllte Kreise dargestellt.

übereinander zu liegen kommen. Diese Atome sind durch gefüllte Kreise symbolisiert. Die Fehlanpassung ist dabei $< 1\%$.

- Das so entstandene „scheinbare Übergitter“ führt zu einer periodisch modulierten Mehrfachstreuung der Elektronen an den genannten Lagen und somit zu dem beobachteten LEED–Beugungsbild.

Die Argumentation Bauers bot eine in sich schlüssige Deutung des beobachteten LEED–Beugungsbildes auf der Basis der bekannten Stöchiometrie der Wolframkarbide [62].

Jedoch wurde Bauers Deutung kurze Zeit darauf durch die Entdeckung einer weiteren Kohlenstoff-induzierten Rekonstruktion in Frage gestellt [35]. Sie ergibt sich durch eine höhere Präparationstemperatur. Diese Rekonstruktion wurde analog zur $W(110)/C\text{-}R(15\times 3)$ –Rekonstruktion $W(110)/C\text{-}R(15\times 12)$ genannt, da entlang der $[\bar{1}12]$ –Richtung des reinen $W(110)$ –Kristalls die Periodizität im Realraum um den Faktor vier vergrößert ist. Damit ergibt sich eine 15–fache Periodizität zwischen dem $(0,0)$ – und dem $(3,4)$ –Spot des reinen Wolfram und die 12–fache Periodizität zwischen dem $(0,0)$ – und dem $(0,1)$ –Spot. LEED–Beugungsbild und die Lage der Einheitszelle der Rekonstruktion relativ zur $W(110)$ –Oberfläche sind in Abb. 4.3 dargestellt. Für diese Rekonstruktion bot das Koinzidenzmodell keine befriedigende Erklärung.

Vielmehr wurde in der Arbeit von Baudoing und Stern [35] mittels Analyse der diffus gestreuten Elektronen bei LEED schlüssig dargelegt, daß die Ursache beider Rekonstruktionen — sowohl der $W(110)/C\text{-}R(15\times 3)$ – als auch der $W(110)/C\text{-}R(15\times 12)$ –Rekonstruktion — eine vertikale Gitterdeformation ist.

Namentlich zeigte das LEED–Beugungsbild der reinen $W(110)$ –Oberfläche im Energiebereich von 500–800 eV thermisch diffuse Streuung. Diese Streuung wurde durch die Anwesenheit von Kohlenstoff in der Oberfläche vollständig unterdrückt. Außerdem waren die

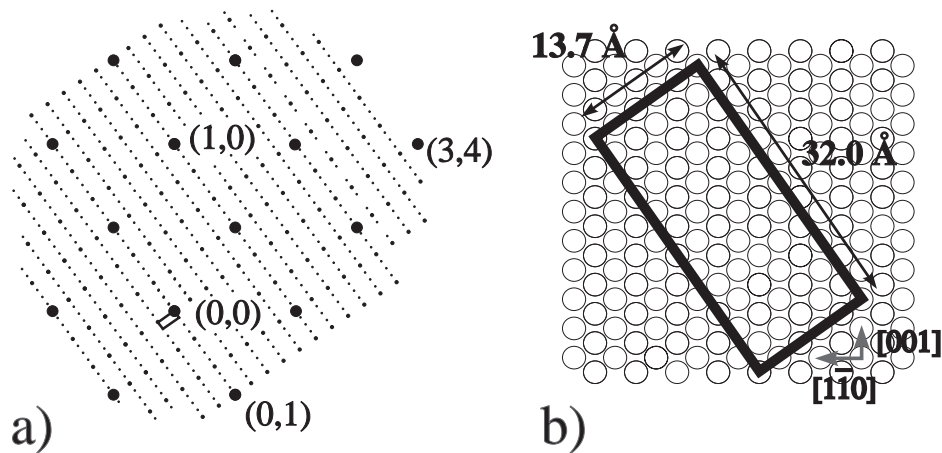


Abbildung 4.3: a) LEED-Beugungsbild und b) Größe und Orientierung der Einheitszelle der W(110)/C-R(15×12)-Rekonstruktion im Realraum. Die Spots der reinen W(110)-Oberfläche sind als große Punkte (•) eingezeichnet. Die Bezeichnung R(15×12) ergibt sich aus der 15-fachen Periodizität zwischen dem (0,0)- und dem (3,4)-Spot des reinen Wolfram und der 12-fache Periodizität zwischen dem (0,0)- und dem (0,1)-Spot.

zusätzlichen Beugungssspots der rekonstruierten Oberfläche schärfer als jene der reinen. Alle diese Ergebnisse kann ich aufgrund eigener Beobachtungen bestätigen.

Baudoing und Stern [35] folgerten, daß Kohlenstoff eine periodische, vertikale Gitterdeformation verursacht. Dadurch wird die Oberfläche stabiler, und die Schwingungsmoden, welche für die thermisch diffuse Streuung verantwortlich sind, unterdrückt. Dieses Modell möchte ich im folgenden *Deformationsmodell* nennen.

Bis in die jüngste Vergangenheit wurden noch zahlreiche Arbeiten zu Kohlenstoff-induzierten Rekonstruktionen der W(110)-Oberfläche veröffentlicht [36, 38, 40], [63]–[67]. Hervorheben möchte ich daraus zwei Ergebnisse:

- Auch mittels He-Beugung ließ sich die W(110)/C-R(15×3)-Rekonstruktion nachweisen [63, 64].
 - Da dieses Verfahren wegen der geringen Eindringtiefe nur auf die erste atomare Lage sensitiv ist, sind Effekte durch Mehrfachstreuung auszuschließen. Damit besteht ein Widerspruch zum Koinzidenzmodell von Bauer [62].
- In mehreren unabhängig voneinander durchgeführten Studien mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) wurde für beide Kohlenstoff-induzierte Rekonstruktionen das Wolfram-Kohlenstoff Verhältnis ermittelt [38, 40, 65]. Die Ergebnisse waren im Rahmen des Fehlers konsistent. Es ergab sich ein Wolfram-Kohlenstoff Verhältnis von 0.64 ± 0.05 für die W(110)/C-R(15×3)-Rekonstruktion und ein um den Faktor drei kleinerer Wert für die W(110)/C-R(15×12)-Rekonstruktion.
 - Der Wert für die W(110)/C-R(15×3)-Rekonstruktion ist mit der Stöchiometrie W_2C , die von Bauer postuliert wurde [62], nicht vereinbar. Vielmehr folgern die Autoren der AES-Studien die Stöchiometrie W_3C_2 [38, 40, 65].

Damit ergeben sich bereits nach dem Studium der Literatur starke Hinweise darauf, daß das Koinzidenzmodell von Bauer — obschon in anderen Fällen durchaus zutreffend — für Kohlenstoff-induzierte Rekonstruktionen der W(110)-Oberfläche nicht die korrekte Deutung des beobachteten LEED-Beugungsbildes ist. Diese Hinweise werden von meinen STM-Untersuchungen an jenen Oberflächen, die im folgenden Abschnitt beschrieben werden, weiter verstärkt.

4.2 RTM an Kohlenstoff-induzierten Rekonstruktionen von W(110)

4.2.1 Strukturelle Untersuchungen

Ergebnisse

Alle in diesem Abschnitt gezeigten Bilder von Kohlenstoff-induzierten Rekonstruktionen der W(110)-Oberfläche wurden mit dem Rastertunnelmikroskop (RTM) im Konstant-Strom-Modus aufgenommen. Die Probe wurde zur abschließenden Präparation mit einer Elektronenstoßheizung kurz auf 2400–2600 K geheizt. Nach einer Abkühlzeit von ca. 30 Minuten wurde die W(110)-Probe in das RTM transferiert. Die Annäherung der Tunnelspitze an die Probenoberfläche benötigte weniger als 30 Minuten. Somit verstrich zwischen Präparation und Analyse im RTM weniger als eine Stunde. Auch unmittelbar nach der Annäherung von Tunnelspitze und Probe war die thermische Stabilität ausreichend, um atomare Auflösung zu erzielen.

Abbildung 4.4 zeigt die RTM-Aufnahme einer R(15×3)-rekonstruierten W(110)-Oberfläche. Der Bildausschnitt hat eine Größe von 500 nm × 500 nm. Die Topographie der Oberfläche ist geprägt durch atomar flache Terrassen, welche durch Stufen einer Höhe von 1–7 atomarer Lagen getrennt sind. Die Höhe einer einatomaren Stufe beträgt 2.0 ± 0.1 Å. In der Mitte des Bildes befindet sich eine Verunreinigung².

Die nächste Abbildung zeigt den rechten oberen Ausschnitt von Abb. 4.4 in stärkerer Vergrößerung (Abb. 4.5). In dieser RTM-Aufnahme existieren deutlich voneinander unterscheidbare ein-, zwei- und dreifach atomare Stufen. Im rechten Bildteil laufen zwei Stufen des Substrates parallel zueinander. Während im unteren Bereich zwei Zweifachstufen zu finden sind, trennt sich die linke der beiden kurz oberhalb der unteren Bildbegrenzung in zwei Einfachstufen. Auf den Terrassen sind mehrere Partikel zu erkennen.

Im Gegensatz zu der vorigen Abbildung erscheinen die Terrassen nicht mehr flach, sondern auf ihnen verlaufen senkrecht zu den Stufen erhabene Streifen. Der Abstand zwischen den Streifen ist im Bereich des Meßfehlers konstant und hat den Wert 13.0 ± 1.0 Å.

Die innere Struktur dieser Streifen wird in der nächsten Abbildung deutlicher. Abbildung 4.6 zeigt einen Bildbereich von 35 nm × 35 nm innerhalb einer atomar flachen Terasse. Offensichtlich haben die Streifen eine Zick-Zack-Struktur. Sie sind durch tiefer liegende, meandernde „Gräben“ voneinander getrennt.

²Ich möchte den Leser besonders darauf hinweisen, daß die Stufen der W(110)/C-R(15×3)-Oberfläche im Gegensatz zur „reinen“ W(110)-Oberfläche lange, gerade Bereiche aufweisen, die offensichtlich Vorzugsrichtungen haben. Offensichtlich nimmt die Qualität der Stufen durch Glühen in Sauerstoff ab.

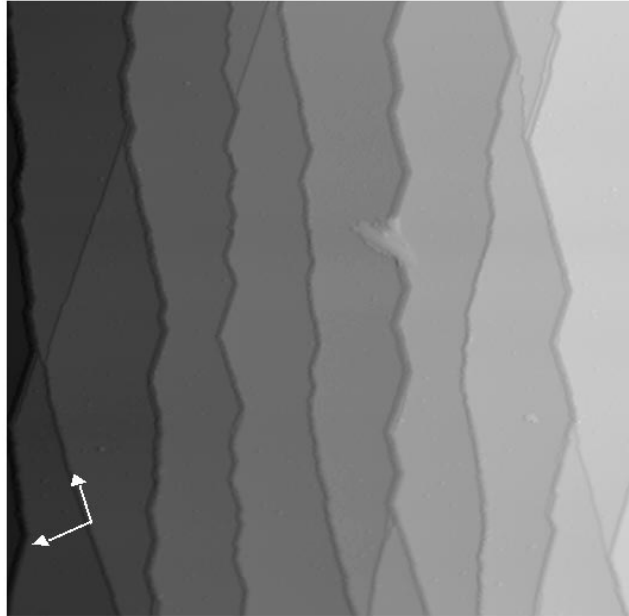


Abbildung 4.4: Großskalige RTM-Aufnahme ($500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$) einer $R(15 \times 3)$ -rekonstruierten $W(110)$ -Oberfläche. Atomar flache Terrassen sind durch 1–7 atomare Stufen voneinander getrennt. Die Stufen besitzen lange gerade Bereiche mit ausgeprägten Vorzugsrichtungen. In der Mitte des Bildes ist eine Verunreinigung zu sehen.

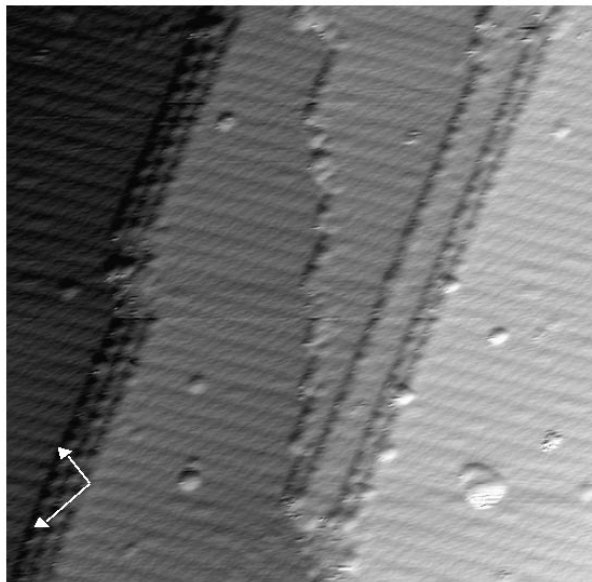


Abbildung 4.5: Stärkere Vergrößerung der rechten oberen Ecke von Abb. 4.4. Der Rasterbereich beträgt $375 \text{ \AA} \times 375 \text{ \AA}$. Die Tunnelparameter sind $U_{gap} = 250 \text{ mV}$ und $I_{tun} = 90 \text{ pA}$. Auf den atomar flachen Terrassen erscheinen Streifen mit einer Periode von 13 \AA . $[001]$ - und $[1\bar{1}0]$ -Richtung des $W(110)$ -Substrates sind jeweils durch einen kurzen bzw. langen Pfeil gekennzeichnet.

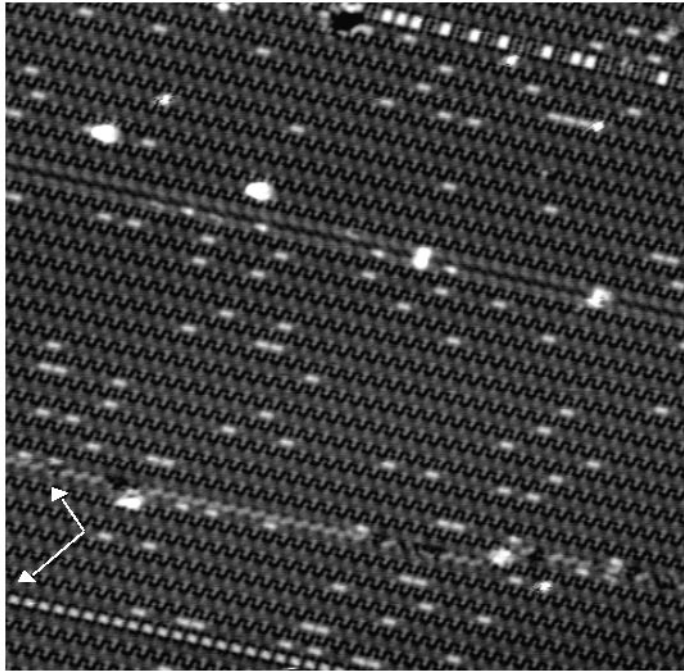


Abbildung 4.6: Der Rasterbereich dieser RTM-Aufnahme beträgt $350 \text{ \AA} \times 350 \text{ \AA}$ ($U = 125 \text{ mV}$; $I_{tun} = 90 \text{ pA}$). Offensichtlich besitzen die Streifen eine Zick-Zack-Struktur. Aus dem Restgas adsorbierte Teilchen finden sich nur direkt auf den Zick-Zack-Linien und an Domänengrenzen. $[001]$ - und $[1\bar{1}0]$ -Richtung des $W(110)$ -Substrates sind jeweils durch einen kurzen bzw. langen Pfeil gekennzeichnet.

Neben der inneren Struktur der Streifen zeigt dieses Bild beispielhaft das Adsorptionsverhalten nicht-metallischer Adsorbate aus dem Restgas. In dieser Aufnahme sind vier dekorierte Grenzlinien von Verschiebungsdomänen zu erkennen. Außerdem finden sich auf den Zick-Zack-Streifen einzelne Erhebungen, die ich aufgrund ihrer Abmessungen von einigen \AA Durchmesser für Atome oder kurze Reihen von Atomen halte. Dieses Bild wurde gemessen, als bereits geraume Zeit seit der letzten Präparation vergangen war. Im allgemeinen stellte ich fest, daß mit fortschreitender Zeit die Dichte der Partikel auf der Oberfläche zunahm. Daraus folgere ich, daß die auf der Oberfläche beobachteten Partikel aus dem Restgas adsorbierte Atome sind. Desweiteren lassen sich durch die Verteilung der Adsorbate folgende Schlüsse über die bevorzugten Adsorptionsplätze ziehen:

1. Beliebte Adsorbtiionsplätze sind offensichtlich Domänengrenzen. Diese Aussage gilt sowohl für die Grenzen zwischen Verschiebungs- als auch Rotationsdomänen, die später in seltenen Fällen beobachtet werden konnten .
2. Innerhalb von Domänen finden sich die Adsorbate immer auf dem „Rücken“ der Zick-Zack-Linie und niemals in dem meandernden „Graben“ dazwischen.

Das beobachtete Verhalten adsorbierter nichtmetallischer Atome kann durch eine starke Oberflächendiffusionsanisotropie erklärt werden. Ist die Diffusionsbarriere senkrecht zu den Streifen wesentlich größer als parallel dazu, so kann ein einmal aus dem Restgas adsorbiertes

Atom den anfänglich eingenommenen Streifen nicht verlassen. Damit bleibt nur die Diffusion entlang der Streifen.

Abbildung 4.7a) zeigt die Struktur der Streifen schließlich auf atomarer Skala ($35 \text{ \AA} \times 35 \text{ \AA}$). Wegen des großen Tunnelwiderstandes R (hohe Spannung, niedriger Tunnelstrom) war aber keine atomare Auflösung möglich. Jeder Zick-Zack-Streifen besitzt abwechselnd auf beiden Seiten „Beinchen“. „Beinchen“ benachbarter Streifen greifen dabei ineinander. Hierdurch wird die tiefe, meandernde Linie gebildet. Die eingezeichnete Einheitszelle hat die Größe $13.0 \pm 0.7 \text{ \AA} \times 7.9 \pm 0.2 \text{ \AA}$, was in exzellenter Übereinstimmung mit den LEED-Daten

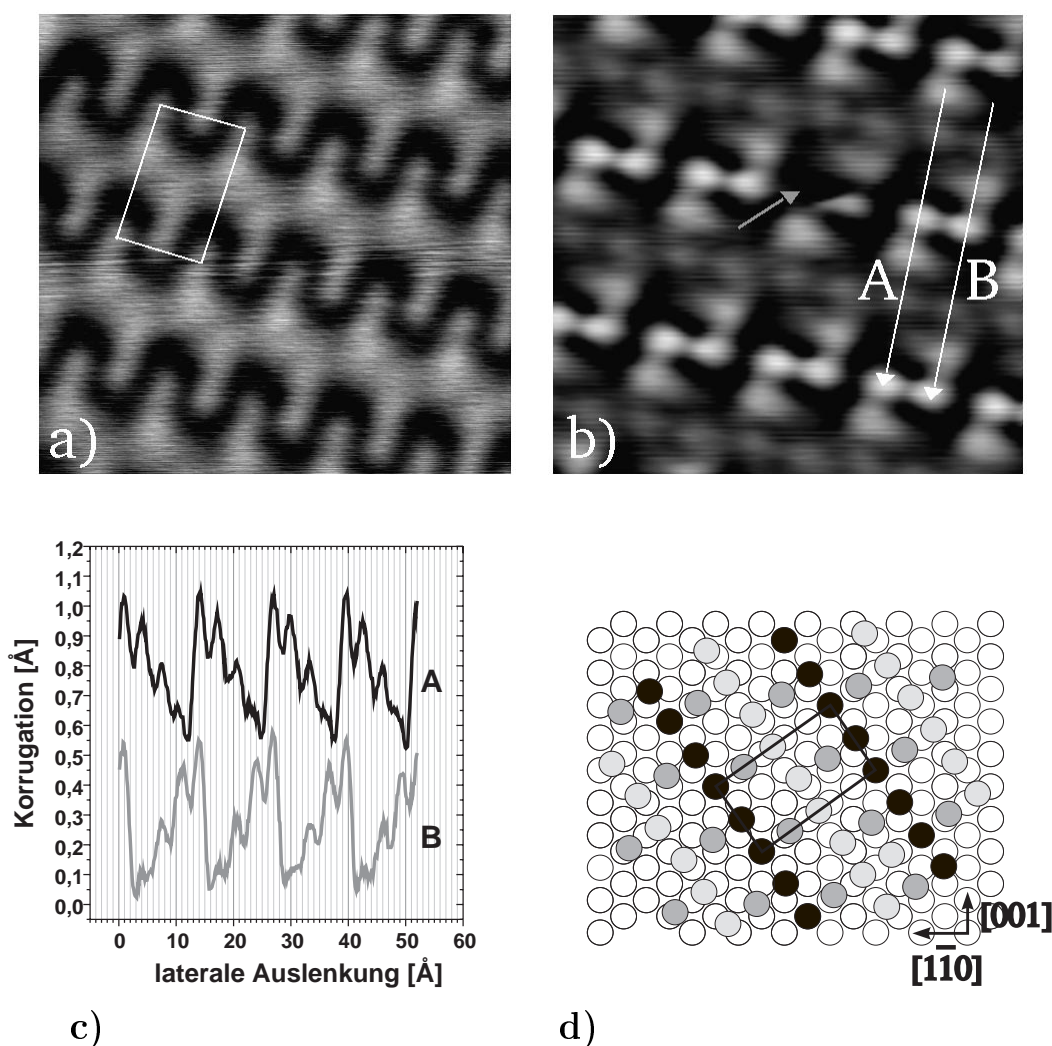


Abbildung 4.7: **a)** Die $R(15 \times 3)$ -Rekonstruktion (Bildbereich: $35 \text{ \AA} \times 35 \text{ \AA}$) bei hohem Tunnelwiderstand ($U = 860 \text{ mV}$; $I_{tun} = 60 \text{ pA}$). Die Zick-Zack-Streifen haben ineinandergreifendes „Beinchen“ an beiden Seiten (Einheitszelle: $13.0 \pm 0.7 \text{ \AA} \times 7.9 \pm 0.2 \text{ \AA}$). **b)** Bei niedrigem Tunnelwiderstand ($U = 22 \text{ mV}$; $I_{tun} = 10.4 \text{ nA}$; $35 \text{ \AA} \times 35 \text{ \AA}$) wird die innere Struktur der Einheitszelle aufgelöst. Ein atomarer Defekt ist durch einen grauen Pfeil markiert. **c)** Die Schnitte A und B verdeutlichen die Korrigation der $W(110)/C-R(15 \times 3)$ -Oberfläche. **d)** Schematische Darstellung der im RTM-Bild erscheinenden Struktur relativ zum $W(110)$ -Substrat (leere Kreise).

ist. Die Korrugation beträgt maximal 0.15 \AA .

Wurden die Tunnelparameter zu kleinen Tunnelwiderständen hin verschoben (niedrige Spannung, hoher Tunnelstrom), so wurde die atomare Struktur der Einheitszelle sichtbar. Die Korrugation beträgt nun bis zu 0.45 \AA . Abbildung 4.7b) zeigt die W(110)/C-R(15×3)-Rekonstruktion in höchster erzielter Auflösung. Ein Spitzenartefakt (z.B. Doppelspitze) kann ausgeschlossen werden, da an verschiedenen Orten der Einheitszelle atomare Defekte zu erkennen sind.

Je Einheitszelle erscheinen sechs Maxima. In Abb. 4.7c) sind zwei parallele Schnittlinien entlang der $[\bar{1}11]$ -Richtung dargestellt. Es sind jeweils vier äquidistante Maxima zu erkennen. Für den Datensatz A nimmt die Korrugation ab, für den Datensatz B hingegen zu. Allerdings stammt dabei jeweils das Maximum mit der geringsten Korrugation von der abfallenden Flanke einer Erhebung der benachbarten Schnittlinie, wie in Abb. 4.7b) leicht zu sehen ist. Benachbarte Maxima haben einen Abstand von $3.25 \pm 0.15 \text{ \AA}$ in der $[\bar{1}11]$ -Richtung und von $3.9 \pm 0.1 \text{ \AA}$ in der $[\bar{1}1\bar{2}]$ -Richtung.

Zusammenfassend ist die Lage der Einheitszelle mit der mittels RTM aufgelösten inneren atomaren Struktur zum W(110)-Substrat in Abb. 4.7d) dargestellt. Die Phase zwischen Rekonstruktion und Substrat ist willkürlich gewählt.

Wurde die Probe abschließend bei einer Temperatur $T \geq 2600 \text{ K}$ geheizt, so gelang es, die W(110)/C-R(15×12)-Rekonstruktion zu präparieren. Abbildung 4.8 zeigt die W(110)/C-R(15×12)-Rekonstruktion bei hohem und niedrigem Tunnelwiderstand. Die rechtwinklige Einheitszelle, die in beiden RTM-Aufnahmen eingezeichnet ist, hat die Maße $13.3 \pm 1.0 \text{ \AA} \times 31.7 \pm 3.0 \text{ \AA}$ und ist durch thermische Drift leicht verzerrt. Dieser Wert ist konsistent mit den Literaturangaben [35].

Ebenso wie die R(15×3) zeigt auch diese Rekonstruktion selbst bei hohen Tunnelwiderständen R eine komplexe innere Struktur. Abbildung 4.8a) zeigt an den Ecken der Einheitszelle helle Quadrate der Größe $(9.0 \pm 1.0 \text{ \AA}) \times (9.0 \pm 1.0 \text{ \AA})$. Verbindet man zwei dieser Quadrate entlang der $[1\bar{1}2]$ -Richtung so schneidet man zwei weitere, deutlich kleinere ru-

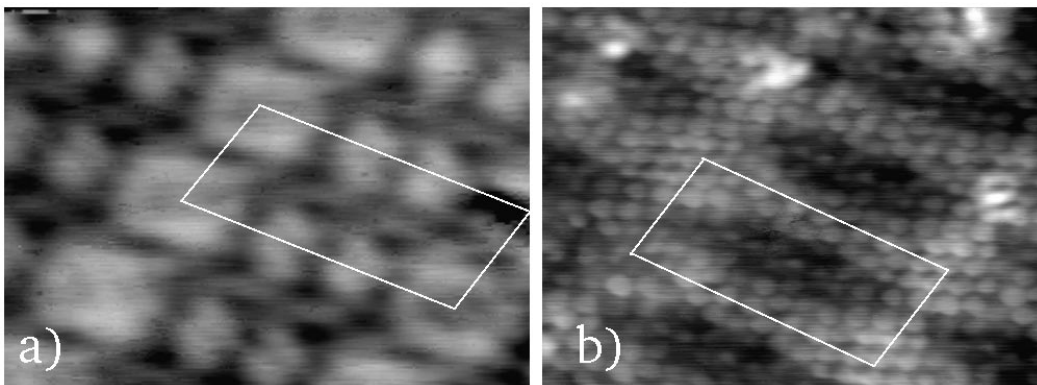


Abbildung 4.8: Die W(110)/C-R(15×12)-Oberfläche im RTM-Bild bei hohem [a) $U = 125 \text{ mV}$; $I_{tun} = 300 \text{ pA}$; $50 \text{ \AA} \times 40 \text{ \AA}$] und niedrigem Tunnelwiderstand [b) $U = 38 \text{ mV}$; $I_{tun} = 2.4 \text{ nA}$; $60 \text{ \AA} \times 48 \text{ \AA}$]. Die Einheitszelle mißt $13.3 \pm 1.0 \text{ \AA} \times 31.7 \pm 3.0 \text{ \AA}$. Die Korrugation beträgt $0.1\text{--}0.2 \text{ \AA}$. In der Mitte von Teil (b) erscheint eine Linsen-förmige Vertiefung. Das umgebende Gebiet ist atomar aufgelöst und zeigt die Periodizität des reinen W(110).

nenförmige Erhebungen.

Erneut wird atomare Auflösung bei niedrigem Tunnelwiderstand erzielt [Abb. 4.8b)]. In der Mitte der Einheitszelle erscheint nun eine linsenförmige Vertiefung; um sie herum läßt sich ein atomares Muster auflösen, daß dem der reinen W(110)–Oberfläche entspricht.

Selbst bei den kleinsten verwendeten Tunnelwiderständen überstieg die auf der W(110)/C-R(15×12)–Rekonstruktion gemessene Korrugation nicht 0.2 Å. Damit war sie signifikant kleiner als jene der W(110)/C-R(15×3)–Rekonstruktion, wo bis zu 0.45 Å gemessen wurden.

Diskussion

Im folgenden möchte ich die präsentierten RTM–Ergebnisse mit zwei Modellen anderer Autoren vergleichen. Hierbei handelt es sich um das Koinzidenzmodell von Bauer [62] und das Deformationsmodell von Stern [32, 35]. Beide Modelle wurden bereits im Abschnitt 4.1.2 erläutert.

Ein zentrales Postulat im Koinzidenzmodell ist die Existenz einer dünnen Lage hexagonalen α -W₂C an der Oberfläche des R(15×3)–rekonstruierten Kristalls. α -W₂C hat die Gitterkonstanten $a = 2.91$ Å und $c = 4.72$ Å. Die atomaren Positionen sind 0,0,0 für C; 1/3, 2/3, 1/4 und 2/3, 1/3, 3/4 für W.

Es ist bekannt, daß das RTM nicht die Topographie der Oberfläche, sondern vielmehr ihre lokale elektronische Zustandsdichte (LDOS) nahe des Fermi–Niveau mißt. Dennoch erwarte ich eine Oberfläche mit sechszähliger Symmetrie im RTM–Bild, sofern die Annahme eine hexagonalen obersten Lage von α -W₂C korrekt ist. Hingegen zeigen alle Bilder auf atomarer Skala eine Zweifachsymmetrie, ob nun bei niedrigem oder hohem Tunnelwiderstand gemessen. Weiterhin ergaben die RTM–Daten Periodizitäten von 3.25 ± 0.15 Å und 3.9 ± 0.1 Å. Im Gegensatz dazu beträgt der Abstand nächster Nachbarn der (0001) α -W₂C–Oberfläche 2.99 Å. Ich habe überprüft, ob die beobachteten Symmetrien und Gitterkonstanten mit niedrig indizierten Kristalloberflächen der bekannten Wolframkarbide WC, α -W₂C oder β -W₂C konsistent ist. Dies ist nicht der Fall. Daher folgere ich, daß die oberste Lage der R(15×3)–rekonstruierten Oberfläche nicht aus einem der bekannten Wolframkarbide besteht.

Wesentlich besser zu den mittels RTM gemachten Beobachtungen paßt das von Stern et al. [32, 35] vorgeschlagene Deformationsmodell. Diesem Modell liegt die Vorstellung zugrunde, daß einige Atome der obersten Lage normal zur Oberfläche verschoben sind. Die Amplitude dieser Deformation relaxiert dabei in den tiefer liegenden atomaren Lagen. Dabei sollte man sich die Kohlenstoff–Atome in die Oberfläche eingebaut vorstellen, ohne daß die Stöchiometrie oder kristallographische Struktur eines der bekannten Wolframkarbide eingenommen wird. Stattdessen minimiert hier eine nicht–stöchiometrische Lage Wolframkarbid ihre totale Oberflächenenergie durch eine vertikale Deformation. Präzise Angaben zur Konzentration und Position der Kohlenstoffatome in der Oberfläche wurden leider nicht von den Autoren des Modelles gemacht [35]. Tatsächlich zeigen die oben präsentierten RTM–Bilder eine Korrugation in der Einheitszelle der W(110)/C-R(15×3)–Rekonstruktion von bis zu 0.45 Å und Periodizitäten, die mit keinem der bekannten Wolframkarbide konsistent sind.

Es besteht weitere Übereinstimmung zwischen meinen RTM–Ergebnissen und den Ergebnissen der oben erwähnten LEED–Studie [35]. Die Autoren berichten, daß die durch thermische Streuung erzeugten zusätzlichen Strukturen der W(110)/C-R(15×12)–Rekonstruktion bei einer Elektronenenergie $E = 300$ eV von der Hintergrundintensität ununterscheidbar

werden, während die Strukturen der $W(110)/C-R(15\times 3)$ -Rekonstruktion bis $E = 900$ eV erkennbar sind. Es wurde für letztere eine stärkere vertikale Deformation gefolgert als für erstere. Diese Interpretation ist konsistent mit meinen bei niedrigen Tunnelwiderständen gemessenen Korrugationsdaten. Während die Korrugation der $R(15\times 3)$ -Oberfläche $0.3\text{--}0.5$ Å beträgt, übertraf sie bei der $R(15\times 12)$ -Struktur nicht 0.2 Å.

Offensichtlich ist der Kohlenstoffgehalt der $R(15\times 12)$ -rekonstruierten Oberfläche zu gering um eine geschlossene Lage Wolframkarbid zu bilden. Hier zeigen die RTM-Daten in Teilen der Einheitszelle die Periodizität der reinen $W(110)$ -Oberfläche³. Der Kohlenstoff verursacht hier also nur in Teilen der Einheitszelle eine periodische vertikale Deformation während er die Struktur des $W(110)$ -Substrates unbeeinflusst läßt.

Auf der Basis von RTM-Daten, die im Konstant-Strom-Modus gemessen wurden, kann nicht entschieden werden, welche Plätze der Einheitszelle von Wolfram- und welche von Kohlenstoffatomen besetzt sind. Es scheint mir sogar möglich zu sein, daß der Kohlenstoff zwischen der ersten und zweiten Lage eingebaut ist. Auch wenn die detaillierte kristallographische Struktur der Kohlenstoff-induzierten Rekonstruktionen der $W(110)$ -Oberfläche unaufgeklärt bleibt und weiter der Aufklärung mittels EXAFS oder Röntgenbeugung harrt, so glaube ich dennoch einen starken Hinweis darauf gegeben zu haben, daß die Ursache der Rekonstruktionen eine periodische Deformation des Oberflächengitters ist.

Der Vollständigkeit halber möchte ich in Abb. 4.9a) noch eine atomar aufgelöste RTM-Aufnahme der reinen $W(110)$ -Oberfläche zeigen. Nur mit Einsatz von Sauerstoff — wie anfangs dieses Abschnittes auf Seite 32 beschrieben — konnte die $W(110)$ -Oberfläche von

³Bereits Rawlings et al. [65] vermuteten in ihrer AES-Studie angesichts des geringen Kohlenstoffgehalts der $W(110)/C-R(15\times 12)$ -Oberfläche eine offeneren Karbid-Struktur als für die $R(15\times 3)$ -Oberfläche.

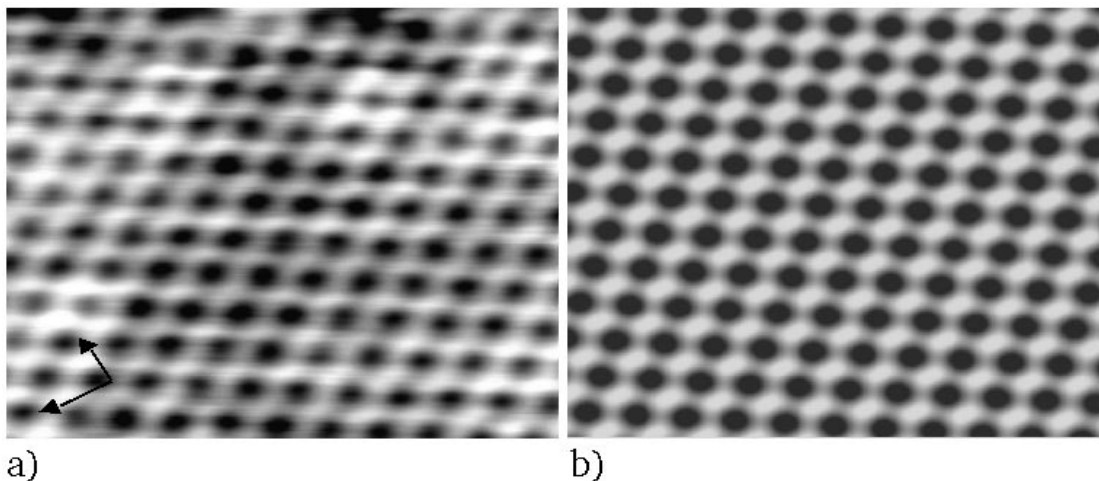


Abbildung 4.9: **a)** RTM-Bild der reinen $W(110)$ -Oberfläche (Bildbereich: 33 Å \times 25 Å; $I = 10$ nA; $U = 38$ mV). Die gemessenen Periodizitäten stimmen im Rahmen des Fehlers mit den Literaturwerten überein. $[001]$ - und $[1\bar{1}0]$ -Richtung des $W(110)$ -Substrates sind jeweils durch einen kurzen bzw. langen Pfeil gekennzeichnet. **b)** Mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie für $W(110)$ berechnete lokale Zustandsdichte an der Fermi-Kante (LDOS) ca. 5 Å über der Oberfläche. Die W -Atome befinden sich unter den hellen Maxima (mit freundlicher Genehmigung von S. Heinze).

Kohlenstoff gereinigt werden. Die beobachteten Periodizitäten von $3.15 \pm 0.1 \text{ \AA}$ entlang der $[001]$ -Richtung und $4.5 \pm 0.1 \text{ \AA}$ entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung sind in exzellenter Übereinstimmung mit den Literaturangaben. Das Bild wird von periodisch angeordneten Mulden bestimmt. Die Korrugation beträgt $0.1\text{--}0.2 \text{ \AA}$. Eine mögliche Erklärung hierfür ist eine negative Korrugation, wie sie bereits von anderen Autoren an Au(111) beobachtet [19] und theoretisch für Pd(100) vorhergesagt wurde [68]. Kürzlich von S. Heinze im Rahmen seiner Diplomarbeit durchgeführte Dichtefunktionalrechnungen zeigen jedoch, daß bei den gewählten Tunnelparametern keine Antikorrugation vorliegt [siehe Abb. 4.9b)]. Die Maxima im RTM-Bild stimmen mit den Atompositionen überein.

4.2.2 Distanzabhängige Effekte

Einleitung

Eine der wichtigsten Fragen im Zusammenhang mit der Fähigkeit des Rastertunnelmikroskops zur atomaren Auflösung ist die nach den Mechanismen, welche den Kontrast erzeugen. Die Bedeutung der angelegten Spannung zwischen Tunnelspitze und Halbleiterproben wurde bereits vor langer Zeit erkannt [69]–[71]. Hier zeigt sich eine drastische Abhängigkeit des Bildes der Oberfläche, was ich beispielhaft und kurz an Si(111)-(7×7) zeigen möchte. Dazu wurde ein (111)-orientierter Si-Wafer gemäß Literaturangaben präpariert [72] und Bilder bei negativer und positiver Probenspannung aufgenommen. Beide Bilder sind in Abb. 4.10 zu sehen. Die eingezeichnete rautenförmige Einheitszelle hat eine Kantenlänge von 26.9 \AA . Bei negativer Tunnelspannung sind die Erhebungen in den Ecken der Einheitszelle höher als jene in deren Mitte. Dieser Effekt tritt bei positiven Spannungen nicht auf. Es stellt sich beim Betrachter der Eindruck ein, daß die Oberflächentopographie bei negativen Tunnelspannungen durch dreieckige Strukturen bestimmt wird, bei positiven Tunnelspannungen hingegen durch kreisförmige.

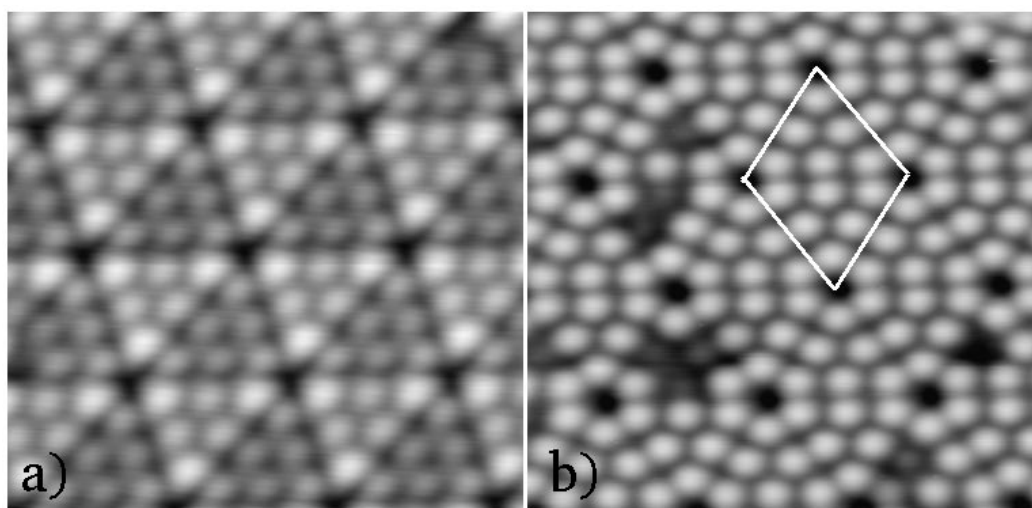


Abbildung 4.10: RTM-Bilder der Si(111)-(7×7)-Oberfläche aufgenommen bei **a)** $U = -2 \text{ V}$ und **b)** $U = +2 \text{ V}$. Das Abbildungsverhalten von Halbleitern mit dem Rastertunnelmikroskop ist abhängig von der Polarität der Probenspannung.

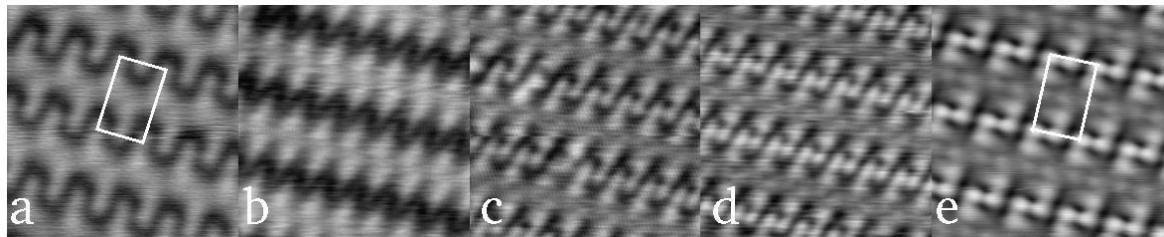


Abbildung 4.11: Fünf RTM-Bilder der W(110)/C-R(15×3)-Rekonstruktion (Bildausschnitt jeweils 33 Å × 33 Å) aufgenommen bei verschiedenen Tunnelwiderständen R und damit verschiedenen Spitze–Probe Abständen: **a)** $R = 1.72 \times 10^{10} \Omega$; **b)** $R = 2.27 \times 10^9 \Omega$; **c)** $R = 1.0 \times 10^8 \Omega$; **d)** $R = 1.2 \times 10^7 \Omega$; **e)** $R = 2.11 \times 10^6 \Omega$. Es besteht eine starke Abhängigkeit der erscheinenden Oberflächenstruktur vom Abstand zwischen Probe und Tunnelspitze.

Im Gegensatz zur angelegten Spannung wurde der kontrastbestimmende Effekt des Abstandes Spitze–Probe bisher nur in seltenen Fällen und zudem an einfachen Oberflächen wie Al(111) studiert [11]. Die im vorigen Abschnitt behandelte Kohlenstoff-induzierte R(15×3)-Rekonstruktion der W(110)-Oberfläche bot mit ihrer komplizierten Einheitszelle die Möglichkeit, distanzabhängige Effekte des Rastertunnelmikroskops simultan an Strukturen verschiedener Periodizität zu untersuchen. Bei dieser Probe konnte ein Effekt der angelegten Tunnelspannung auf den Bildkontrast — wie bei Halbleitern üblich — nicht festgestellt werden. Dieses Verhalten ist typisch für Metalle.

Ergebnisse

Abbildung 4.11 zeigt fünf RTM-Bilder derselben Größe der W(110)/C-R(15×3)-Rekonstruktion, die bei verschiedenen Tunnelwiderständen R_{tun} und damit verschiedenen Spitze–Probe

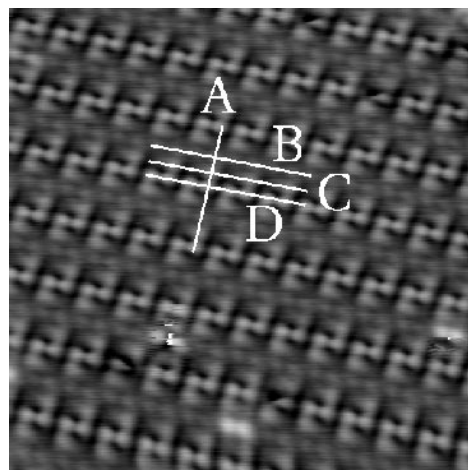


Abbildung 4.12: RTM-Bild der W(110)/C-R(15×3)-Oberfläche mit atomarer Auflösung. Der Bildausschnitt hat eine Größe von 80 Å × 80 Å. Entlang der eingezeichneten Richtungen A–D wurden Sektionen bei verschiedenen Tunnelwiderständen entnommen. Die Sektionen sind in Abb. 4.13 dargestellt.

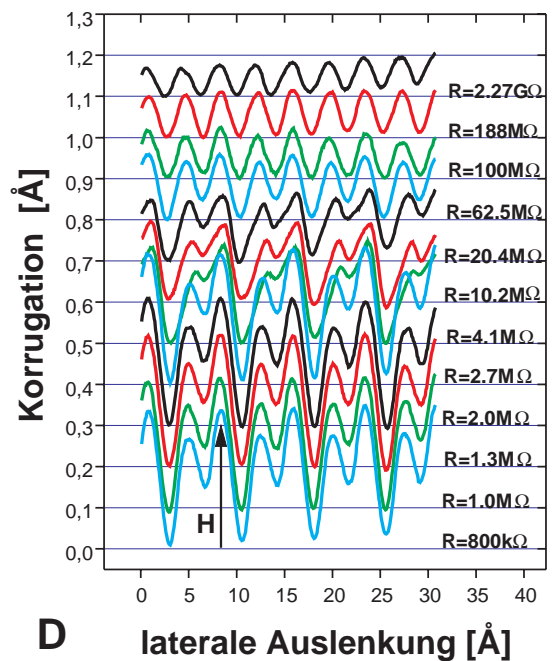
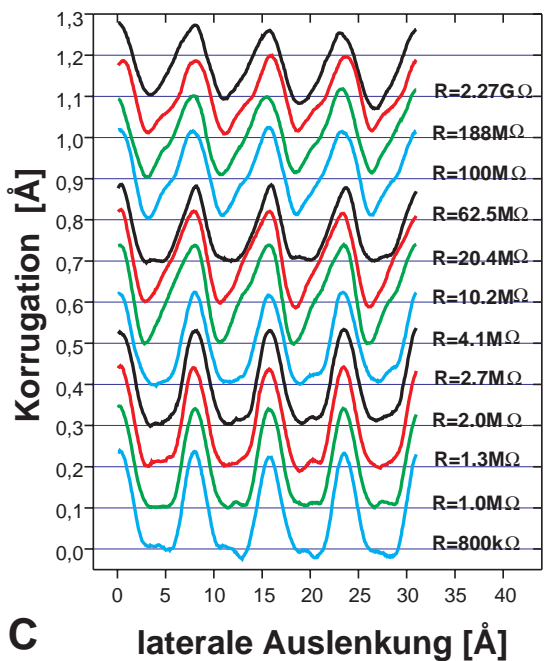
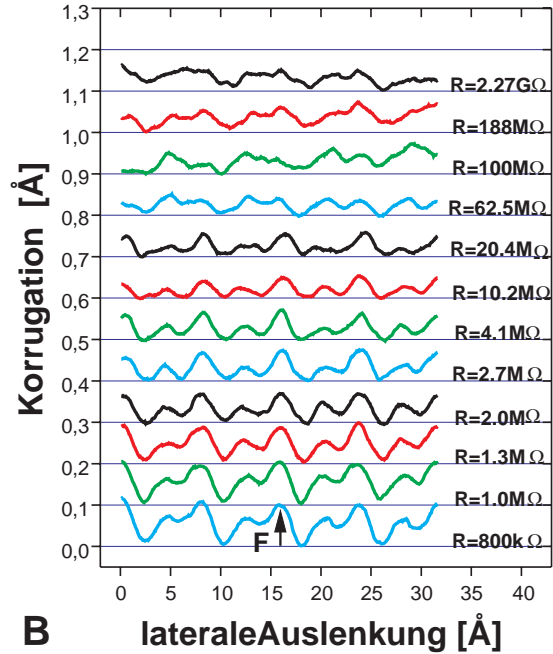
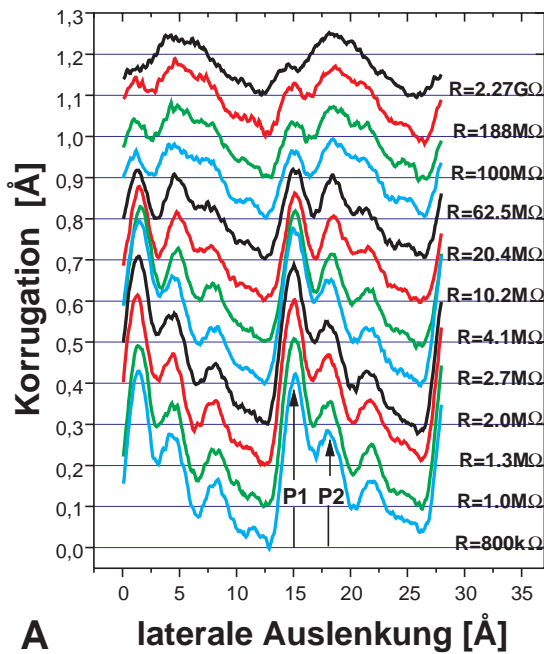


Abbildung 4.13: Datensätze von Sektionen aus RTM-Bildern, die bei verschiedenen Tunnelwiderständen gemessen wurden. Um einen Überlapp der Sektionen zu verhindern wurden sie jeweils gegeneinander verschoben. Die Richtungen A – D sind in Abb. 4.12 eingezeichnet.

Abständen aufgenommen wurden. Der Tunnelwiderstand wurde zwischen den Bildern jeweils etwa um eine Zehnerpotenz erniedrigt. Es wird unmittelbar deutlich, daß das RTM-Bild drastisch vom Abstand Spitze-Probe abhängt. Während bei hohen Tunnelwiderständen (großer Spitze-Probe Abstand) meandernde Linien beobachtet werden konnten [Abb. 4.11a)], zeigt ein bei niedrigem Tunnelwiderstand (kleiner Abstand) aufgenommenes Bild die atomare Struktur der Oberfläche [Abb. 4.11e)]. Die Aufnahmen in Abb. 4.11b)–d) verdeutlichen den Übergang zwischen den zuvor erläuterten Bildern in Abb. 4.11a) und e). Der Wechsel zwischen den für den jeweiligen Tunnelwiderstand typischen Bildern war in hohem Maße reproduzierbar.

Insgesamt wurde die W(110)/C-R(15×3)–rekonstruierte Oberfläche bei zwölf verschiedenen Tunnelwiderständen abgebildet. Anschließend extrahierte ich aus den Daten entlang vier hochsymmetrischer Achsen Schnitte für jeden Tunnelwiderstand. Die gewählten Achsen sind in Abb. 4.12 dargestellt und mit den Buchstaben A–D bezeichnet. Schließlich wurden die Daten von acht jeweils analogen Schnitten gemittelt, um das Signal-Rausch Verhältnis weiter zu verbessern. Das Ergebnis ist in Abb. 4.13 dargestellt. Um ein Überlappen der Schnittlinien zu verhindern wurden sie gegeneinander verschoben. Schnittlinien im jeweils oberen Abschnitt wurden bei hohen Tunnelwiderständen erzielt, während jene im unteren Abschnitt bei niedrigen Tunnelwiderständen gemessen wurden. Allgemein läßt sich feststel-

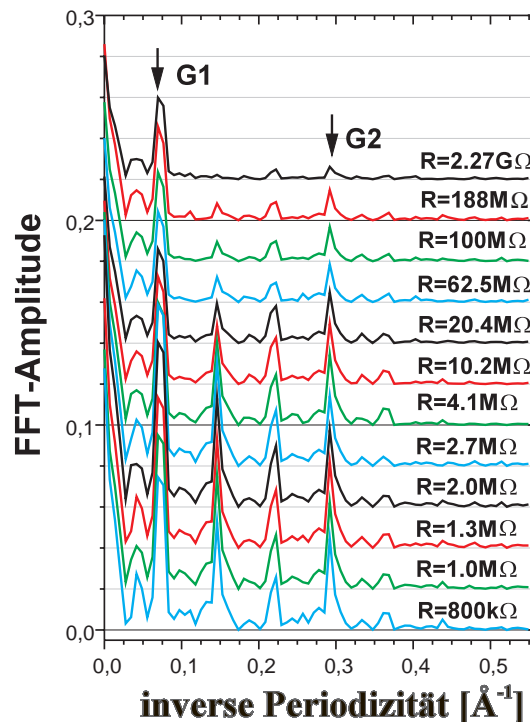


Abbildung 4.14: Fourier-transformierte der Sektionen A aus Abbildung 4.13. Den Maxima G1 und G2 entsprechen die Periodizitäten 13.7 Å und 3.425 Å der W(110)/C-R(15×3)–rekonstruierten Oberfläche entlang der $[\bar{1}11]$ –Richtung. Während das Maximum G2, welches Periodizitäten kurzer Wellenlänge repräsentiert, bei Erhöhung des Tunnelwiderstandes R auf ca. 10 % des ursprünglichen Wertes abnimmt, wird das Maximum G1 nur wenig kleiner. Dieses Verhalten entspricht einer Verringerung der lateralen Auflösung bei Erhöhung des Tunnelwiderstandes.

len: je niedriger der Tunnelwiderstand, desto größer die gemessene Korrugation. Die größte Korrugation wurde entlang der Achse A gemessen (bei $R = 0.8 \text{ M}\Omega : 0.4 \text{ \AA}$; bei $R = 2.27 \text{ G}\Omega : 0.15 \text{ \AA}$), die kleinste entlang der Achse B (bei $R = 0.8 \text{ M}\Omega : 0.1 \text{ \AA}$; bei $R = 2.27 \text{ G}\Omega : 0.05 \text{ \AA}$).

Neben der Abnahme der Korrugation mit steigendem Tunnelwiderstand R , die bereits früher gemessen und analysiert wurde [11], ist generell eine starke Dämpfung von Strukturen kleiner Periode unmittelbar zu erkennen. Um dies zu verdeutlichen, habe ich die in Abb. 4.13a) dargestellten Schnittlinien Fourier-transformiert und erneut gegeneinander verschoben aufgetragen (Abb. 4.14). Die Maxima bei $G_1 = 0.073 \text{ \AA}^{-1}$ und bei $G_2 = 0.292 \text{ \AA}^{-1}$ entsprechen den Periodizitäten 13.7 \AA und 3.425 \AA der $W(110)/C-R(15 \times 3)$ -rekonstruierten Oberfläche in der $[\bar{1}11]$ -Richtung. Alle anderen Maxima wurden entweder durch höhere Harmonische verursacht ($G = 0.146 \text{ \AA}^{-1}$ und $G = 0.219 \text{ \AA}^{-1}$) oder sind Artefakte aufgrund der endlichen Länge der Schnittlinie ($G = 0.036 \text{ \AA}^{-1}$). Die Graphen zeigen deutlich, daß die Amplitude des Maximums bei $G_2 = 0.292 \text{ \AA}^{-1}$ mit einer Erhöhung des Tunnelwiderstandes um mehr als vier Zehnerpotenzen auf 10% des ursprünglichen Wertes abnimmt, während die Amplitude des Maximums bei $G_1 = 0.073 \text{ \AA}^{-1}$ nur um 40 % abnimmt. Dieses Verhalten entspricht einer Abnahme des Auflösungsvermögens des RTM und trägt maßgeblich zur in Abb. 4.11 beobachteten Abhängigkeit der RTM-Aufnahmen vom Abstand Spitze-Probe bei.

Diskussion

Im folgenden soll die Abhängigkeit der gemessenen Korrugation von der Periode und dem Abstand Spitze-Probe theoretisch behandelt werden. Wie schon im Kapitel 2.2 ausgeführt, gab es verschiedene theoretische Ansätze, um Auflösungsvermögen und gemessene Korrugation des STM zu erklären, etwa von Tersoff und Hamann [3, 9], Garcia et al. [4], Stoll et al. [6] und Chen [16]–[18].

Nach der Theorie von Tersoff und Hamann [3, 9] wird das räumliche Auflösungsvermögen des RTM durch geometrische Parameter bestimmt, d.h. den effektiven Spitzendurchmesser und den Abstand Spitze-Probe. Dieser Ansatz beschreibt unter realistischen Annahmen die an rekonstruierten Metalloberflächen gemessenen Korrugationen. Die Ladungsdichte $\rho(\vec{r}, E)$ einer periodischen Oberfläche wird in dieser Theorie Fourier-entwickelt:

$$\rho(\vec{r}, E) = \sum_{\vec{G}} \rho_{\vec{G}}(\vec{r}, E) \cdot \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (4.1)$$

wobei \vec{G} ein reziproker Gittervektor der Oberfläche ist. Die Korrugation Δ wird über die vertikalen Extrempositionen der Tunnelspitze z_+ , z_- definiert durch

$$\Delta \stackrel{\text{def}}{=} z_+ - z_- \quad (4.2)$$

Tersoff und Hamann zeigten, daß die Korrugation Δ exponentiell mit dem Abstand Spitze-Probe abnimmt:

$$\Delta \propto \exp(-\beta z) \quad (4.3)$$

wobei die Abklinglänge β eine starke Abhängigkeit vom reziproken Gittervektor aufweist:

$$\beta \approx (1/4)\kappa^{-1}\vec{G}^2 \quad (4.4)$$

mit

$$\kappa = \hbar^{-1} \cdot \sqrt{2m\phi}. \quad (4.5)$$

Im folgenden wurde die Austrittsarbeit ϕ sowohl als räumlich homogen als auch als identisch für Spitze und Probe angenommen. Auf Grundlage der Gleichungen 4.3 und 4.4 sagt die Theorie bei Vergrößerung des Spitze–Probe Abstandes eine Dämpfung höherer Fourier–Komponenten um den Faktor $\exp(-(1/4)\kappa^{-1}\vec{G}^2 z)$ voraus. Unglücklicherweise ist der tatsächliche Abstand Spitze–Probe für uns nicht meßbar. Allerdings läßt sich herleiten [Glg. 2.13], daß

$$\frac{1}{R} \propto \exp(-2\kappa z). \quad (4.6)$$

Indem wir die Gleichungen 4.3, 4.4 und 4.6 kombinieren und die relative Korrugation Δ/Δ_0 und den relativen Tunnelwiderstand R/R_0 einführen, ergibt sich:

$$\ln \frac{\Delta/\Delta_0}{\vec{G}^2} \propto \frac{1}{8\kappa^2} \ln \left(\frac{R_0}{R} \right). \quad (4.7)$$

In Abb. 4.15 ist $\ln \left((\Delta/\Delta_0) / \vec{G}^2 \right)$ der in Abb. 4.13 eingezeichneten Maxima der Korrugation gegen $\ln(R_0/R)$ aufgetragen. Die willkürlich gewählten Referenzwerte sind $R_0 = 2.27 \text{ G}\Omega$ und $\Delta_0(R_0)$. Offensichtlich besteht ein linearer Zusammenhang, wie er auch von Glg. 4.7 vorhergesagt wird. Während die Datensätze P2, F und H näherungsweise die gleiche Steigung besitzen, ist jene des Datensatzes P1 drei– bis viermal größer. Durch Kombination der Gleichungen 4.5 und 4.7 wird ersichtlich, daß die Steigung der Graphen in Abb. 4.15

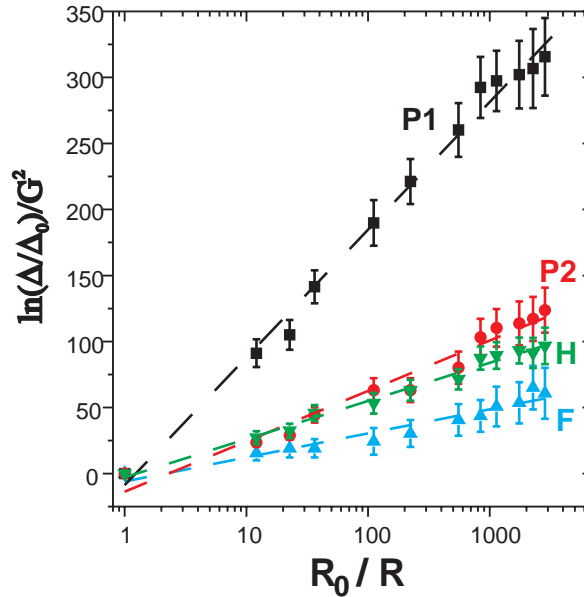


Abbildung 4.15: Auftragung von $\ln \left((\Delta/\Delta_0) / \vec{G}^2 \right)$ der in Abb. 4.13 eingezeichneten Maxima der Korrugation gegen $\ln(R_0/R)$. Es ergibt sich das theoretisch vorhergesagte lineare Verhalten für verschiedene reziproke Gittervektoren \vec{G} (P1 und P2: $\vec{G} = 0.073\text{\AA}^{-1}$; F und H: $\vec{G} = 0.13\text{\AA}^{-1}$). Die Steigung für jeden Datensatz ist umgekehrt proportional zur lokalen Austrittsarbeit ϕ .

reziprok zur lokalen Austrittsarbeit ist. Es scheint, als sei die lokale Austrittsarbeit ϕ auf der W(110)/C-R(15×3)- Oberfläche nicht räumlich homogen. Am deutlichsten läßt sich diese räumliche Inhomogenität in den in Abb. 4.13a) dargestellten Daten erkennen. Während das mit P1 bezeichnete Maximum bei Erhöhung des Tunnelwiderstandes (Abstandes Spitze–Probe) deutlich abnimmt, ist die Dämpfung des Maximums P2 sehr viel schwächer. Eine mögliche Erklärung für die Inhomogenität der Austrittsarbeit entlang der Achse A in Abb. 4.12 ist das Vorhandensein zweier unterschiedlicher atomarer Spezies, sprich der Elemente Kohlenstoff und Wolfram.

Wie ich schon im Kapitel 2.2 erläutert habe, kann das mit störungstheoretischem Ansatz entwickelte Tunnelmodell zwar die mit dem Rastertunnelmikroskop (RTM) an rekonstruierten Metalloberflächen gemessene Korrugation und das laterales Auflösungsvermögen erklären; jedoch ist unter der Annahme realistischer Werte sowohl für den effektiven Durchmesser der Tunnelspitze als auch für den Abstand Spitze–Probe nicht zu erwarten, daß reine und damit unrekonstruierte dichtgepackte Metalloberflächen atomar aufgelöst werden können. Dies ist hingegen zuerst an Al(111) [11] und später auch an anderen Metallen gelungen.

Indem Chen [16]–[18] das Tunnel–Matrixelement M für elektronische Zustände mit $l \neq 0$ berechnete, entwickelte er eine RTM–Theorie, die atomare Auflösung auch an dichtgepackten Metalloberflächen vorhersagt. Die Einbeziehung solcher Zustände ist berechtigt, da die Mehrzahl aller RTM–Experimente mit W– oder Pt/Ir–Spitzen durchgeführt wurden. Die elektronische Struktur der Elemente W, Pt und Ir wird aber durch lokalisierte d_{z^2} –Zustände bestimmt, was z.B. für die W(100)–Oberfläche experimentell und theoretisch abgesichert ist [18]. Für lokalisierte d_{z^2} –Zustände kommt Chen zu einer von der Periodizität abhängigen Korrugationserhöhung

$$F_{enh} = M^2 = \left(\frac{3\pi^2 \cdot \vec{G}^2}{2\kappa^2} \right)^2. \quad (4.8)$$

Diese Theorie liefert auch für dichtgepackte Metalloberflächen realistische, d.h. mit dem Experiment konsistente Werte für die Korrugation.

Ich möchte im folgenden die gemessene Dämpfung verschiedener Fourier–Komponenten mit den Vorhersagen der RTM–Theorien von Tersoff und Hamann bzw. Chen quantitativ vergleichen. Dazu betrachte ich erneut den in Abb. 4.14 dargestellten Datensatz. In Abb. 4.16 ist für verschiedene reziproke Gittervektoren der Logarithmus der normalisierten Amplituden im Fourierspektrum gegen den Logarithmus des reziproken Tunnelwiderstandes aufgetragen. Der gemäß Glg. 4.7 erwartete lineare Zusammenhang stellt sich im Rahmen des Fehlers ein.

Jedoch ist unter Annahme des RTM–Modelles von Tersoff und Hamann mit seiner s –artigen Spitze zu erwarten, daß die Steigung der Geraden in doppelt–logarithmischer Auftragung mit G^2 skaliert (siehe Glg. 4.7). Da die betrachteten reziproken Gittervektoren G sich um den Faktor vier unterscheiden, sollte die Steigung der Amplitude in der Fouriertransformierten bei $G = 0.292 \text{ \AA}^{-1}$ 16–mal größer sein als die entsprechende Steigung für $G = 0.073 \text{ \AA}^{-1}$. Die Auswertung ergibt jedoch nur einen Faktor 2.56. Dieses Ergebnis ist in quantitativem Widerspruch zum Modell von Tersoff und Hamann.

Wie schon erwähnt wird die elektronische Struktur sowohl der W– als auch der Pt/Ir–Spitzen durch lokalisierte d_{z^2} –Zustände bestimmt, die durch ihre große Abklinglänge κ viel weiter aus der Oberfläche herausragen als 6s– oder 5d–Zustände [18]. Indem ich Glg. 4.8

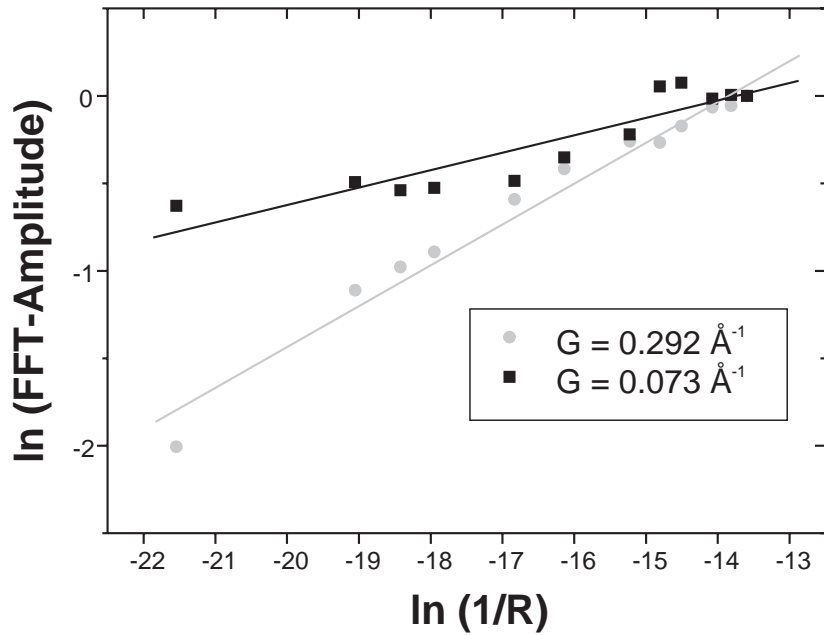


Abbildung 4.16: Auftragung der normalisierten Amplituden verschiedener reziproker Gittervektoren aus Abb. 4.14 gegen den Logarithmus des reziproken Tunnelwiderstandes. Wie gemäß Glg. 4.7 erwartet, ergibt sich im Rahmen des Fehlers ein linearer Zusammenhang.

auf die vorliegende räumliche Periodizität in der $[\bar{1}11]$ -Richtung der $W(110)/C-R(15 \times 3)$ -rekonstruierten Oberfläche anwende, erhalte ich $F_{enh} = 1.12$ für $G = 0.073 \text{ \AA}^{-1}$ und $F_{enh} = 3.70$ für $G = 0.292 \text{ \AA}^{-1}$. Folglich sagt das Modell von Chen voraus, daß die Steigung für beide oben erwähnte reziproke Gittervektoren sich um den Faktor 4.84 unterscheiden. Obgleich eine signifikante Abweichung zu den experimentellen Werten besteht, die einen Faktor 2.56 ergaben, so beschreibt das Modell von Chen das Experiment doch weitaus besser als jenes von Tersoff und Hamann. Erneut ist eine mögliche Erklärung für die verbleibende Abweichung zwischen Theorie und Experiment die räumliche Inhomogenität der lokalen Austrittsarbeit⁴.

Zusammenfassend zeigt die detaillierte Analyse von RTM-Daten der $W(110)/C-R(15 \times 3)$ -Oberfläche, daß die RTM-Theorie von Tersoff und Hamann nur gilt solange $1 + 1.5\pi^2\kappa^{-2}\vec{G}^2 \approx 1$, während für Objekte kleiner Periodizität die Theorie von Chen besser die Realität beschreibt.

⁴In Anwesenheit von Krafteffekten auf die Tunnelbarriere sollte hier präziser von der scheinbaren Barrierehöhe gesprochen werden [13].

Kapitel 5

Eisen auf $W(110)/C-R(15 \times 3)$ und $W(110)-(1 \times 1)$

Die Heteroepitaxie dünner Filme bietet die Möglichkeit, Festkörper in Strukturen zu stabilisieren, die sich drastisch von jenen volumenartiger Einkristalle unterscheiden. Dies gilt qualitativ für die Kristallsymmetrie und quantitativ für die Gitterkonstante. Mit der kristallinen Struktur der Materialien ändern sich auch deren Eigenschaften. Besonders intensiv wurden in der Vergangenheit die elektronischen und magnetischen Eigenschaften von dünnen 3d-Übergangsmetall-Filmen sowohl auf Edelmetallsubstraten wie Fe/Cu(100 [73] und Co/Cu(100) [74] als auch auf hochschmelzenden 5d-Übergangsmetall-Substraten wie z.B. Fe/W(110) [30, 58, 31], [75]–[80] untersucht. Aus bereits in 3.2 dargelegten Gründen wählte auch ich für die Untersuchungen das System Fe/W(110). Die Präparation der Oberfläche ist relativ unkritisch und es zeigt sich keine Durchmischung, wie sie z.B. für Fe/Cu(100) bekannt ist. Nach Untersuchungen von Fe-Atomen und -Clustern auf $W(110)/C-R(15 \times 3)$ möchte ich kurz das Wachstum von Fe/W(110) bei Raumtemperatur als auch bei erhöhter Substrattemperatur beschreiben. Es folgen Ergebnisse, die mit spektroskopischen Betriebsarten des Rastertunnelmikroskops (RTM) gemessen wurden. Die Konsistenz mit Arbeiten anderer Autoren wird geprüft.

5.0.3 Fe-Atome und -Cluster auf $W(110)/C-R(15 \times 3)$

In der Vergangenheit wurde das kovalente Bindungsverhalten verschiedener Adsorbate auf Halbleiteroberflächen mit dem Rastertunnelmikroskop (RTM) intensiv studiert. Werden jedoch Metallsubstrate verwendet, so ist die Abbildung der Adsorbate auf jene Fälle beschränkt, bei denen die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat hinreichend groß ist, um die Oberflächendiffusion zu unterbinden. Diese Bedingung ist z.B. für O auf Ni und C auf Al erfüllt [81]. Um andere nur schwach an das Metall-Substrat gebundene Adsorbate — wie Edelgasatome [82, 83], CO [84, 85] oder Metallatome [86, 87] — mit dem RTM abzubilden, mußten hinreichend niedrige Temperaturen gewählt werden, bei denen die Oberflächendiffusion vernachlässigbar ist.

Die Oberflächendiffusion ist das dynamische Gleichgewicht zwischen der thermischen Bewegung der Adsorbate und dem sie bindenden chemischen Potential des Substrates. Um die Oberflächendiffusion zu verringern gibt es also generell zwei Möglichkeiten:

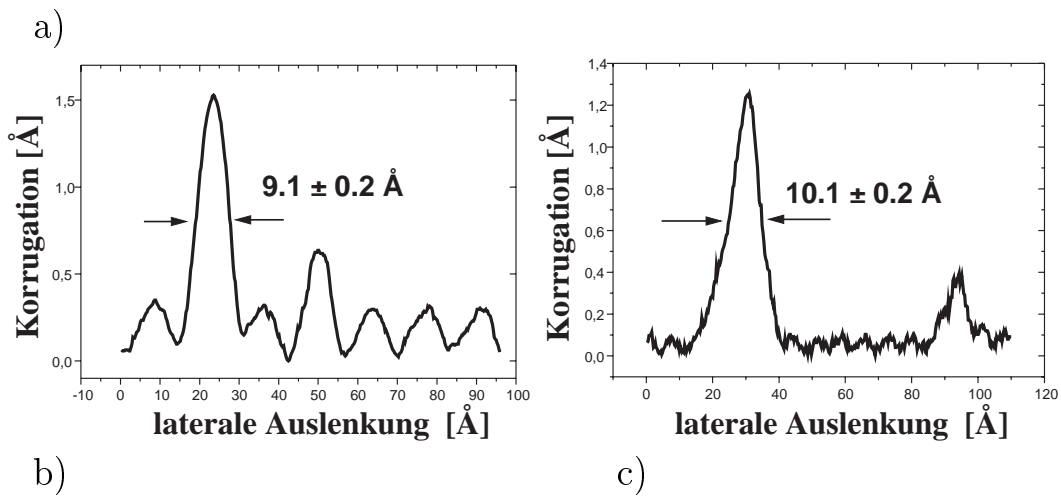
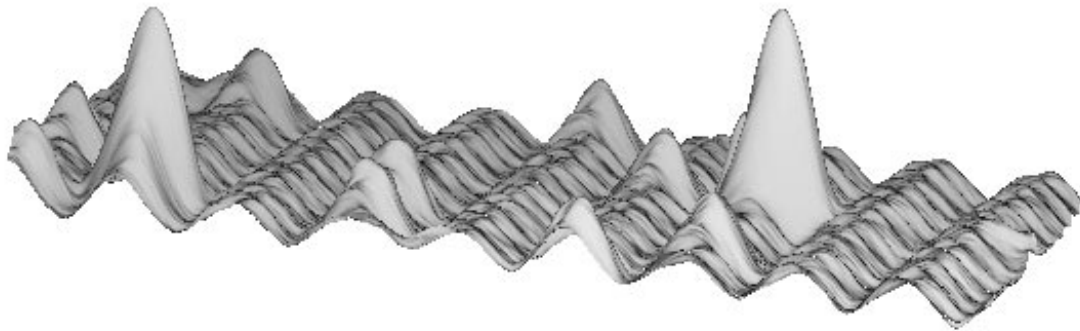


Abbildung 5.1: **a)** Zwei auf der $W(110)/C-R(15 \times 3)$ -Oberfläche befindliche Fe-Atome (Rasterbereich: $12 \text{ nm} \times 9 \text{ nm}$). Ihre Höhe beträgt $1.5 \pm 0.1 \text{ \AA}$. Es wurden nur wenige Promille einer Monolage Fe aufgedampft. Die entlang der Linien A und B gemessene Korrugation **b)** senkrecht und **c)** parallel zu den Zick-Zack-Linien des Substrates wird in Schnitten deutlich. Offensichtlich ist die Halbwertsbreite senkrecht zu den Zick-Zack-Linien kleiner als parallel dazu.

- Die Temperatur und damit die thermische Bewegung der Teilchen verringern.
- Das chemische Potential des Substrates erhöhen.

Das RTM-Bild einer typischen $W(110)/C-R(15 \times 3)$ -Oberfläche wurde bereits in Abb. 4.6 präsentiert. Auf der rekonstruierten Oberfläche finden sich Erhebungen, deren Höhe $0.4 \pm 0.1 \text{ \AA}$ beträgt. Vermutlich handelt es sich bei diesen Erhebungen um nicht-metallische Adsorbate aus dem Restgas. Wegen ihrer geringen elektronischen Zustandsdichte am Fermi-Niveau ist die mit dem RTM gemessene Höhe von vielen Nicht-Metallen kleiner als ihr Atomradius (ca. $2.5\text{--}5 \text{ \AA}$).

Wurden wenige Prozent einer Monolage Fe auf die $W(110)/C-R(15 \times 3)$ -Oberfläche aufgedampft¹, so konnten mit dem RTM zusätzlich Erhebungen der Höhe $1.5 \pm 0.1 \text{ \AA}$ gemessen

¹Die Aufdampftrate betrug $\theta = 0.5 \text{ ML} \cdot \text{s}^{-1}$. Die Aufdampfzeiten, die nötig waren, um Fe-Atome auf der Oberfläche nachweisen zu können, ließen sich nicht exakt bestimmen. Deshalb soll hier auf eine genauere Angabe der Schichtdicke Θ verzichtet werden.

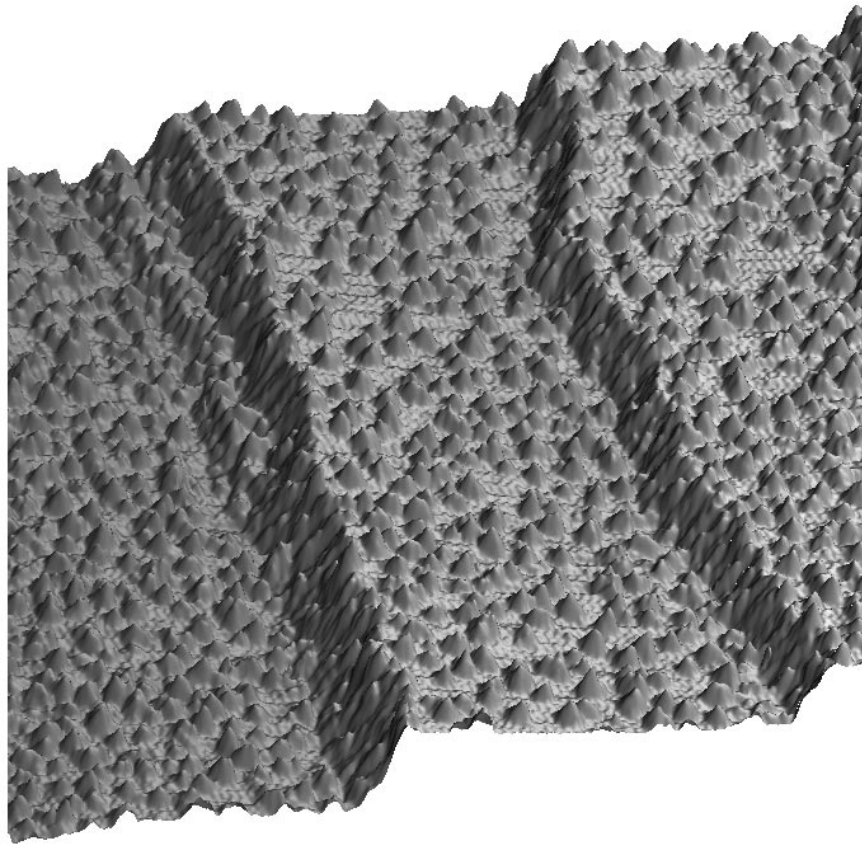
werden — deutlich mehr als für die nicht-metallischen Adsorbate [Abb. 5.1a)]. Die Abbildungen 5.1b) und c) zeigen Schnitte durch die Erhebungen senkrecht und parallel zu den Zick-Zack-Streifen des Substrates. Die Halbwertsbreite (HWB) ist mit $9.1 \pm 1.0 \text{ \AA}$ senkrecht zu den Zick-Zack-Streifen etwas geringer als parallel zu ihnen ($\text{HWB} = 10.1 \pm 1.0 \text{ \AA}$). Diese Werte sind im Rahmen der Meßgenauigkeit unabhängig von den Tunnelparametern und konsistent mit RTM-Daten von Fe-Atomen auf Pt(111), die bei einer Temperatur $T = 4 \text{ K}$ gewonnen wurden [87]. Ich interpretiere die Erhebungen daher als einzelne Fe-Atome.

Im Gegensatz zur W(110)/C-R(15×3)- ließen sich auf der reinen W(110)-Oberfläche keine Fe-Atome abbilden. Vielmehr zeigten sich entweder Erhebungen einer Halbwertsbreite von mehr als 15 \AA oder gar keine Erhebungen. Vermutlich sind die Fe-Atome auf der reinen W(110)-Oberfläche bei Raumtemperatur derart mobil, daß sie entweder kleine Cluster mit der o.g. Halbwertsbreite bilden, oder an den Stufen des Substrates adsorbiert werden. Mit diesem Unterschied im Adsorptionsverhalten von Metallen bei Raumtemperatur zwischen der W(110)/C-R(15×3)- und der reinen W(110)-Oberfläche wird deutlich, das das modifizierte chemische Potential der rekonstruierten Oberfläche die Diffusion des Adsorbates reduziert.

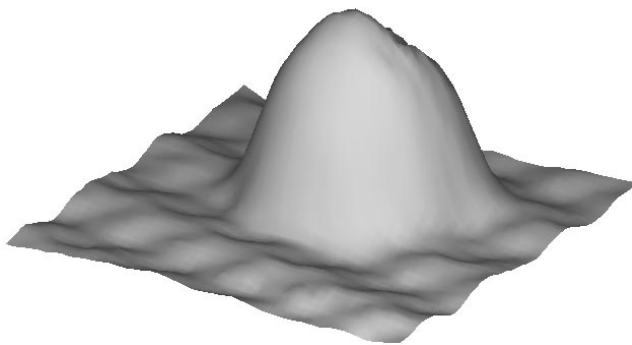
Wurden einige Prozent einer Monolage auf das rekonstruierte Substrat gedampft, so waren auch auf dieser Oberfläche mit dem RTM nur noch Erhebungen mit einer HWB von mehr als 14 \AA zu sehen. Abbildung 5.2a) zeigt das RTM-Bild einer Vielzahl solcher Cluster. Ihre Höhe beträgt $1.5 - 2.5 \text{ \AA}$. Ein einzelner Cluster ist in Abb. 5.2b) abgebildet. Basierend auf der Fähigkeit die Tunnelspitze über einzelnen Clustern oder dem rekonstruierten Substrat zu positionieren wurde dI/dV -Spektroskopie durchgeführt. Die resultierenden Spektren zeigt Abb. 5.2c). Während das über der W(110)/C-R(15×3)-Oberfläche aufgenommene Spektrum (Kurve A) keine charakteristischen Merkmale zeigt, hat die über dem Fe-Cluster aufgenommene dI/dV -Kennlinie (Kurve B) ein deutliches Maximum bei einer Tunnelspannung $U_{gap} = 0.5 \text{ V}$ (unbesetzte Zustände). Ein ähnlicher Zustandsdichtepeak wurde auch von anderen Autoren bei niedrigen Temperaturen an Fe-Atomen auf Pt(111) gemessen [87]. Der Zustandsdichtepeak über einzelnen Fe-Adsorbaten scheint damit unabhängig von dem verwendeten Substrat zu sein. Deutlich wird dieses, wenn man Tunnelspektren betrachtet, die über den oben erwähnten nicht-metallischen Adsorbaten gemessen wurden (Kurve C). Ihre differentielle Leitfähigkeit ist deutlich kleiner als jene von Substrat und Clustern. Ein Zustandsdichtepeak tritt über nicht-metallischen Adsorbaten nicht auf.

5.1 Wachstum von Fe/W(110)

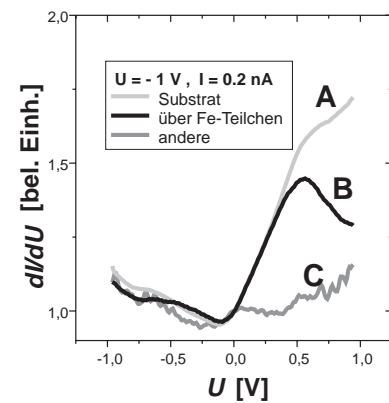
Das Wachstum von Eisen auf W(110)-Substraten und sein Wechselspiel mit den magnetischen Eigenschaften wurde in den letzten Jahren ausgiebig studiert [30, 31, 80, 88]. Sowohl Wolfram als auch Eisen kristallisieren in der bcc-Struktur. Allerdings unterscheiden sich ihre Gitterkonstanten sehr stark: $a_W = 3.165 \text{ \AA}$, $a_{Fe} = 2.866 \text{ \AA}$. Damit besteht zwischen beiden eine große Gitterfehlpassung $f \stackrel{\text{def}}{=} \frac{a_W - a_{Fe}}{a_W} = 9.4 \%$. Trotz dieser großen Gitterfehlpassung wächst Fe in der ersten atomaren Lage pseudomorph auf W(110), d.h. nicht nur in der gleichen Kristallstruktur wie das Substrat sondern auch mit derselben Gitterkonstante. Dies ist überraschend, wenn man sich veranschaulicht, welche Energie nötig ist, um ein Stück Eisen um ca. 10 % in Länge *und* Breite zu dehnen. Der Fe-Film steht unter enormem Stress. Was aber stabilisiert ihn in dieser vermeindlich ungünstigen Struktur? Vergleicht man die freien



a)



b)



c)

Abbildung 5.2: **a)** Fe-Cluster auf dem W(110)/C-R(15×3)-Substrat (Bildbereich: 70 nm × 70 nm; $I = 0.15 \text{ nA}$; $U = 250 \text{ mV}$). Die Cluster haben eine Halbwertsbreite von mehr als 14 Å und eine Höhe von 1.5–2.5 Å. **b)** RTM-Bild eines einzelnen Fe-Clusters. **c)** dI/dV -Kennlinien, die über der W(110)/C-R(15×3)-Oberfläche (Kurve A), Fe-Clustern (Kurve B) und nicht-metallischen Adsorbaten gemessen wurden (Kurve C). Die differentielle Leitfähigkeit dI/dV zeigt über den Fe-Clustern ein deutliches Maximum bei einer Tunnelspannung $U = 0.5 \text{ V}$ (unbesetzte Zustände).

Oberflächenenergien von Wolfram und Eisen, so wird der Grund offensichtlich. Während das Substrat eine hohe Oberflächenenergie $\gamma_{\text{W}} = 2.9 \text{ Jm}^{-2}$ besitzt, ist jene von Eisen mit $\gamma_{\text{Fe}} = 2.0 \text{ Jm}^{-2}$ sehr viel niedriger [89]. Damit ist es für das System Fe/W(110) trotz der großen Gitterfehlpassung energetisch günstiger, die Oberfläche mit Eisen zu bedecken.

Wachstum bei 300 K

Wird das Substrat während des Aufdampfens des Fe-Filmes bei Raumtemperatur gehalten, so ist das Wachstum zunächst dominiert von zwei-dimensionalen Fe-Inseln. Nur ein geringer Teil des aufgedampften Materials lagert sich an den Stufen des Substrates an. Das Verschmelzen der Inseln ist gehemmt (*Koaleszenzhemmung*). Für $\Theta < 0.6 \text{ ML}$ verbleibt zwischen zwei Inseln stets ein Kanal. Erst bei $\Theta \geq 0.6 \text{ ML}$ wachsen benachbarte Inseln zusammen. Die Nukleation von Keimen der zweiten Monolage beginnt erst unmittelbar bevor die erste Monolage geschlossen ist. Dabei ist die Zahl der Keime etwa um den Faktor 3 kleiner als in der ersten Lage, was von einer höheren Oberflächenbeweglichkeit von Fe/Fe(110) verglichen mit Fe/W(110) herrührt. Das vordem isotrope Wachstum zeigt nun eine Anisotropie entlang der [001]-Richtung. Die Keimbildung in der dritten Lage setzt genau dann ein, wenn die Ausdehnung der Inseln der zweiten Lage in $[1\bar{1}1]$ -Richtung $7.9 \pm 1.2 \text{ nm}$ überschreitet [88]. Sie geht einher mit einer lokalen Relaxation des Filmes, die die zunächst pseudomorph gewachsene zweite Monolage einschließt. Von der dritten Lage Fe an bildet sich ein seit langem bekanntes Versetzungsnetzwerk aus. Dieses wird im nächsten Absatz noch näher erläutert werden. Die Rauigkeit des Fe-Filmes nimmt nun stark zu, da die $(n + 1)$ -te Lage mit dem Wachstum beginnt lange bevor die n -te Lage vollendet ist.

Abbildung 5.3a)–c) zeigt exemplarisch die Topographie bei Raumtemperatur gewachsener Fe-Filme auf W(110) bei Bedeckungen von 0.8, 1.3 bzw. 10 ML².

²Wenn im folgenden von Monolagen (ML) die Rede ist, so sind immer — auch bei hohen Bedeckungen — pseudomorphe Monolagen gemeint. Wegen der Fehlpassung zwischen Eisen und Wolfram unterscheidet sich die pseudomorphe Bedeckung von der sichtbaren nachdem die Relaxation eingesetzt hat.

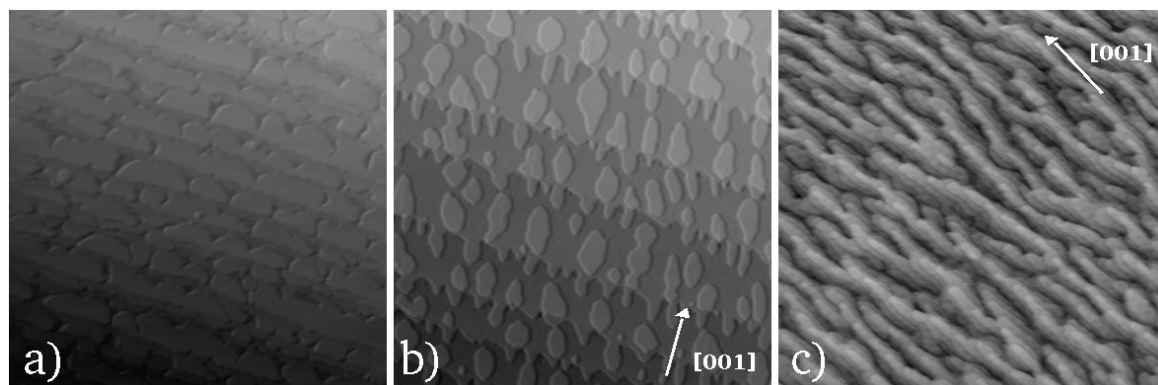


Abbildung 5.3: Wachstum von Fe/W(110) bei Raumtemperatur. Die Bedeckung beträgt a) 0.8 ML, b) 1.3 ML und c) 10 ML.

Wachstum bei erhöhter Substrattemperatur

Eine Erhöhung der Substrattemperatur T_{sub} führt zu einer größeren Beweglichkeit der aufgedampften Fe-Atome auf der Oberfläche. Bereits bei $T_{Sub} = 570$ K wächst Fe in Streifen entlang der Substratstufen anstatt freie Inseln auf den atomar flachen Terrassen des W(110)-Einkristalls zu bilden [30] (siehe Abb. 5.4). Bis zu einer Bedeckung $\Theta = 1.3$ ML wächst der Fe-Film pseudomorph. Wird die Bedeckung weiter erhöht, so bilden sich nicht-periodische Versetzungslinien entlang der [001]-Richtung mit einem mittleren Abstand von ≈ 46 Å aus. Oberhalb von $\Theta = 1.5$ ML wechselt der Wachstumsmodus vom Stufen-Wachstum zu anisotropem Wachstum entlang der [001]-Richtung. In der dritten Monolage werden die Versetzungslinien periodisch (Abstand 27 Å) und von der vierten Monolage an erscheint ein zwei-dimensionales Versetzungsnetzwerk. Um die Fehlpassung zwischen Film und Substrat auszugleichen, muß im Mittel je 9.4 atomarer Reihen eine Reihe Fe-Atome eingefügt werden. Einige Atome werden auf Plätze gedrängt, die keine ausgezeichneten Gitterplätze sind. Dieses ist in Abb. 5.5 angedeutet. Legt man maßstabsgetreu ein Fe(110)-Gitter über ein W(110)-Gitter so entsteht ein sogenanntes Moiré-Muster. Für das Auftreten des zwei-dimensionalen Netzwerkes im RTM-Bild, welches näherungsweise Kurven konstanter Ladungsdichte mißt, wurden zwei mögliche Erklärungen vorgeschlagen, die sich nicht ausschließen [80]:

- Die Fe-Atome werden mechanisch aus dem Gitter gedrängt. Die gemessene Korrugation von ca. 0.4–0.6 Å entspricht den vertikalen Auslenkungen der Atome aus einer idealen Gitterposition.
- Die an unterschiedlichen Gitterplätzen sitzenden Atome besitzen eine unterschiedliche elektronische Struktur nahe des Fermi-Niveaus.

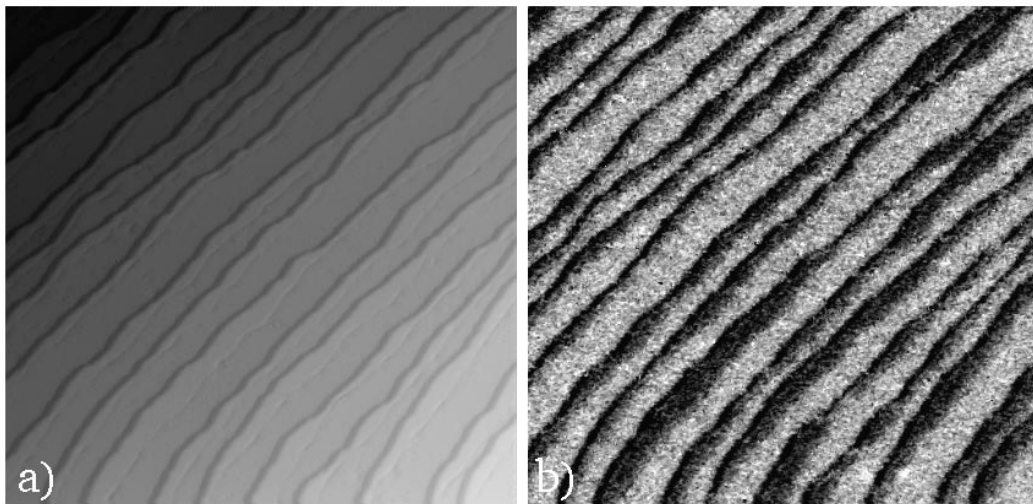


Abbildung 5.4: **a)** Topographie von 0.25 ML Fe/W(110) (Bildbereich: 60 nm \times 60 nm; $I = 0.5$ nA; $U = -0.1$ V). Das Eisen lagert sich an den Stufen des Substrates an. **b)** dI/dz -Signal der Oberfläche ($z_{mod} \approx 0.15$ Å). Wie theoretisch vorhergesagt [76], wird über der Fe-Monolage die kleinere Austrittsarbeit ϕ (Barrierenhöhe) gemessen. Eisen erscheint daher dunkler als das W-Substrat.

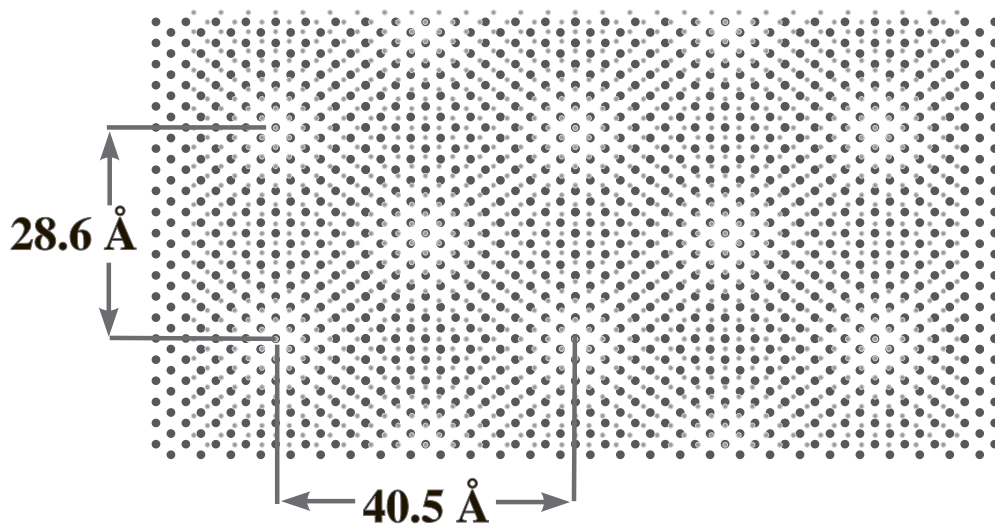


Abbildung 5.5: Prinzipskizze zur Entstehung des Moiré-Musters bei Fe-Filmen der lokalen Schichtdicke $4 \leq \Theta_{loc} \leq 12$ auf W(110). Da sich die Gitterkonstanten um 9.4 % unterscheiden, werden Atome der relaxierten Fe-Lage aus ihren Gitterplätzen gedrängt.

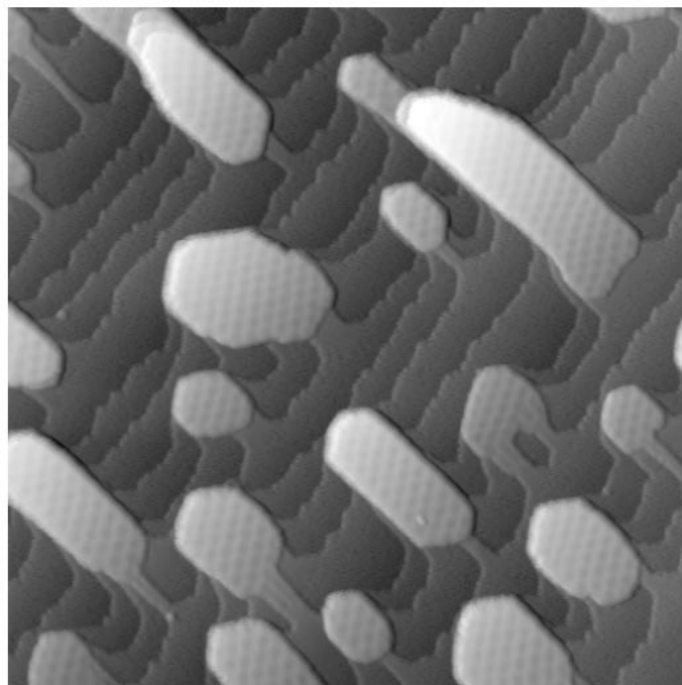


Abbildung 5.6: Übersteigt die mittlere Bedeckung der W(110)-Oberfläche mit Fe eine Monolage, so bildet das überschüssige Material nach dem Tempern hohe Inseln (Bildbereich: $120 \text{ nm} \times 120 \text{ nm}$; $I = 0.5 \text{ nA}$; $U = -1.5 \text{ V}$). Die Inseln sind von der zweiten Monolage an relaxiert. Es entsteht das zwei-dimensionale Versetzungsnetzwerk (siehe Abb. 5.5).

Die Korrugation des Versetzungsnetzwerkes wird mit steigender Bedeckung immer kleiner und geht bei ca. 12 ML im Rauschen des z -Signales unter ($z_{Rausch} \approx 0.05 \text{ \AA}$).

Abbildung 5.6 zeigt RTM-Aufnahmen von Fe-Filmen auf W(110), die zwar bei Raumtemperatur aufgedampft aber anschließend getempert wurden. Die Wachstumscharakteristik ist quasi identisch mit jenen Filmen, die bei erhöhter Substrattemperatur aufgedampft werden.

5.2 Rastertunnelspektroskopie an Fe/W(110)

Im Gegensatz zu konventionellen Analysemethoden, die über makroskopische Bereiche mitteilen, ermöglicht es die Tunnelspektroskopie, die lokalen elektronischen Eigenschaften zu vermessen. In der Vergangenheit sind vor allem Halbleiteroberflächen untersucht worden [25, 71, 90]. Durch die Bandlücke zeigen Halbleiter deutliche Merkmale in den dI/dU -Spektren. Die Zuordnung elektronischer Zustände gelang mit subatomarer Auflösung [23]. Im Gegensatz dazu sind tunnelspektroskopische Untersuchungen an Metalloberflächen selten in der Literatur zu finden. In den letzten Jahren stieg das Interesse, getrieben vor allem durch die Beobachtung von Interferenzeffekten an atomaren Stufen auf (111)-Oberflächen von Edelmetallen [91, 92, 93]. Die hierfür verantwortlichen Elektronen aus Oberflächenzuständen sind aus Photoemissionsexperimenten wohlbekannt. Andere Metalloberflächen sind mit dem Rastertunnelmikroskop (RTM) nur in wenigen Einzelfällen spektroskopisch untersucht worden [94, 95]. Dabei wurde die Möglichkeit, die Spitze über die Oberfläche zu rastern und damit eine Ortsauflösung zu erzielen nur, bei tiefen Temperaturen genutzt [95].

In den nächsten Abschnitten werde ich von meinen Messungen mittels Rastertunnelspektroskopie (RTS) an Eisenfilmen auf reinen W(110)-Oberflächen berichten. Damit erstrecken sich die RTS-Untersuchungen von der Spektroskopie einzelner kleiner Cluster — die Ergebnisse wurden bereits in 5.0.3 dargestellt — bis hin zu dicken Filmen, die die Eigenschaften der Oberfläche volumenartiger Einkristalle aufweisen.

5.2.1 Messungen mit nicht-ferromagnetischen Spitzen

Wie bereits in 5.0.3 dargestellt, zeigten Messungen der differentiellen Leitfähigkeit dI/dU über Fe-Clustern auf der rekonstruierten W(110)/C-R(15×3)-Oberfläche ein Maximum bei $U = 0.5 \text{ V}$. Dies entspricht einem Maximum in der lokalen Zustandsdichte (LDOS) knapp oberhalb des Fermi-Niveaus. Die Frage war nun, welche elektronischen Eigenschaften Fe-Filme auf dem reinen W(110)-Substrat besitzen. Die in diesem Abschnitt beschriebenen Ergebnisse wurden — im Gegensatz zu den in 5.2.2 folgenden — mit Spitzen gemessen, die an Luft geätzt wurden und keinerlei *in-situ* Präparation erfuhren (siehe auch 3.5.1). Einen ersten Anhaltspunkt, daß ebenso wie auf der W(110)/C-R(15×3)-Oberfläche auch bei Fe/W(110) ein Maximum der LDOS in den unbesetzten Zuständen vorliegt, ergab das in Abb. 5.7 gezeigte RTM/RTS-Bild. Das Wolfram-Substrat wurde bei Raumtemperatur mit 0.45 ML Eisen bedampft. Das Wachstum wird durch zwei-dimensionale Inseln bestimmt; ein kleiner Teil des aufgedampften Materials dekoriert jedoch auch die Stufen des Substrates. Die Messung wurde bei einer Tunnelspannung $U = 1.0 \text{ V}$ begonnen (unterer Bildteil). Während der Messung veränderte ich die Spannung alle 80 Zeilen um -0.2 V , so daß im oberen Bildteil die Tunnelspannung nur noch $U = 0.2 \text{ V}$ beträgt. Diese Änderung ist in den

Topographie-Daten kaum zu erkennen. Simultan mit der Topographie wurde das dI/dU -Signal aufgezeichnet. Offensichtlich wechselt der Kontrast zwischen dem Substrat und den Fe-Inseln. Zunächst ($U \geq 0.6$ V) ist die über dem W-Substrates gemessene differentielle Leitfähigkeit höher als jene über den Eiseninseln. Das Substrat erscheint heller. Dies ändert sich, sobald $U \leq 0.4$ V. Nun ist die differentielle Leitfähigkeit dI/dU über den Fe-Inseln höher als jene über dem Substrat. Dabei ist das über den Inseln gemessene dI/dU -Signal nicht homogen, so z.B. bei $U = 0.4$ V. In der Mitte der Insel ist die differentielle Leitfähigkeit höher als am Rand.

Da während der in Abb. 5.7 gezeigten Messung die angelegte Tunnelspannung geändert wurde, der Regelkreis den Tunnelstrom aber jederzeit konstant hält, entsprechen die experimentellen Bedingungen im unteren Bildteil nicht jenen im oberen. Mit sinkender Spannung nimmt bei konstantem Strom der Abstand zwischen Spitze und Probe ab. Es ist also möglich, daß der in Abb. 5.7b) dargestellte Wechsel im Kontrast nicht einer erhöhten lokalen Zustandsdichte LDOS über den Fe-Inseln entspricht, sondern unterschiedlichen lokalen Abklingkonstanten κ der Wellenfunktion.

Um diese Frage entscheiden zu können, wurden Tunnelspektren bei konstantem Spitze-Probe Abstand gemessen. Zunächst wurde die vertikale Position der Spitze für 0.1 s über der Probe derart geregelt, daß der als Sollwert eingestellte Tunnelstrom floß. Anschließend wurde der Regelkreis ausgestellt, eine Spannungsrampe von -1.5 V nach $+1.5$ V gefahren und das dI/dU -Signal des Lock-In Verstärkers in Abhängigkeit von der Spannung gemessen. Für jeden Bildpunkt des vollständigen, ortsaufgelösten Datensatzes benötigt das Verfahren ca. 4 – 5 s Meßzeit. Voraussetzung ist also eine vernachlässigbare thermische Drift.

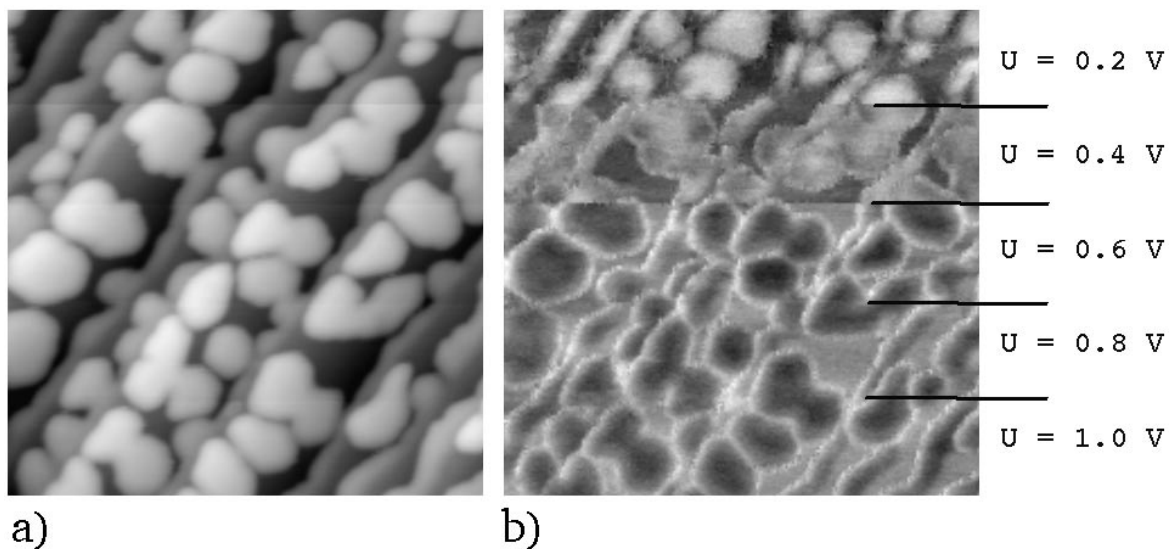


Abbildung 5.7: **a)** Topographie eines bei Raumtemperatur gewachsenen, ungetemperten Eisenfilmes ($\Theta = 0.45$ ML). Der Bildbereich beträgt $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$. Während der Messung wurde alle 80 Zeilen die angelegte Tunnelspannung um 0.2 V verkleinert. Im unteren Teil des Bildes gilt $U = 1.0$ V, im oberen $U = 0.2$ V. **b)** Simultan mit der Topographie wurde auch das dI/dU -Signal aufgenommen. Deutlich ist ein Kontrastwechsel zu erkennen. Bei $U \geq 0.6$ V ist die differentielle Leitfähigkeit dI/dU über dem Wolfram-Substrat höher als über den Fe-Inseln. Dies kehrt sich bei $U \leq 0.4$ V um.

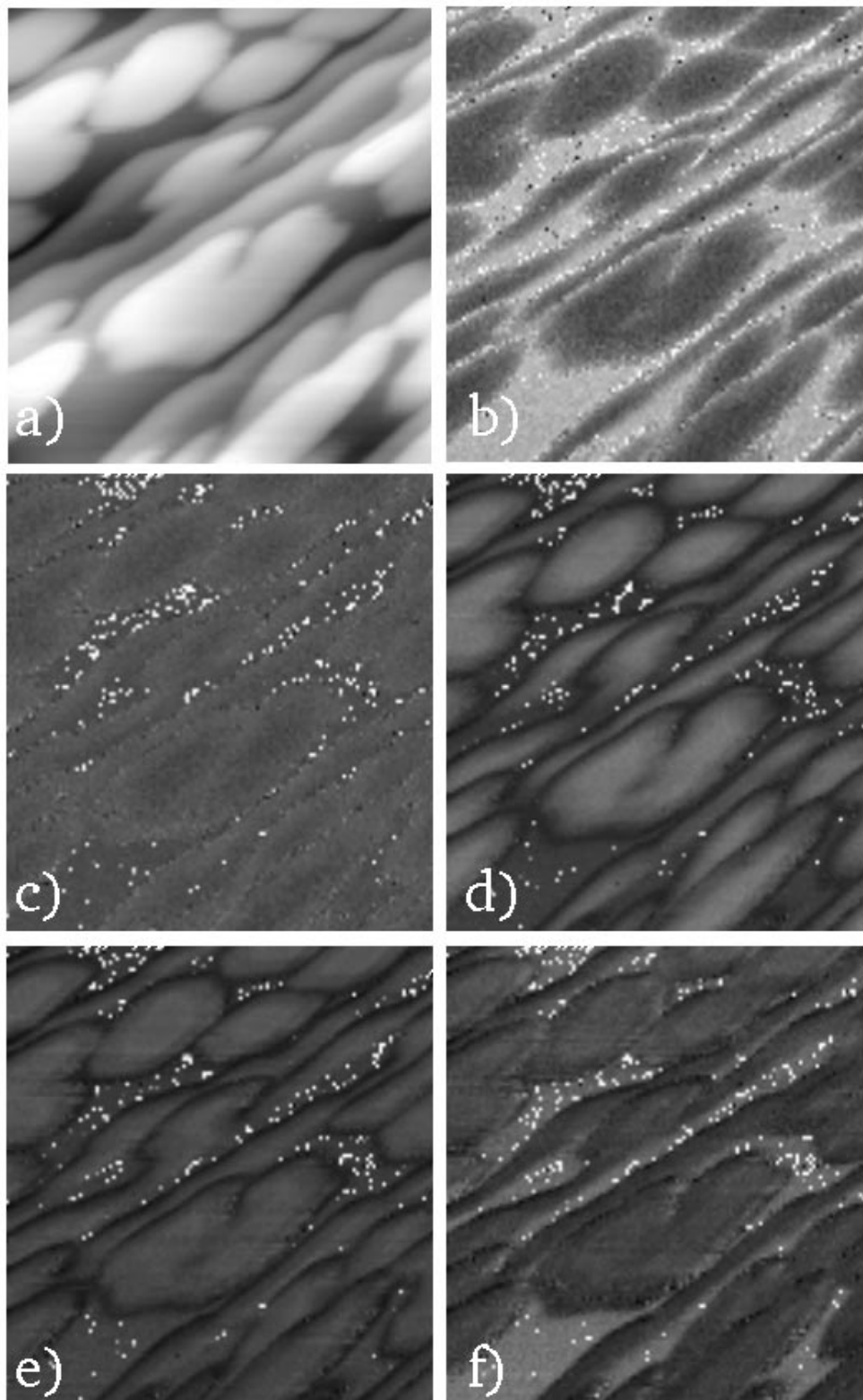


Abbildung 5.8: a). Topographie eines bei Raumtemperatur präparierten Fe-Filmes auf W(110) von 0.45 ML. Der Bildbereich ist $15 \text{ nm} \times 15 \text{ nm}$ groß ; die Tunnelparameter sind $U = -1.5 \text{ V}$ und $I_{tun} = 1 \text{ nA}$. Die in b)–f) folgenden Bildteile zeigen die räumliche Verteilung des gemessenen dI/dU -Signals bei einigen ausgewählten Spannungen: b) $U = 1.38 \text{ V}$; c) $U = 0.86 \text{ V}$; d) $U = 0.22 \text{ V}$; e) $U = -0.02 \text{ V}$; f) $U = -0.6 \text{ V}$.

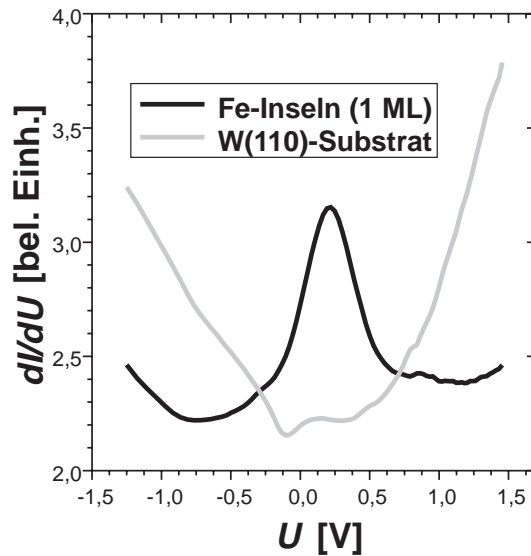


Abbildung 5.9: Typische über der Eisen-Monolage und dem W(110)-Substrat gemessene dI/dU -Spektren. Sie wurden aus demselben Datensatz entnommen wie die Bilder aus Abb. 5.8. Es ist jeweils über 100 störungsarme Spektren gemittelt worden. Das über der Fe-Insel gemessene dI/dU -Spektrum zeigt ein Maximum bei $U = 0.22$ V. Im dargestellten Spannungsbereich ist das über dem W(110)-Substrat gemessene Spektrum ohne besondere Merkmale. In erster Ordnung entspricht das Maximum im dI/dU -Signal einem Maximum in der lokalen Zustandsdichte (LDOS) in den unbesetzten Zuständen bei $E = 0.22$ eV.

Abbildung 5.8a) zeigt die Topographie eines 0.45 ML Fe-Filmes auf W(110). In Abb. 5.8b)–f) sind aus 100 bei verschiedenen Spannungen aufgenommenen Bildern der dI/dU -Verteilung einige interessante Datensätze dargestellt. Die Meßzeit betrug ca. 6 Stunden. Deutlich ist ein zweifacher Kontrastwechsel zu erkennen. Bei hohen negativen Spannungen ist die differentielle Leitfähigkeit über dem W(110)-Substrat höher als über den Fe-Inseln. Nahe des Fermi-Niveaus, das per Definition bei $U = 0$ V liegt, verschwindet der Kontrast nahezu und kehrt sich um, wenn die Spannung weiter erhöht wird. Bei einer Spannung $U = +0.22$ V ist der Kontrast maximal. Über den Fe-Inseln ist das dI/dU -Signal nun deutlich höher als über dem Substrat. Bei weiterer Erhöhung der Spannung wird der Kontrast wieder schwächer, verschwindet etwa bei $U = 0.65$ V und kehrt sich anschließend erneut um.

Die Kontrastwechsel im dI/dU -Signal zwischen W(110) und den daraufliegenden, pseudomorph gewachsenen Fe-Inseln kann verstanden werden, wenn man vollständige Spektren betrachtet. Dazu bildete ich den Mittelwert über jeweils 100 störungsarme Spektren. Das Ergebnis ist in Abb. 5.9 dargestellt. Das über dem reinen W(110)-Substrat gemessene dI/dU -Spektrum ist ohne besondere Merkmale. Es zeigt den für nicht normierte Darstellungen typischen Anstieg der differentiellen Leitfähigkeit bei hohen positiven und negativen Spannungen³. Im Gegensatz dazu zeigt das über den Fe-Inseln gemessene dI/dU -Spektrum ein deutliches Maximum bei $U = +0.22$ V. Dieses Maximum der differentiellen Leitfähigkeit

³Dieser Anstieg wird, wie bereits in 2.3 erläutert, durch die Abhängigkeit der Tunnelbarriere von der Energie hervorgerufen. Elektronen, die nahe der Fermi-Energie angesiedelt sind, sehen die kleinere effektive Tunnelbarriere als Elektronen, die sich — energetisch betrachtet — weiter vom Fermi-Niveau entfernt befinden.

kann über einen störungstheoretischen Ansatz interpretiert werden als ein Maximum der lokalen Zustandsdichte (siehe 2.3).

Es stellt sich nun die Frage, welchen Ursprungs das mittels Rastertunnelspektroskopie (RTS) beobachtete Maximum der lokalen Zustandsdichte (LDOS) ist? Es bieten sich folgende Erklärungen an:

1. Ein Maximum in der LDOS knapp oberhalb des Fermi-Niveaus ist charakteristisch für Fe(110)-Oberflächen. Folglich müßten sich ähnliche Meßergebnisse auch über der (110)-Oberfläche volumenartiger Einkristalle einstellen.
2. Analog zu den lateralen Interferenzen von Oberflächenzuständen an Stufenkanten von Edelmetall(110)-Oberflächen handelt es sich hier um vertikale Interferenzen durch Reflexion an den Grenzschichten Vakuum/Fe/W(110).
3. Durch die Dehnung des pseudomorph auf W(110) gewachsenen Fe-Filmes wird dessen elektronische Struktur bestimmt.

zu 1.): Die Dichte der unbesetzten Zustände kann mit Daten aus der inversen Photoemissionspektroskopie (IPES) verglichen werden. Dabei ist allerdings zu beachten, daß sich die Symmetrieeigenschaften und Orte der elektronischen Zustände, auf die IPES und RTS sensitiv sind, unterscheiden:

IPES: Ein Elektron der kinetischen Energie E_{kin} trifft auf die Probenoberfläche. Es nimmt einen bisher unbesetzten Zustand der Energie E_{UZ} ein. Die freigewordene Energie wird als Photon abgegeben ($E_{phot} = \hbar\nu = E_{kin} + \Phi - E_{UZ}$). Durch die Forderung nach Impuls- und Energieerhaltung können nur einige ausgewählte Zustände besetzt werden. Auch bei langsamen Elektronen beträgt die mittlere Eindringtiefe etwa eine atomare Lage [96].

RTS: Im störungstheoretischen Ansatz wird mit der Sondenspitze die Ladungsdichte am Spitzenort vermessen, d.h. etwa 5 – 13 Å über der Probenoberfläche. Dabei dominieren Zustände mit $k_{||} = 0$ den Tunnelstrom.

Tatsächlich wird mit inverser Photoemissionsspektroskopie ein schwach ausgeprägter, unbesetzter Minoritäts-Zustand bei einer Energie von etwa 0.2 eV oberhalb des Fermi-Niveaus sichtbar [97]; allerdings war kein Maximum in den im folgenden beschriebenen, mit RTS über hohen Fe-Inseln gemessenen dI/dU -Spektren zu erkennen.

Um wie schon in den Abbildungen 5.7 und 5.8 einen durch eine besondere Spitzenstruktur verursachten Effekt auszuschließen, habe ich Proben präpariert, die sowohl mit einer Monolage Eisen bedeckte Bereiche aufweisen als auch quasi drei-dimensionale Inseln (siehe Abb. 5.10). Dies gelang durch Tempern eines Fe-Filmes ($\Theta_{avg} \approx 8$ ML) bei etwa 800 K⁴. Wie bereits in Abschnitt 5.1 erläutert, ist die pseudomorphe Monolage lateral um 9.4 % gedehnt, während die Oberfläche der drei-dimensionalen Inseln vollständig relaxiert ist und für eine über der Inselmitte positionierte Sondenspitze die Eigenschaften eines Fe(110)-Einkristalles besitzt. Über der Fe-Monolage konnte das Maximum in den dI/dU -Spektren reproduziert

⁴Ich möchte im folgenden — sofern nötig — zwischen der mittleren Schichtdicke Θ_{avg} und der lokalen Schichtdicke Θ_{loc} unterscheiden.

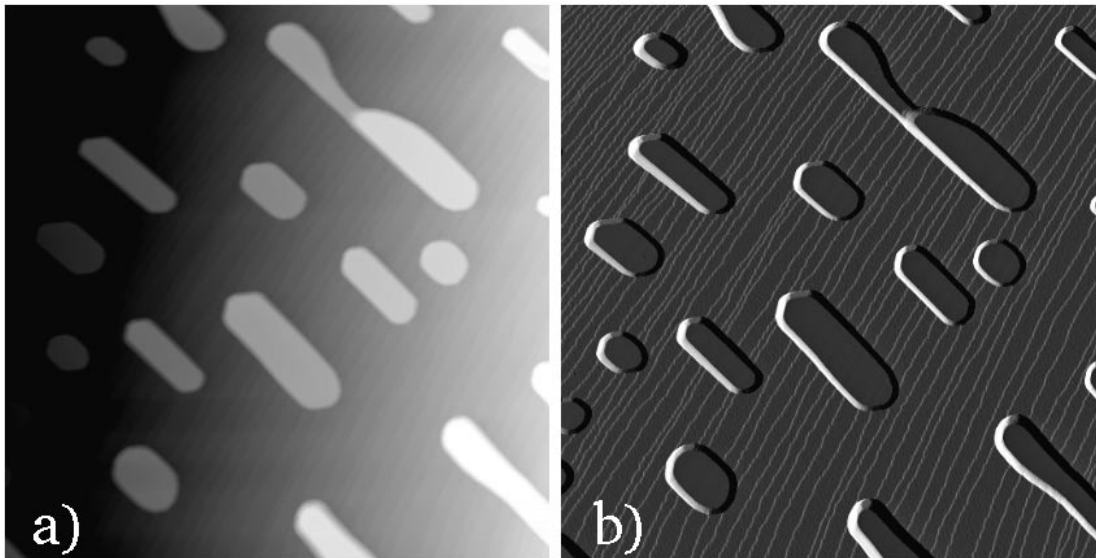


Abbildung 5.10: **a)** 8 ML Fe-Film auf W(110), getempert bei etwa 800 K (Bildbereich: 500 nm \times 500 nm). Es bildeten sich atomar flache Inseln von 30 – 50 ML Höhe. Zwischen den Inseln ist das W(110)-Substrat mit einer Monolage Fe bedeckt. Wegen der relativ großen Korrugation sind die Terrassen des Substrates nicht mehr zu erkennen. **b)** Ableitung des in a) bezigten RTM-Bildes (dz/dx). Die atomar flachen Terrassen werden sichtbar.

werden. Im Gegensatz dazu war es über den quasi drei-dimensionalen Inseln nicht festzustellen. Dies ist ein erster Hinweis darauf, daß das beobachtete Maximum der lokalen Zustandsdichte (LDOS) keine allgemeine Eigenschaft der Fe(110)-Oberfläche ist.

zu 2.): In geschichteten Proben kann es durch den Einschluß von Elektronen in eine Struktur reduzierter Symmetrie zu Interferenzeffekten kommen. Man denke sich einen dünnen Film des Materials A auf dem Substrat B. Im Film existiere ein elektronischer Zustand der Energie E_Z^A . Ein entsprechender Zustand derselben Energie E_Z^B existiere im Substrat wegen einer Bandlücke nicht. Da das Elektron des Filmes nicht dauerhaft in das Substrat eindringen kann, bilden sich evtl. stehende Wellen aus. Eine Abhängigkeit der Interferenzeffekte von der Filmstärke ist zu erwarten.

Um mögliche Interferenzeffekte zu erkennen habe ich Fe-Filme präpariert, die eine Bedeckung zwischen 1 und 2 Monolagen aufwiesen. Sowohl über der geschlossenen Monolage als auch über den Inseln der zweiten Lage enthielten die Tunnelspektren ein Maximum der differentiellen Leitfähigkeit dI/dU bei ca. 0.2 V. Es war keine signifikante Änderung zu erkennen. Da die Spektren qualitativ nicht von der Schichtdicke abhängen, läßt sich folgern, daß das beobachtete Maximum nicht auf einen Interferenzeffekt zurückzuführen ist⁵.

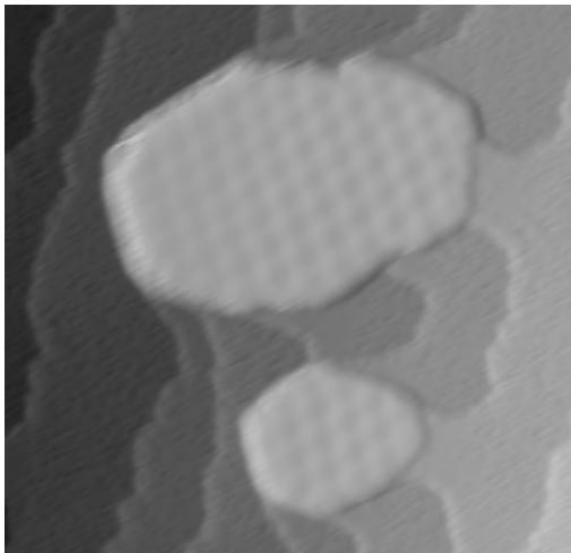
Unter 3.) hatte ich die mechanische Spannung als mögliche Ursache für das Maximum in der Zustandsdichte genannt. Kristallstruktur und Gitterkonstante sind Parameter, die die elektronischen Eigenschaften eines Festkörpers maßgeblich bestimmen. Wie bereits in der

⁵Die Ergebnisse entsprechen jenen in Abb. 5.11 dargestellten. Deshalb habe ich hier auf eine Abbildung verzichtet.

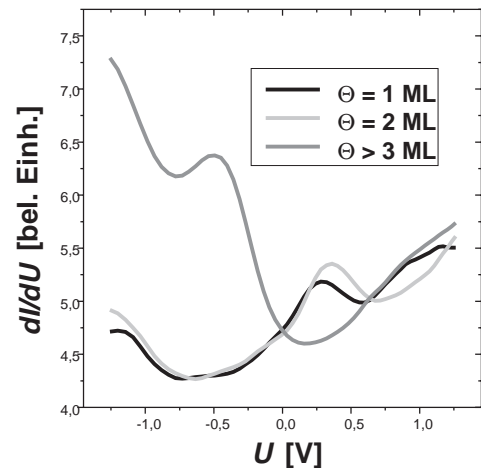
Einleitung erwähnt, bieten dünne pseudomorph gewachsene Filme die Möglichkeit, Materie in Strukturen zu „zwingen“, die weit von den in der Natur vorkommenden entfernt sind. Dies gilt im speziellen Fall auch für Fe/W(110). Bis zur zweiten Monolage wächst Fe wegen der stark unterschiedlichen Gitterkonstanten auf W(110) um knapp 10 % lateral gedehnt. Berechnungen der totalen Energie lassen erwarten, daß diese Dehnung mit einer vertikalen Relaxation verbunden ist [76].

Aus den zu Abb. 5.10 gemachten Aussagen ist bekannt, daß über Inseln mit einer lokalen Schichtdicke $\Theta_{loc} = 30 - 50$ ML kein Maximum in der Zustandsdichte meßbar ist. Um den Bereich des Überganges weiter einzuschränken, habe ich Proben mit $\Theta_{avg} \approx 2$ ML Fe bedampft und bei niedrigeren Temperaturen getempert als jene in Abb. 5.10 gezeigte. Dies resultiert in Inseln, deren Höhe jeweils typischerweise von $\Theta_{loc} = 4$ ML bis $\Theta_{loc} = 6$ ML reicht. Auf diesen Inseln ist ein zwei-dimensionales Versetzungsnetzwerk zu sehen, das die vollständige lokale Relaxation des Fe-Filmes anzeigt (siehe 5.1). In den Bereichen zwischen diesen Inseln ist das W(110)-Substrat mit 1 bzw. 2 ML Fe bedeckt. Die über Orten verschiedener lokaler Schichtdicke aufgenommenen dI/dU -Spektren zeigen nun folgende Merkmale:

- Über der ersten und der zweiten Monolage ist ein Maximum bei 0.25 eV bzw. 0.3 eV — also in den unbesetzten Zuständen — zu erkennen. Das über der zweiten Monolage gemessene Maximum ist von etwas größerer Amplitude.
- Für $\Theta_{loc} \geq 4$ ML erscheint kein Maximum in den unbesetzten Zuständen. Stattdessen



a)



b)

Abbildung 5.11: a) 2 ML Fe auf W(110) getempert bei $T < 800$ K. Im Bereich der hohen Insel liegt die lokale Bedeckung bei $\Theta_{loc} = 4-8$ ML. Bei dieser Bedeckung ist der Fe-Film vollständig relaxiert und bildet ein zwei-dimensionales Versetzungsnetzwerk aus (Moiré-Muster). Neben der Insel ist $\Theta_{loc} = 1 - 2$ ML. b) dI/dU -Spektren, die über Stellen mit einer lokalen Bedeckung $\Theta_{loc} = 1, 2$ oder ≥ 4 ML aufgenommen wurden. Sowohl über der ersten als auch über der zweiten Monolage ist die lokale Zustandsdichte (LDOS) knapp über dem Fermi-Niveau erhöht. Bei $\Theta_{loc} \geq 4$ ML erscheint ein Maximum in der LDOS 0.5 eV unterhalb des Fermi-Niveaus.

finde ich ein Maximum bei -0.5 eV (besetzte Zustände).

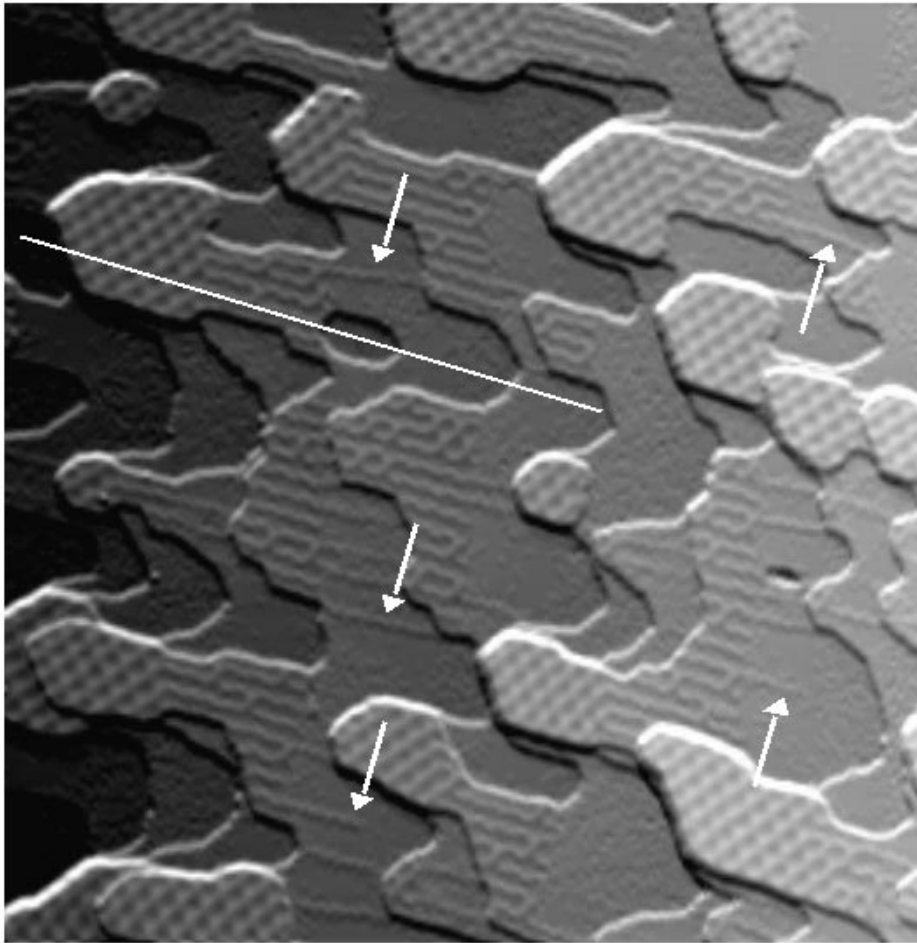
Aus Experimenten mit Photoemissionsspektroskopie (PES) sind elektronische Zustände bekannt, die energetisch mit dem in Abb. 5.11b) für $\Theta_{loc} \geq 4$ ML gezeigten RTS-Spektren kompatibel ist [58, 98]. Jedoch gelten für die PES — ebenso wie für die bereits erwähnte IPES (siehe S. 63) — wegen der Energie- und Impulserhaltung Auswahlregeln. Deshalb ist es schwer nachzuweisen, daß mit RTS und PES identische Zustände vermessen werden.

Aus Abb. 5.11 wird deutlich, daß der Übergang in der elektronischen Struktur dünner Fe-Filme auf W(110) zwischen der zweiten und vierten Monolage geschieht. Es liegt nahe, Dehnung und Relaxation des Fe-Filmes jeweils für das Auftreten und Verschwinden des Maximums in der lokalen Zustandsdichte verantwortlich zu machen. Ein Beweis steht aber aus, solange nicht alle Schichtdicken auf einer Probe vorzufinden sind und mit *einem* RTS-Bild vermessen werden können. Diese Bedingung wird von Keilstrukturen erfüllt.

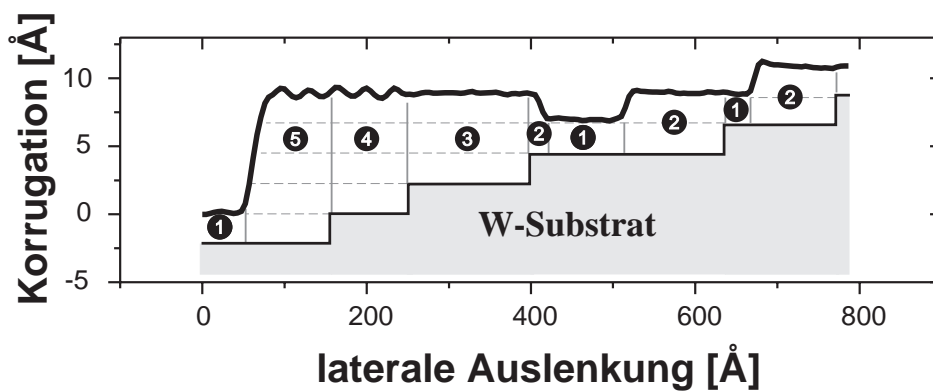
Es gelang mir, Fe-Keile auf dem W(110)-Substrat zu präparieren, indem ich etwa 2.5 ML Fe bei Raumtemperatur aufdampfte und schließlich leicht temperte [siehe Abb. 5.12a)]. Da mir nur ein optisches Pyrometer zur Verfügung stand, war eine Temperaturmessung in diesem Temperaturbereich nicht möglich.

Wie bereits in 5.1 erwähnt, besitzen dünne Fe-Filme auf W(110) den Vorteil, daß sie durch charakteristische Versetzungsstrukturen die lokale Schichtdicke anzeigen [80]. In der zweiten Monolage treten nicht-periodische Versetzungslinien entlang der [001]-Richtung auf; diese werden in der dritten Monolage periodisch und ab der vierten Monolage bildet sich ein zwei-dimensionales Versetzungsnetzwerk aus, dessen Korrugation mit zunehmender Bedeckung abnimmt. In Abb. 5.12b) habe ich die Keilstruktur der Probe durch eine Schnittlinie — ergänzt um die Stufenfolge des darunterliegenden W(110)-Substrats — verdeutlicht. Jeweils an Stufen des Substrates nimmt die lokale Schichtdicke der an der Oberfläche atomar flachen Fe-Keile um eine Monolage zu. An diesen Fe-Keilen, die auf der Nanometerskala die Möglichkeit bieten, einen ganzen Bereich lokaler Bedeckungen zu studieren, führte ich Messungen der differentiellen Leitfähigkeit dI/dU bei verschiedenen Spannungen U durch. In Abb. 5.13a) ist nochmals die Topographie der Keile wiedergegeben (vergleiche Abb. 5.12). Bei einer Probenspannung $U = +0.4$ V befindet man sich nahe des Maximums in der lokalen Zustandsdichte (LDOS), welches für Fe-Filme mit $\Theta_{loc} \leq 2$ ML gemessen wurde (siehe Abbildungen 5.9 und 5.11). Tatsächlich erscheint die zweite Monolage heller als die dritte und folgende, was einer höheren differentiellen Leitfähigkeit dI/dU entspricht. Überall dort, wo Versetzungslinien in der Topographie erkennbar sind, ist das dI/dU -Signal allerdings lokal erniedrigt. Dabei zeigen die Versetzungslinien in Topographie- und dI/dU -Signal die gleiche laterale Ausdehnung von ≈ 15 Å. Entsprechend erscheinen bei einer Probenspannung $U = -0.4$ V — d.h. nahe des Maximums der LDOS für $\Theta_{loc} \geq 4$ ML (siehe Abb. 5.11) — jene Bereiche heller, in denen das Fe relaxiert ist. Dies gilt für $\Theta_{loc} \geq 3$ ML, aber auch für die Versetzungslinien in der zweiten Lage. Es läßt sich also feststellen: *Die elektronische Struktur eines dünnen Fe-Filmes auf W(110) korreliert räumlich mit seiner Relaxation.*

Mit dieser Erkenntnis lassen sich auch experimentelle Hinweise für die Richtigkeit einer Vermutung von Elmers et al. [30] finden: Die in 5.1 erwähnte Koaleszenzhemmung beim Wachstum der ersten Monolage von Fe/W(110) führten sie auf die vollständige oder teilweise Relaxation der Inselränder zurück. Wollen benachbarte Fe-Inseln zusammenwachsen, so



a)



b)

Abbildung 5.12: a) 2.5 ML Fe auf W(110) nach moderatem Tempern. Es bilden sich atomar flache Fe-Keile aus. Die lokale Bedeckung nimmt entlang der [001]-Richtung von $\Theta_{loc} = 1$ ML bis $\Theta_{loc} = 5$ ML jeweils an den Stufen des Substrates zu. Das Versetzungsnetzwerk ist für die lokale Bedeckung charakteristisch und dient als Indikator. So erscheinen z.B. in der zweiten Monolage nicht-periodische Versetzungslinien (Pfeile). b) Eine Sektion entlang der in a) eingezeichneten Linie. Der vermutete Verlauf der Substratoberfläche ergibt sich aus der lokalen Bedeckung.

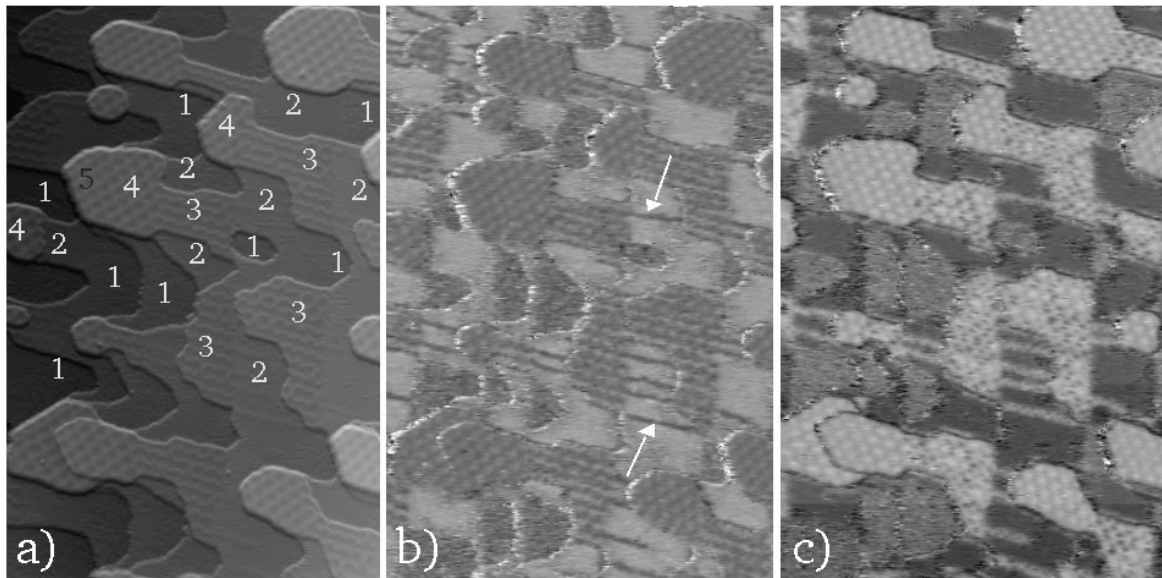


Abbildung 5.13: a) Zu Abb. 5.12 identische Probe in einem Bildbereich von $80 \text{ nm} \times 120 \text{ nm}$ (2.5 ML Fe/W(110) nach moderatem Tempern). Signal der differentiellen Leitfähigkeit dI/dU bei b): $U = 0.4 \text{ V}$ (unbesetzte Zustände) und c): $U = -0.4 \text{ V}$ (besetzte Zustände). Diese Spannungen liegen nahe der Maxima der lokalen Zustandsdichte (LDOS), die jeweils für $\Theta = 1, 2 \text{ ML}$ bzw. $\Theta \geq 4 \text{ ML}$ gemessen wurden (Abb. 5.11). Offensichtlich ändert sich die LDOS überall dort, wo der Film zu relaxieren beginnt. Besonders deutlich wird dies an den Versetzungslinien der zweiten Monolage (Pfeile).

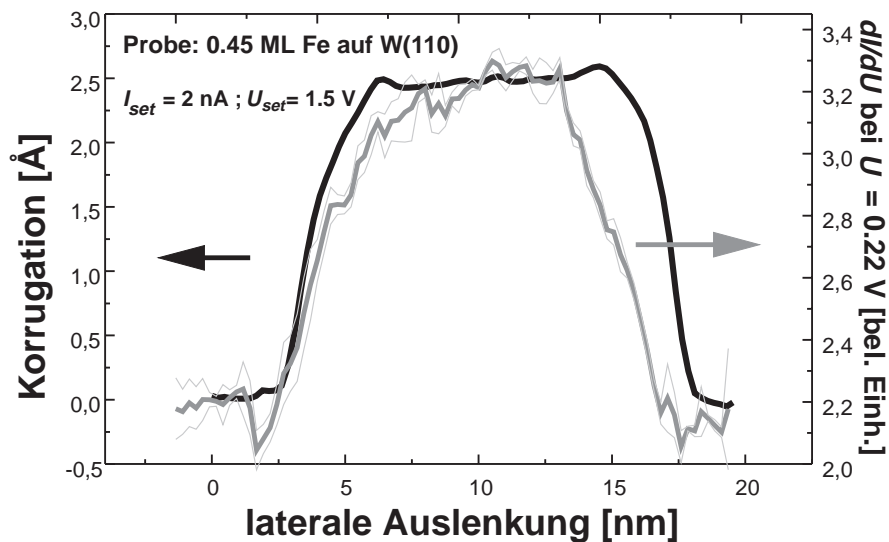


Abbildung 5.14: Vergleich der Topographie einer Fe-Insel (linke Skala) mit dem dI/dU -Signal bei $U = +0.22 \text{ V}$ (rechte Skala). An den Rändern erscheint die Insel um ca. 0.05 \AA höher als in ihrer Mitte. Zudem sinkt die Intensität des dI/dU -Signals. Beides sind Hinweise auf eine Relaxation der Inselränder.

müssen die Atome der Ränder wieder in pseudomorphe Positionen überführt werden, was Energie konsumiert.

In Abb. 5.14 habe ich topographisches und $dI/dU(U = 0.22\text{V})$ -Signal einer Fe-Insel einander gegenübergestellt. Damit handelt es sich um jene Spannung, bei der das durch die Dehnung des pseudomorph gewachsenen Eisens hervorgerufene Maximum in der lokalen Zustandsdichte (LDOS) auftritt. Es ist zweierlei festzustellen:

- An den Rändern der Insel ist eine leichte Erhöhung zu erkennen, die je nach den gewählten Tunnelparametern zwischen 0.05 \AA und 0.15 \AA liegt.
- Das dI/dU -Signal hat eine kleinere Ausdehnung als es die Topographie der Insel erwarten läßt.

Es ist unmittelbar klar, daß beide Effekte durch die teilweise Relaxation des Inselrandes hervorgerufen wird. Bereits in einer früheren theoretischen Arbeit [76] wird durch Minimierung der totalen Filmenergie berechnet, daß die gedehnte, pseudomorph gewachsene Monolage Fe/W(110) vertikal relaxiert, d.h. den Abstand zwischen der obersten Wolframlage und dem Fe-Film verringert. Relaxiert der Fe-Film nun an den Inselrändern teilweise, so ist es plausibel, daß auch die vertikale Relaxation teilweise wieder aufgehoben wird. Ein unabhängiger Beweis für die teilweise laterale Relaxation an den Inselrändern ist die vorzeitige Abnahme des dI/dU -Signals bei $U = +0.22 \text{ V}$. Ich hatte bisher gezeigt, daß durch die Dehnung des Fe-Filmes bei pseudomorphem Wachstum auf W(110) knapp oberhalb der Fermi-Energie ein Maximum der LDOS hervorgerufen wird. Natürlich muß die Intensität des Maximums der LDOS abnehmen, wenn die laterale Spannung des Fe-Filmes nachläßt.

Von der Gruppe um Freeman wurden Ende der 1980er Jahre spinaufgelöste Bandstrukturrechnungen mit der FLAPW-Methode für die Fe/W(110)-Oberfläche durchgeführt [76]. Tatsächlich erhalten die Autoren für eine Monolage Fe/W(110) eine im Vergleich zur Fe(110)-Oberfläche erhöhte Zustandsdichte knapp oberhalb des Fermi-Niveaus ($E \approx 0.5 \text{ eV}$), was in guter Übereinstimmung mit dem in Abb. 5.9 gezeigten dI/dU -Spektrum der Eisen-Monolage ist. Interessant im Hinblick auf geplante spinpolarisierte Messungen sind die spinaufgelösten Berechnungen der Zustandsdichte: diese ergeben, daß das Maximum in den unbesetzten Zuständen zu mehr als 90% von Elektronen mit Minoritäts-Spin dominiert wird⁶.

5.2.2 Messungen mit ferromagnetisch beschichteten Spitzen

In 5.2.1 habe ich Meßergebnisse beschrieben, die ausschließlich mit Sondenspitzen erzielt wurden, welche keinerlei *in-situ* Präparation erfuhren. Wie bereits in 3.2 erläutert, stellen die bisher durchgeführten Experimente Vorstudien auf dem Weg zur spinpolarisierten Rastertunnelspektroskopie (SPRITS) dar.

Die Funktionsweise ist schematisch im idealisierten Stoner-Modell in Abb. 5.15 dargestellt. In Ferromagneten kommt es durch das Austauschfeld zu einer gegenseitigen energetischen Verrückung der Zustände mit entgegengesetztem Spin. Unter Vernachlässigung

⁶Leider können meine Experimente nur sehr eingeschränkt mit den genannten Berechnungen [76] verglichen werden, denn es wurde die elektronische Struktur in der obersten Lage beschrieben, während sich die Sondenspitze des RTM einige \AA über der Oberfläche befindet.

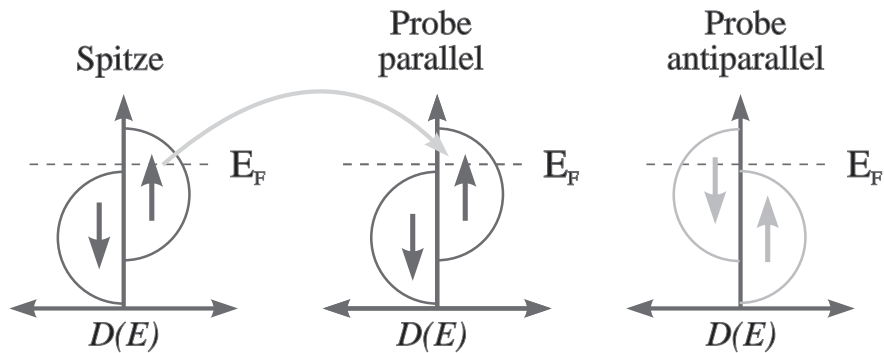


Abbildung 5.15: Schematische Funktionsweise der spinpolarisierten Rastertunnelspektroskopie. Aufgetragen ist jeweils die energieabhängige Zustandsdichte $D(E)$ für Zustände entgegengesetzter Spinorientierung. Bei paralleler Orientierung der Magnetisierung von Probe und Spitze können spin-up Elektronen aus den besetzten Zuständen der Spitze (Probe) in die unbesetzten Zustände der Probe (Spitze) tunneln. Die differentielle Leitfähigkeit ist hoch. Bei antiparalleler Orientierung können Elektronen nicht elastisch tunneln. Die differentielle Leitfähigkeit ist niedrig.

inelastischer Tunnelprozesse, die zu einem Umklappen des Spins führen können, ist die differentielle Leitfähigkeit von der relativen Magnetisierungsrichtung von Spitze und Probe abhängig.

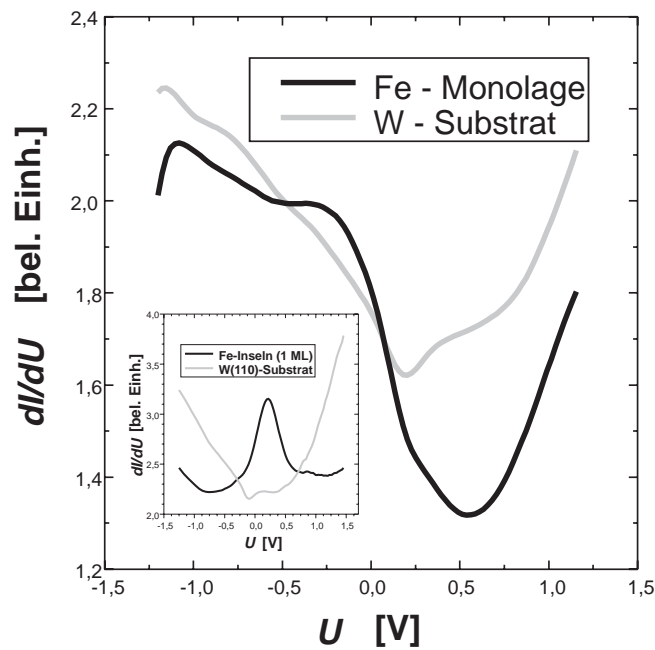


Abbildung 5.16: Typisches mit Fe-beschichteten Spitzen über Fe-Streifen bzw. dem W(110)-Substrat gemessene dI/dU -Spektren (der kleine Graph zeigt zwecks Vergleiches die mit W-Spitze gemessenen Spektren aus Abb. 5.4). Während sich die dI/dU -Kurven bei negativer Probenspannung (besetzte Zustände) kaum unterscheiden, ist die differentielle Leitfähigkeit der Monolage Fe bei positiver Probenspannung (unbesetzte Zustände) wesentlich kleiner als die des W(110)-Substrates.

Zum Abschluß möchte ich noch erste Resultate präsentieren, die ich erst kürzlich mit ferromagnetisch beschichteten Spitzen erzielte. Dazu wurde das Rastertunnelmikroskop (RTM) von R. Pascal mit einem bis ca. 2700 K heizbaren Spitzenwechselmechanismus auf Molybdän-Basis ausgestattet. Die einmal eingeschleusten Spitzen konnten — ähnlich dem W(110)-Substrat — mehrfach gereinigt und jeweils mit einem frischen Fe-Film bedampft werden. Diese Experimente ergaben völlig andere Ergebnisse als jene mit unbedampften Sondenspitzen.

Zunächst wandte ich die neue Sonde auf die bereits studierten zwei-dimensionalen Fe-Inseln auf W(110) an. Das mit unbedampften Sonden gemessene Maximum der lokalen Zustandsdichte (LDOS), welches ich in Abb. 5.9 gezeigt hatte, erschien nicht in den mit bedampften Spitzen gemessenen Spektren. Ganz im Gegenteil dazu war nun die über den Fe-Inseln gemessene Dichte der unbesetzten Zustände (positive Probenspannung) geringer als über dem unbedeckten W-Substrat (siehe Abb. 5.16). Diese Änderung der gemessenen Spektren ist vermutlich nicht auf Bandstruktureffekte, d.h. die elektronische Struktur der Spitze, zurückzuführen. Gegen eine solche Annahme sprechen zwei Gründe:

- Das über dem W(110)-Substrat gemessene dI/dU -Spektrum ist relativ unabhängig vom Spitzenmaterial. Es läßt sich lediglich eine Verschiebung des Minimums feststellen, für die vermutlich eine veränderte Austrittsarbeit der Spitze verantwortlich ist.
- Die mit W- bzw. Fe-Spitze gemessenen dI/dU -Spektren der ersten Fe-Monolage unterscheiden sich vor allem bei positiver Probenspannung, d.h. in den unbesetzten Zuständen der Probe. Einflüsse der elektronischen Struktur der Spitze auf die gemessenen Spektren wurden aber bei negativer Probenspannung vorhergesagt [29, 27].

Ein auf Spin-Polarisation beruhender Effekt erscheint möglich.

Während meiner bisherigen Experimente hatte ich nicht die Möglichkeit, das am Probenort wirksame magnetische Feld in Betrag und Richtung einzustellen. Um dennoch zweifelsfrei Effekte der Spin-Polarisation nachweisen zu können, eignen sich Proben, deren Magnetisierungsrichtung auf der Nanometerskala variiert. Starke Hinweise auf einen solchen Zustand wurden für 1.1–1.4 ML Fe/W(110) gefunden [31]:

- Das mit spinpolarisierter Elektronenstreuung gemessene, flächengemittelte magnetische Moment des Filmes für diese Bedeckung ist null.
- Sein mit CEMS (*conversion electron Mössbauer spectroscopy*) gemessenes lokales magnetisches Moment ist jedoch von null verschieden.

Die Autoren folgerten, daß benachbarte Inseln der zweiten Monolage antiferromagnetisch koppeln und deren Momente unterschiedlichen Vorzeichens sich im Mittel über die Fläche kompensieren.

Tatsächlich zeigten sich räumliche Variationen in den über einer Probe mit 1.3 ML Fe auf W(110) gemessenen dI/dU -Spektren. Sowohl Topographie als auch ortsaufgelöste Darstellungen des dI/dU -Signals sind in Abb. 5.17 wiedergegeben [zur Topographie siehe auch Abb. 5.3b)]. Bei einer Probenspannung $U = +0.9$ V erscheinen die Inseln des unteren Bildteils heller, d.h. über ihnen ist die Dichte der unbesetzten Zustände 0.9 eV oberhalb des

Fermi-Niveaus höher als über jenen des oberen Bildteils [siehe Abb. 5.17b)]. Der Kontrast kehrt sich um für $U = 1.5$ V [Abb. 5.17c)]. Die über den jeweiligen Bereichen gemittelten vollständigen dI/dU -Spektren sind in Abb. 5.18 dargestellt.

Bei der beschriebenen Kontrastumkehr handelt es sich jedoch sehr wahrscheinlich nicht — wie zunächst vermutet werden könnte — um einen magnetischen Effekt. Vielmehr änderte sich die elektronische Struktur der Fe-Inseln der zweiten Monolage bei *jeder* Messung und *immer* verlief die Grenze zwischen Bereichen mit den eben gezeigten Spektren horizontal zur schnellen Rasterrichtung (siehe Abb. 5.19). Zur Verdeutlichung habe ich die Intensität des dI/dU -Signales bei $U = +1.5$ V zeilenweise gemittelt aufgetragen. Das RTM-Bild wurde von unten nach oben gemessen. Die seit der Präparation vergangene Zeit nimmt also von unten nach oben um etwa 12 Stunden zu (Abb. 5.19). *Die elektronische Struktur der Fe-Inseln ändert sich sehr wahrscheinlich durch deren Kontamination aus dem Restgas.*

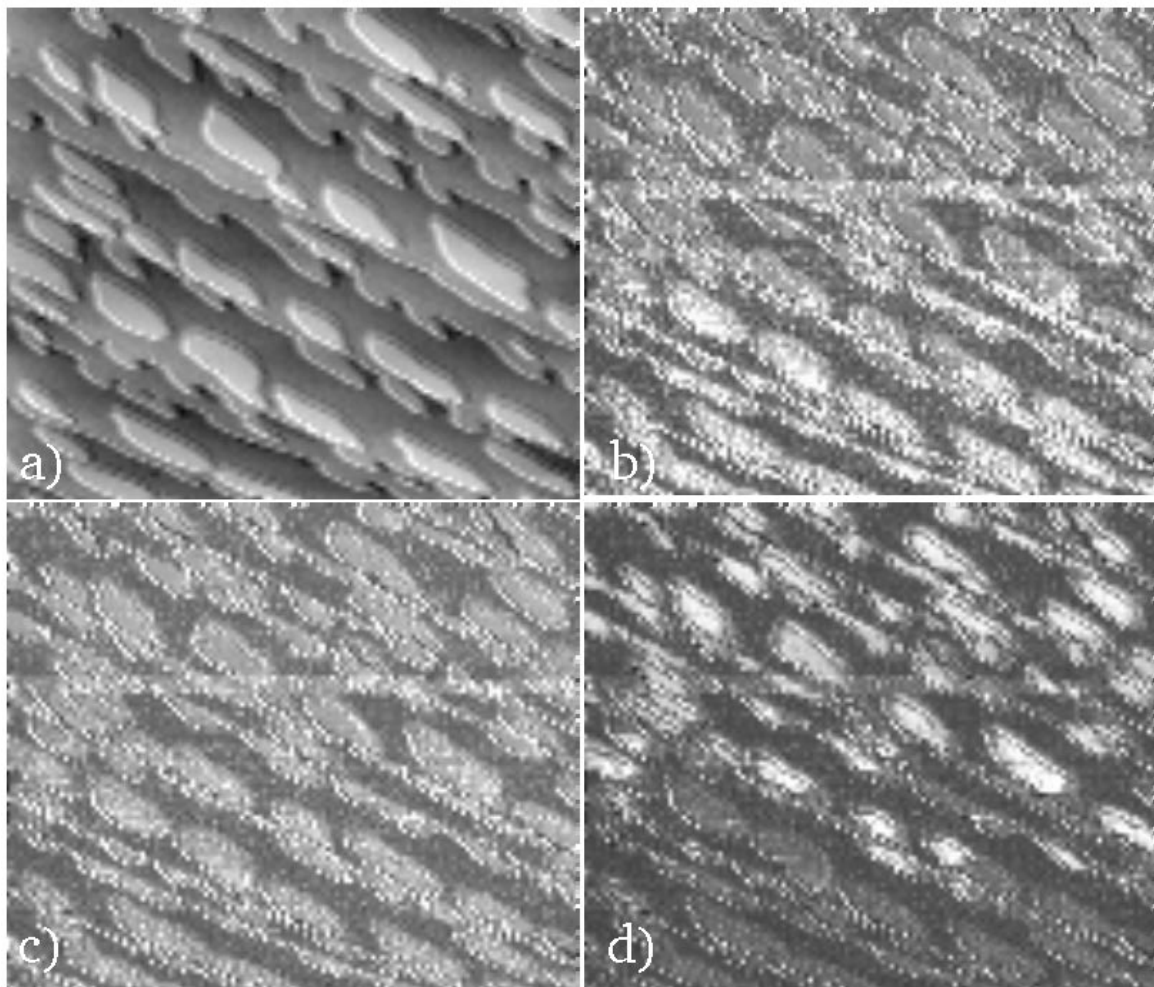


Abbildung 5.17: a) Topographie und räumliche Darstellung des dI/dU -Signals bei b) $U = 0.94$ V; c) $U = 1.05$ V und d) $U = 1.5$ V (Bildbereich: $108 \text{ nm} \times 95 \text{ nm}$; $I = 5 \text{ nA}$; $U_{set} = -1.5 \text{ V}$). Es zeigt sich ein Kontrastwechsel zwischen dem unteren und oberen Bildteil. Die Inseln des unteren Bildteiles haben ihre maximale dI/dU -Intensität bei $U = +0.9$ V, jene im oberen Bildteil bei $U = +1.5$ V.

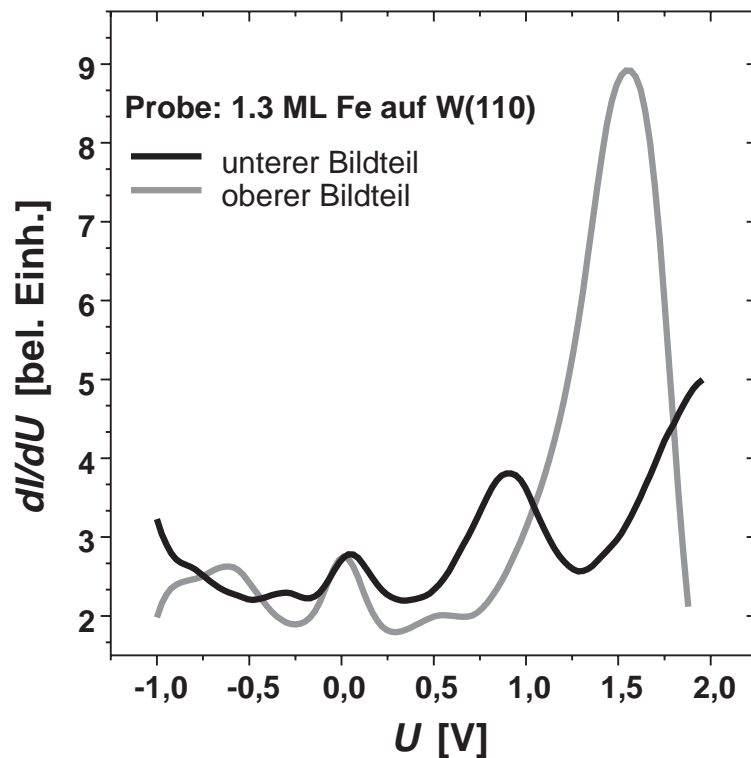


Abbildung 5.18: Gemittelte, über Fe-Inseln der zweiten Monolage aufgenommene dI/dU -Spektren des unteren bzw. oberen Bildteils von Abb. 5.17. Es erscheint immer ein kleines Maximum nahe des Fermi-Niveaus ($U = \pm 0$ V). Das Maximum bei $U = +0.9$ V erscheint nur im unteren, das sehr intensive bei $U = +1.5$ V nur im oberen Bildteil.

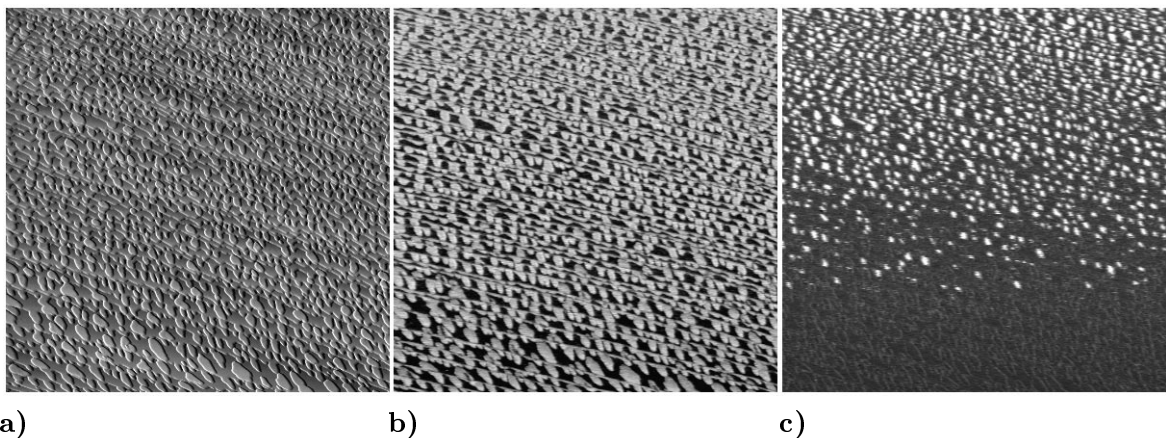


Abbildung 5.19: Simultan wurden **a)** Topographie und dI/dU -Signal bei **b)** $U = +0.9$ V und **c)** $U = 1.5$ V eines 1.3 ML Fe-Filmes auf W(110) aufgenommen (Bildbereich: $430 \text{ nm} \times 430 \text{ nm}$; $I = 20 \text{ nA}$). Die gesamte Meßzeit beträgt ca. 12.5 Stunden. Durch Kontamination ändert sich die elektronische Struktur der Inseln der zweiten Lage (siehe auch Abb. 5.20).

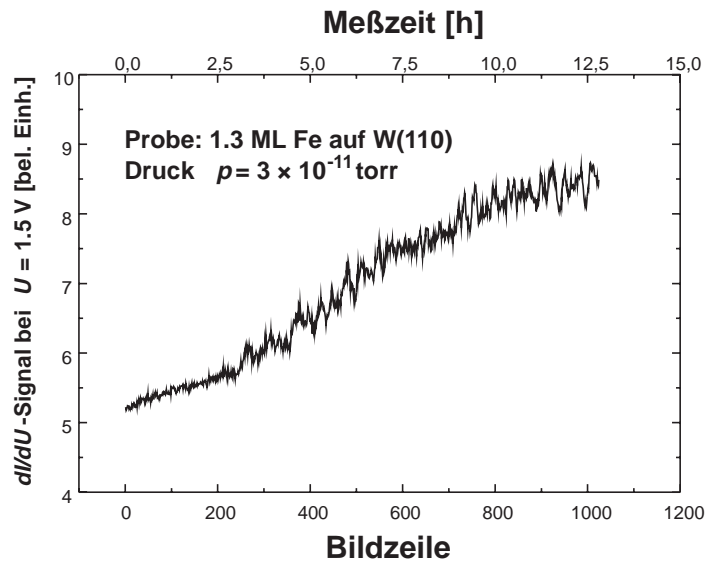


Abbildung 5.20: Auftragung des zeilenweise gemittelten dI/dU -Signals bei $U = +1.5$ V aus Abb. 5.19. Mit fortschreitender Meßzeit (obere Skala) steigt das dI/dU -Signal durch Kontamination aus dem Restgas an.

Fazit Es bleibt festzustellen, daß sich die mit Fe bedampften Sondenspitzen gemessenen dI/dU -Spektren deutlich von jenen unterscheiden, welche mit unbeschichteten Spitzen aufgenommen wurden:

- Das dI/dU -Signal der ersten Monolage ist bei positiver Probenspannung wesentlich niedriger als bei positiver. Dies entspricht einer niedrigeren Dichte der unbesetzten Zustände.
- Die dI/dU -Spektren der Inseln der zweiten Lage zeigen Maxima der Zustandsdichte nahe des Fermi-Niveaus und etwa 0.9 eV darüber.

Die eindeutige Beobachtung eines magnetischen Kontrastes mittels SPSTS an Fe/W(110) steht jedoch noch aus.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Während meiner Doktorarbeit untersuchte ich Morphologie und elektronische Struktur dünner Eisenfilme auf rekonstruierten und reinen Wolframoberflächen mittels Rastertunnelmikroskopie (RTM) und –spektroskopie (RTS).

Zunächst habe ich in den Kapiteln 2 und 3 die theoretischen Grundlagen von Rastertunnelmikroskopie und –spektroskopie zusammengefaßt und die experimentellen Bedingungen beschrieben.

In Kapitel 4 beschrieb ich eine RTM–Studie zweier Kohlenstoff–induzierter Rekonstruktionen der Wolfram(110)–Oberfläche. Anhand von Daten mit atomarer Auflösung, die die innere Struktur der Einheitszelle zeigen, konnte ich ein oft zitiertes Strukturmodell widerlegen. Die rekonstruierte Oberfläche enthält simultan Strukturen unterschiedlicher Periode und eignet sich damit als Testsystem für die Abbildungsmechanismen des Rastertunnelmikroskops. Ich konnte durch systematisches Ändern des Tunnelwiderstandes die starke Dämpfung von Strukturen mit kleiner Periode bei Vergrößerung des Abstandes Sondenspitze–Probe demonstrieren. Wegen einer im Vergleich zu reinen Metalloberflächen großen Diffusionsbarriere konnten auf der $W(110)/C-R(15 \times 3)$ –Rekonstruktion bei sehr kleinen Bedeckungen einzelne Eisen–Atome stabilisiert und abgebildet werden. Kleine Eisen–Adsorbate auf dieser Oberfläche zeigen in Spektren der differentiellen Leitfähigkeit ein Maximum knapp oberhalb des Fermi–Niveaus, das von anderen Autoren auch schon für Eisen auf anderen Oberflächen gefunden wurde.

In Kapitel 5 untersuchte ich das Wechselspiel von Morphologie und elektronischer Struktur dünner Eisen–Filme auf der reinen $W(110)$ –Oberfläche. Ich fand ein Maximum in der Dichte der unbesetzten elektronischen Zustände über pseudomorph gewachsenen, d.h. stark lateral gedehnten Eisen–Filmen. Dieses Maximum verschwindet lokal, sobald der Eisen–Film relaxiert. Die Korrelation spektroskopischer und topologischer Daten von Eisen–Inseln auf $W(110)$ bestätigte die zuvor unbewiesene Vermutung anderer Autoren, daß das Zusammenwachsen der Inseln durch die teilweise Relaxation der Inselränder hervorgerufen wird. Erste Messungen mit Sondenspitzen aus ferromagnetischem Material zeigen eine drastische Änderung der gemessenen Spektren für lokale Bedeckungen von bis zu zwei Monolagen. Insbesondere über Inseln der zweiten Monolage findet sich ein zusätzliches Maximum der Zustandsdichte, welches sehr empfindlich gegen Kontamination aus dem Restgas ist.

Die Experimente vereinigen in sich erstmals die Möglichkeiten abbildender und spektroskopischer Betriebsmoden der Rastertunnelmikroskopie zur Erforschung dünner Metallfilme. Sie „zeigen“, wie sich die elektronischen Eigenschaften der Filme vom Wachstum abhängen und sich auf einer Skala von wenigen millionstel Millimetern ändern.

Als Ziel für die Zukunft bleibt, das Rastertunnelmikroskop routinemäßig mit einem magnetischen Kontrastverfahren auszustatten und somit ein Werkzeug zur Lösung einer Vielzahl ungelöster Probleme zu schaffen.

Literaturverzeichnis

- [1] G. Binnig und H. Rohrer; *Helv. Phys. Acta* **55**, 726 (1982).
- [2] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber und E. Weibel; *Phys. Rev. Lett.* **50**, 120 (1993).
- [3] J. Tersoff und D. R. Hamann; *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1998 (1983).
- [4] N. Garcia, C. Ocal and F. Flores; *Phys. Rev. Lett.* **50**, 2002 (1983).
- [5] T. E. Feuchtwang, P. H. Cutler und N. M. Miskovsky; *Phys. Lett.* **99A**, 167 (1983).
- [6] E. Stoll, A. Baratoff, A. Selloni und P. Carnevali; *J. Phys. C* **17**, 3073 (1984).
- [7] E. Stoll; *Surf. Sci.* **143**, L411 (1984).
- [8] J. Bardeen; *Phys. Rev. Lett.* **6**, 57 (1961).
- [9] J. Tersoff und D. R. Hamann; *Phys. Rev. B* **31**, 805 (1985).
- [10] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber und E. Weibel; *Surf. Sci.* **131**, L379 (1983).
- [11] J. Wintterlin, J. Wiechers, H. Brune, T. Gritsch, H. Höfer und R. J. Behm; *Phys. Rev. Lett.* **62**, 59 (1989).
- [12] M. Bode, R. Pascal und R. Wiesendanger; *Surf. Sci.* **344**, 185 (1995).
- [13] C. J. Chen und R. J. Hamers; *J. Vac. Sci. Technol.* **B9**, 503 (1990).
- [14] A. Baratoff; *Physica* **127B**, 143 (1984).
- [15] J. E. Demuth, U. Köhler und R. J. Hamers; *J. Microsc.* **151**, 299 (1988).
- [16] C. J. Chen; *J. Vac. Sci. Technol.* **A9**; 44 (1991).
- [17] C. J. Chen; *Phys. Rev. Lett.* **65**, 448 (1990).
- [18] C. J. Chen; *Phys. Rev. B* **42**, 8841 (1990).
- [19] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl und R. J. Behm; *Phys. Rev. B* **42**, 9307 (1990).
- [20] C. J. Chen; *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1656 (1992).
- [21] S. Ohnishi und M. Tsukuda; *Sol. State Comm.* **71**, 391 (1989).

- [22] A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti und C. D. Chen; *Phys. Rev. B* **31**, 2602 (1985).
- [23] R. J. Hamers; *Annu. Rev. Phys. Chem.* **40**, 531 (1989).
- [24] R. M. Feenstra, J. A. Stroscio und A. P. Fein; *Surf. Sci.* **181**, 295 (1987).
- [25] J. A. Stroscio, R. M. Feenstra und A. P. Fein; *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2579 (1986).
- [26] V. T. Binh, S. T. Purcell, N. Garcia und J. Doglioni; *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2527 (1992).
- [27] N. D. Lang; *Phys. Rev. B* **34**, 5947 (1986).
- [28] J. A. Stroscio; pers. Mitteilung.
- [29] V. A. Ukraintsev; eingereicht bei *Phys. Rev. B*, Vorabdruck.
- [30] H. J. Elmers et al.; *Phys. Rev. Lett.* **73**, 898 (1994).
- [31] H. J. Elmers et al.; *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2031 (1995).
- [32] R. M. Stern; *Appl. Phys. Lett.* **5**, 218 (1964).
- [33] J. W. May und L. H. Germer; *J. Chem. Phys.* **44**, 2895 (1966).
- [34] L. N. Tharp und E. J. Scheibner; *J. Appl. Phys.* **38**, 3320 (1967).
- [35] R. Baudoing und R. M. Stern; *Surf. Sci.* **10**, 392 (1968).
- [36] D. F. Ollis und M. Boudart; *Surf. Sci.* **23**, 320 (1970).
- [37] J. C. Buchholz, G.C. Wang und M. G. Legally; *Surf. Sci.* **49**, 508 (1975).
- [38] S. D. Foulias, K. J. Rawlings und B. J. Hopkins; *J. Phys. Chem.* **14**, 5403 (1981).
- [39] U. Gradmann und G. Waller; *Surf. Sci.* **116**, 538 (1982).
- [40] J. G. MacMillan, A. J. Slavin und K. J. Sunderland; *Surf. Sci.* **173**, 138 (1986).
- [41] B. G. Johnson, P. J. Berlowitz, D. W. Goodman und C. H. Bartholomew; *Surf. Sci.* **217**, 13 (1989).
- [42] F. A. Flitsch, J. R. Swanson und C. M. Fried; *Surf. Sci.* **245**, 85 (1991).
- [43] J. E. Houston, *Surf. Sci.* **255**, 303 (1991).
- [44] K. E. Johnson, R. J. Wilson und S. Chiang; *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1055 (1993).
- [45] M. Balden, S. Lehwald, E. Preuss und H. Ibach; *Surf. Sci.* **307**, 1141 (1994).
- [46] C. H. F. Peden und N. D. Shinn; *Surf. Sci.* **312**, 151 (1994).
- [47] S. N. Samarin, O. G. Dmitrieva, I. I. Yakovlev, A. A. Ahmat und O. M. Artamonov; *Surf. Sci.* **307**, 969 (1994).
- [48] Kittel; *Introduction to solid state physics*, John Weley, N.Y., 1968.

- [49] Heidenreich; Fundamentals on transm. electron microscopy, Interscience, N.Y., 1964.
- [50] J. J. Lauder; Prog. Solid State Chem. **2**, 26 (1965).
- [51] A. Ignatjevs, J. B. Pendry and T. N. Rodin; Phys. Rev. Lett. **26**, 189 (1971).
- [52] D. A. King und D. P. Woodruff; The chemical physics of solid surfaces and heterogeneous catalysis, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [53] H. E. Pfnür et al.; J. Chem. Phys. **85**, 7452 (1986).
- [54] K. Homann, H. Kuhlenbeck und H.-J. Freund; Surf. Sci. **327**, 216 (1995).
- [55] K. E. Johnson, R. J. Wilson und S. Chiang; Phys. Rev. Lett. **71**, 1055 (1993).
- [56] T. Engel, N. Niehus und E. Bauer; Surf. Sci. **52**, 237 (1975).
- [57] E. Bauer und T. Engel; Surf. Sci. **71**, 695 (1978).
- [58] R. Kurzawa, K.-P. Kämper, W. Schmitt und G. Güntherodt; Solid State Commun. **60**, 777 (1986).
- [59] H.-J. Ernst, E. Hulpke und J. P. Toennies; Phys. Rev. B **46**, 16081 (1992).
- [60] J. P. Toennies; pers. Mitteilung an R. Wiesendanger
- [61] E. Bauer; Phys. Rev. **123**, 1206 (1961).
- [62] E. Bauer; Surf. Sci. **7**, 351 (1967).
- [63] W. H. Weinberg und P. P. Merill; Phys. Rev. Lett. **25**, 1198 (1970).
- [64] W. H. Weinberg und P. P. Merill; J. Chem. Phys. **56**, 2893 (1971).
- [65] K. J. Rawlings, S. D. Foulis und B. J. Hopkins; J. Phys. Chem. **14**, 5411 (1981).
- [66] K. J. Sunderland und A. J. Slavin; Surf. Sci. **233**, 89 (1990).
- [67] S. Yamamoto, T. Miyake und H. Tanuma; Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L1124 (1992).
- [68] G. Doyen, D. Drakova und M. Scheffler; Phys. Rev. B **47**, 9778 (1993).
- [69] R. S. Becker, J. A. Golovchenko, D. R. Hamann und B. S. Swartzentruber; Phys. Rev. Lett. **55**, 2032 (1985).
- [70] R. M. Feenstra, W. A. Thompson und A. P. Fein; Phys. Rev. Lett. **56**, 608 (1986).
- [71] R. J. Hamers, R. M. Tromp und J. E. Demuth; Phys. Rev. Lett. **56**, 1972 (1986).
- [72] R. Wiesendanger, G. Tarrach, D. Buergler, L. Scandella und H.-J. Güntherodt; Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **183**, 237 (1990).

- [73] D. P. Pappas, K.-P. Kämper und H. Hopster; Phys. Rev. Lett. **64**, 3179 (1990); R. Allenspach und A. Bischof; Phys. Rev. Lett. **69**, 3385 (1992); J. Thomassen et al.; Phys. Rev. Lett. **69**, 3831 (1992); F. Scheuer, R. Allenspach, P. Xhonneux und E. Courtens; Phys. Rev. B **48**, 9890 (1993); D. Li et al.; Phys. Rev. Lett. **72**, 3112 (1994), F. Ciccacci und S. D. Rossi; Phys. Rev. B **51**, 11538 (1995).
- [74] D. Pescia et al.; Phys. Rev. Lett. **58**, 933 (1987); W. Weber et al.; Nature **374**, 788 (1995).
- [75] M. Przybylski und U. Gradmann; Phys. Rev. Lett. **59**, 1152 (1987).
- [76] S. C. Hong, A. J. Freeman und C. L. Fu; Phys. Rev. B **38**, 12156 (1988).
- [77] W. Weber et al.; Phys. Rev. Lett. **65**, 2058 (1990).
- [78] H. J. Elmers und U. Gradmann; Appl. Phys. A **51**, 255 (1990).
- [79] C. H. Back, C. Würsch, D. Kerkmann und D. Pescia; Z. Phys. B **96**, 1 (1994).
- [80] H. Bethge, D. Heuer, Ch. Jensen, K. Reshöft und U. Köhler; Surf. Sci. **331-333**, 878 (1995).
- [81] J. Winterlin und R. J. Behm; in: Scanning Tunneling Microscopy I, 2nd edition, eds. H. J. Güntherodt, R. Wiesendanger, Springer 1994.
- [82] D. M. Eigler und E. K. Schweizer; Nature **344**, 524 (1990).
- [83] P. S. Weiss und D. M. Eigler; Phys. Rev. Lett. **69**, 2240 (1992).
- [84] P. Zeppenfeld, C. P. Lutz und D. M. Eigler; Ultramicroscopy **42-44**, 128 (1992).
- [85] G. Meyer, B. Neu und K. H. Rieder; Appl. Phys. A **60**, 343 (1995).
- [86] M. F. Crommie, C. P. Lutz und D. M. Eigler; Science **262**, 218 (1993).
- [87] E. J. Heller, M. F. Crommie, C. P. Lutz und D. M. Eigler; Nature **369**, 464 (1994).
- [88] C. Jensen, K. Reshöft und U. Köhler; Appl. Phys. A **62**, 217 (1996).
- [89] H. J. Elmers, G. Liu und U. Gradmann; Phys. Rev. Lett. **63**, 566 (1989).
- [90] J. A. Stroscio, R. M. Feenstra, J. Tersoff und A. P. Fein; Phys. Rev. Lett. **58**, 1192 (1987).
- [91] M. F. Crommie, C. P. Lutz und D. M. Eigler; IBM Research Report (1993), Vorabdruck.
- [92] Y. Hasegawa und Ph. Avouris; Phys. Rev. Lett. **71**, 1071 (1993).
- [93] O. Sánchez et al.; Phys. Rev. B **52**, 7894 (1995).
- [94] J. A. Stroscio, D. T. Pierce, A. Davies, und R. J. Celotta; Phys. Rev. Lett. **75**, 2960 (1995).

- [95] M. F. Crommie, C. P. Lutz und D. M. Eigler; Phys. Rev. B **48**, 2851 (1993).
- [96] M. P. Seah und W. A. Dench; Surf. Interf. Anal. **1**, 1 (1979).
- [97] F. J. Himpsel; Phys. Rev. B **43**, 13394 (1991).
- [98] P. Heimann und H. Neddermeyer; Phys. Rev. B **18**, 3537 (1978).

Publikationsliste

- O. M. Artamonov, M. Bode und J. Kirschner** *The role of elastic electron scattering in coincidence spectroscopy of W(100) in back-reflection geometry*; Surf. Sci. **307–309**, 912 (1994).
- M. Bode, R. Pascal und R. Wiesendanger** *STM-study of carbon-induced reconstructions on W(110): strong evidence for a surface lattice deformation*; Surf. Sci. **344**, 185 (1995).
- M. Bode, R. Pascal und R. Wiesendanger** *Imaging and tunneling spectroscopy of individual iron adsorbates at room temperature*; Z. Phys. B **99**, 143 (1996).
- M. Bode, R. Pascal und R. Wiesendanger** *Distance-dependent STM-study of the W(110)/C-R(15×3) surface*; erscheint in Z. Phys. B.
- R. Wiesendanger, M. Bode, R. Pascal, W. Allers und U. D. Schwarz** *Issues of atomic-resolution structure and chemical analysis by scanning probe microscopy and spectroscopy*; erscheint in J. Vac. Sci. Techn. A **14(3)**, Mai/Juni 1996.
- M. Bode, R. Pascal und R. Wiesendanger** *Tunnelspektroskopie vom Einzelatom zum Festkörper*; erscheint in Phys. Blätter, 1996.
- M. Bode, R. Pascal und R. Wiesendanger** *Chemical-specific imaging of multicomponent metal surfaces on the nanometer-scale by scanning tunneling spectroscopy*; erscheint in Appl. Phys. A, 1996.
- M. Bode, R. Pascal und R. Wiesendanger** *Local and scanning tunneling spectroscopy of 0D–3D metallic nanostructures*; erscheint in Proc. of 1st Int. Symp. on Adv. Phys. Fields, Tsukuba, 1996.
- M. Bode, R. Pascal, M. Dreyer und R. Wiesendanger** *Nanostructural and local electronic properties of Fe/W(110) correlated by scanning tunneling spectroscopy*; eingereicht.

Vorträge

- R. Pascal, M. Bode und R. Wiesendanger** *STM-Studie der W(110)-Oberfläche auf atomarer Skala*; Frühjahrstagung der DPG, März 1995, Berlin.

- M. Bode, R. Pascal und R. Wiesendanger** *STM-Untersuchung des Wachstums von Eisen auf W(110) auf atomarer Skala*; Frühjahrstagung der DPG, März 1995, Berlin.
- M. Bode, R. Pascal und R. Wiesendanger** *STM-study of carbon-induced reconstructions on W(110): strong evidence for a surface lattice deformation*; STM '95, Juli 1995, Snowmass/Colorado.
- M. Bode, R. Pascal und R. Wiesendanger** *Imaging and tunneling spectroscopy of single iron atoms, clusters and thin films on W(110) (Vortrag & Poster)*; STM 95, Juli 1995, Snowmass/Colorado.
- M. Bode, R. Pascal und R. Wiesendanger** *Korrelation nanostruktureller und lokaler elektronischer Eigenschaften von Fe/W(110) mittels Rastertunnelspektroskopie (RTS)*; Frühjahrstagung der DPG, März 1996, Regensburg.

Danksagung

Natürlich muß zuerst **René Pascal** erwähnt werden, der mich während und nach seiner Diplomarbeit hervorragend unterstützt hat.

Ohne die Hilfe von **Hendrik Bluhm** hätte ich mich vermutlich niemals in der Nomenklatur von Kristalloberflächen zurechtgefunden.

Viele Tricks und Techniken der Tunnelmikroskopie zeigte mir **Dr. Shuheng Pan**.

Bei Problemen mit Software, PC's, bytes und bits hatten **Michael Dreyer** und **Hendrik Höltscher** immer ein offenes Ohr.

Professor R. Wiesendanger unterstützte mich in den vergangenen drei Jahren hervorragend, womit sich die bei meinem Wechsel an die Universität Hamburg bestehenden Hoffnungen erfüllt haben.

Den hier nicht namentlich genannten Mitglieder der Arbeitsgruppe möchte ich für die gute Zusammenarbeit danken

... und all den anderen guten Geistern des Institutes dafür, daß sie mich entweder maximal unterstützt oder minimal behindert haben.