

Ladungsdichtemodulationen
an unterschiedlichen Probensystemen:
Chrom auf Wolfram(110),
Iridiumditellurid
und Eisen auf Rhodium(001)



Dissertation

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von
Tobias Mauerer
aus Cham

Würzburg 2015

Eingereicht am 09.04.2015

bei der Fakultät für Physik und Astronomie

1. Gutachter: Prof. Dr. Matthias Bode
2. Gutachter: Prof. Dr. Friedrich Reinert
3. Gutachter:

der Dissertation

Vorsitzende(r):

1. Prüfer: Prof. Dr. Matthias Bode
2. Prüfer: Prof. Dr. Friedrich Reinert
3. Prüfer: Prof. Dr. Fakher Assaad

im Promotionskolloquium

Tag des Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Eine neue wissenschaftliche Erkenntnis
lässt sich gewöhnlich nicht so darstellen,
dass ihre Gegner überzeugt sind.
Diese sterben vielmehr aus,
und eine nachwachsende Generation
ist von Anfang an mit der Wahrheit vertraut.

Max Planck

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden mit einem Rastertunnelmikroskop (RTM) Ladungsdichtemodulationen (LDM) auf Oberflächen von drei verschiedenen Probensystemen untersucht. Bei den Proben handelt es sich um Chrom auf Wolfram(110), Iridiumditellurid (IrTe_2) als Volumenmaterial und Eisen auf Rhodium(001). Es werden sowohl die Temperaturabhängigkeit der Phasenübergänge als auch die Wechselwirkung zwischen magnetischen und elektronischen Eigenschaften analysiert.

Chrom (Cr) ist ein einfaches Übergangsmetall, in dem sowohl eine klassische Ladungsdichtewelle (LDW) als auch eine Spindichtewelle (SDW) auftreten. Die im Experiment betrachteten Cr-Inseln auf Wolfram(110) schlagen eine Brücke zwischen dem Volumenmaterial und ultradünnen Schichten. Dabei zeigt sich der Zusammenhang zwischen elektronischen und magnetischen Eigenschaften in der Ausbildung einer LDW-Lücke und dem gleichzeitigen Verschwinden des magnetischen Kontrastes bei lokalen Schichtdicken von $d_{\text{Cr}} \approx 4 \text{ nm}$. Dies kann durch eine Rotation des Spindichtewellenvektors Q erklärt werden. Für $d_{\text{Cr}} \leq 3 \text{ nm}$ verschwindet die LDW erneut. Zusätzlich zur LDW und SDW entsteht aufgrund der unterschiedlichen Gitterparameter von Chrom und Wolfram bei lokalen Schichtdicken von $d_{\text{Cr}} \leq 3 \text{ nm}$ eine Moiré-Überstruktur.

IrTe_2 ist Gegenstand zahlreicher aktueller Forschungsaktivitäten und weist eine LDM mit gleichzeitiger Transformation des atomaren Gitters auf. Ein Phasenübergang erster Ordnung erzeugt zunächst bei der Übergangstemperatur $T_C \approx 275 \text{ K}$ eine Modulation mit dem Wellenvektor $q = \frac{1}{5}(1, \bar{1}, 0)$. Mithilfe temperaturabhängiger RTM-Messungen kann das Phasendiagramm um einen weiteren Übergang erster Ordnung bei $T_S \approx 180 \text{ K}$ erweitert werden. Dabei bilden sich zunehmend Te-Dimere an der sichtbaren (001)-Oberfläche und IrTe_2 wechselt in einen Grundzustand mit maximaler Dichte von Dimeren und dem Wellenvektor $q = \frac{1}{6}(1, \bar{1}, 0)$. Der Mechanismus beider Phasenübergänge wird durch die Probenqualität und die Oberflächenpräparation beeinflusst, sodass die Phasenübergänge erster Ordnung teilweise verlangsamt ablaufen. Durch eine Analyse der Oberflächendynamik am Phasenübergang kann der zugrundeliegende Mechanismus des Domänenwachstums im Realraum untersucht werden.

Im letzten Teil der Arbeit werden ultradünne Eisenfilme auf Rhodium(001) betrachtet. Dabei treten auf der Doppellage Eisen (Fe) auf Rhodium (Rh) spannungsabhängige elektronische Modulationen mit senkrecht zueinander orientierten Wellenvektoren $q_1 = [(0, 30 \pm 0, 03), 0, 0]$ und $q_2 = [0, (0, 30 \pm 0, 03), 0]$ in Richtung [100] und [010] auf. Temperaturabhängige Messungen zeigen die stetige Verkleinerung der Modulation beim Erwärmen der Probe und somit einen Phasenübergang zweiter Ordnung. Die LDM tritt auch auf der dritten und vierten Lage Eisen mit gleichgerichteten aber kleineren Wellenvektoren q auf. Spinpolarisierte RTM-Daten zeigen einen $c(2 \times 2)$ -Antiferromagnetismus auf einer Monolage Eisen. Für Fe-Bedeckungen von $1 \text{ ML} \leq \theta \leq 3,5 \text{ ML}$ tritt Ferromagnetismus senkrecht zur Oberfläche auf. Diese Messungen zeigen erstmals gleichzeitiges Auftreten einer elektronischen und magnetischen Phase in einem reinen $3d$ -Übergangsmetall im Realraum.

Abstract

In the scope of this thesis Charge Density Modulations (CDM) on surfaces of three different sample systems are examined with Scanning Tunneling Microscopy (STM). The sample systems include chromium on tungsten(110), bulk IrTe₂, and iron on rhodium(001). The experimental results help to analyze the temperature dependence of phase transitions and the interaction between magnetic and electronic properties.

Chromium (Cr) belongs to the basic transition metals and exhibits both a classical Charge Density Wave (CDW) and a Spin Density Wave (SDW). The data of Cr-islands on tungsten(110) presented in this work connects already known properties of the bulk material and ultrathin films. For local island thicknesses $d_{\text{Cr}} \approx 4$ nm the electronic properties show the onset of a CDW-gap, which is linked to the coexistent vanishing of magnetic contrast. The suppression of magnetic contrast can be explained by a rotation of the spin-vector Q . This has been shown by spin-polarized STM (SP-STM). The CDW vanishes again for $d_{\text{Cr}} \leq 3$ nm. Additional to CDW and SDW a Moiré-pattern exists at thicknesses $d_{\text{Cr}} \leq 3$ nm caused by the lattice mismatch between chromium and tungsten.

IrTe₂ is currently a hot topic in physical science and shows a CDM with a coexisting transformation of the atomic lattice. A first-order phase transition occurs at the transition temperature $T_C \approx 275$ K and results in a modulation with the wave-vector $q = \frac{1}{5}(1, \bar{1}, 0)$. The performance of temperature-dependent STM measurements helps to extend the phase diagram of IrTe₂ with a second first-order phase transition at $T_S \approx 180$ K. Within this phase transition the density of Te-dimers increases and the (001)-surface of IrTe₂ develops into in a ground state with the wave vector $q = \frac{1}{6}(1, \bar{1}, 0)$. Both phase transitions are affected by the sample quality and the surface preparation and therefore proceed decelerated. It was possible to investigate the underlying mechanisms of the domain growth with the analysis of the surface dynamics in real space .

The last part of this thesis deals with ultrathin iron layers on rhodium (001). On top of an iron (Fe) film with a thickness of two atomic layers some bias-dependent, electronic modulations perpendicular to each other. The wavevectors $q_1 = [(0, 31 \pm 0, 04), 0, 0]$ and $q_2 = [0, (0, 31 \pm 0, 04), 0]$ are orientated along the [100]- and [010]-direction. Temperature dependent measurements show a continuous decrease of the electronic signal when warming up the sample. This behavior is characteristic for a second-order phase transition. The CDM is also visible on iron films with three and four atomic layers thickness. With increasing film thickness the wavevectors are still oriented in the same directions, but the periodicity decreases. SP-STM measurements show antiferromagnetic $c(2 \times 2)$ -ordering on the monolayer iron. The thin films develop ferromagnetism out-of-plane for coverages $1 \text{ ML} \leq \theta \leq 3,5 \text{ ML}$. These results present for the first time in real space the coeval appearance of an electronic and magnetic phase in a pure $3d$ -transition metal.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Physikalische Grundlagen	3
2.1	Rastertunnelmikroskopie	3
2.1.1	Topographische Messungen im Modus mit konstantem Strom	4
2.1.2	Schnelle Fourier-Transformation	6
2.1.3	Spinpolarisierte Rastertunnelmikroskopie	6
2.2	Phasenübergänge	8
2.3	Ladungsdichtewellen	10
2.3.1	Modell der Ladungsdichtewelle am eindimensionalen Metall	10
2.3.2	Erweiterung des Modells auf mehrere Dimensionen	13
2.3.3	Materialien mit einer Ladungsdichtewelle	15
2.4	Spindichtewellen	15
2.5	Experimenteller Nachweis von Ladungsdichte- und Spindichtewellen	17
3	Experimenteller Aufbau und Probenpräparation	19
3.1	Das Ultrahochvakuum-System	19
3.2	Spitzenpräparation	23
4	Chrom auf Wolfram(110)	25
4.1	Probenpräparation	26
4.2	Stand der Forschung	29
4.3	Experimentelle Beobachtungen	30
4.3.1	Bildung einer Moiré-Überstruktur	30
4.3.2	Abhängigkeit der Periodizität der Ladungsdichtewelle von der lokalen Chromdicke	34
4.3.3	Bildung einer Ladungsdichtewellen-Lücke	36
4.3.4	Magnetische Messungen	38
4.3.4.1	Charakterisierung der Spitze auf einer Monolage Mangan auf Wolfram(110)	38
4.3.4.2	Magnetische Eigenschaften im Grenzbereich zwischen Ladungsdichtewelle und Ladungsdichtewellen-Lücke	38
4.3.5	Temperaturabhängige Messungen	41
4.4	Modell zur Erklärung der Ladungsdichtewellen-Lücke	41
4.5	Diskussion	42
5	Iridiumditellurid	45
5.1	Kristallherstellung und Probenpräparation	45

5.2	Stand der Forschung	46
5.2.1	Trigonale Struktur bei Raumtemperatur	46
5.2.2	Trikline Struktur unterhalb des ersten Phasenüberganges	47
5.2.3	Supraleitung und Ladungsdichtewelle - konkurrierende Phänomene	50
5.2.4	Erklärungsansätze für die Ladungsdichtemodulation	51
5.3	Experimentelle Beobachtungen	52
5.3.1	Erster Phasenübergang bei 275 K	52
5.3.2	Zweiter Phasenübergang bei 180 K	54
5.3.2.1	Bildung eines (6×1) -Grundzustandes	55
5.3.2.2	Statistische Auswertung der temperaturabhängigen Anzahl an Modulationen	57
5.3.3	Dynamik der Phasenübergänge	60
5.3.3.1	Dynamik des ersten Phasenübergangs	60
5.3.3.2	Dynamik des zweiten Phasenübergangs	62
5.4	Dimermodell und Diskussion	68
6	Eisen auf Rhodium(001)	71
6.1	Stand der Forschung	72
6.2	Probenpräparation	73
6.3	Experimentelle Beobachtungen	74
6.3.1	Wachstumsverhalten der Eisenfilme	74
6.3.2	Elektronische Struktur	77
6.3.2.1	Spannungsabhängigkeit der elektronischen Struktur	79
6.3.2.2	Temperaturabhängigkeit der elektronischen Struktur	80
6.3.3	Magnetismus von Eisen auf Rhodium(001)	82
6.3.4	Kausalität zwischen elektronischen und magnetischen Eigenschaften	83
6.4	Diskussion	84
7	Zusammenfassung und Fazit	87
8	Verzeichnisse	89
	Abbildungsverzeichnis	89
	Liste eigener Publikationen	91
	Literatur	92

1 Einleitung

Die Erforschung von physikalischen Phänomenen an neuen Materialien stellt seit jeher einen Schwerpunkt der modernen Physik dar. So konnte beispielsweise 1911 erstmals Supraleitung bei Quecksilber gezeigt werden [1]. Nichtsdestotrotz konzentriert sich die Forschung auch 100 Jahre später auf aktuelle Probensysteme mit supraleitenden Eigenschaften. Analog zu diesem zeitlichen Rahmen wurde das erste Patent für eine Halbleiter-Spitzendiode auf Siliciumbasis 1906 erteilt [2]. Auch in diesem Bereich wird weiterhin an neuen Materialien und deren Einsatzmöglichkeiten geforscht.

Das Phänomen der Ladungsdichtewelle, welches bereits 1930 theoretisch von Rudolf Peierls [3] im eindimensionalen Fall beschrieben und erstmals 1977 durch Nai-Phuan Ong und Pierre Monceau im Experiment an Niobtrisenid (NbSe_3) gezeigt wurde [4], ist ebenfalls nach wie vor von großem Interesse. Die Tatsache, dass durch das Auftreten einer LDW große Mengen an Ladung in diesen Materialien gespeichert werden können, ermöglicht den Bau von transistorartigen Schaltelementen [5]. Zudem stellen Supraleitung und LDW konkurrierende Phänomene dar. Dabei wird in einigen Fällen die Supraleitung bei höheren Temperaturen durch die Bildung einer LDW unterdrückt. Die Erforschung der physikalischen Ursache der LDW ist somit essentiell zur Realisierung von Supraleitung bei hohen Temperaturen [6].

Im Laufe der letzten Jahre hat sich die Gruppe der bekannten Materialien mit einer LDW stark vergrößert und umfasst mittlerweile sowohl quasi-eindimensionale organische und anorganische Festkörper [4, 7], als auch eindimensionale metallische Ketten [8, 9]. Zusätzlich können höherdimensionale Systeme, wie geschichtete Tritelluride mit seltenen Erden [10, 11] oder dreidimensionales Chrom [12], LDW ausbilden.

Thematisch behandelt diese Arbeit zunächst in Teil 2 die zugrundeliegende Theorie. Dadurch erfolgt ein Überblick über die Grundlagen und die Entstehung von Ladungsdichtewellen und deren Detektion mittels eines Rastertunnelmikroskops.

Um das experimentelle Vorgehen nachvollziehen zu können wird in Teil 3 der Aufbau des verwendeten Rastertunnelmikroskops und der Laborausstattung beschrieben.

Der darauffolgende Hauptteil befasst sich mit unterschiedlichen Probensystemen bei denen eine LDW oder eine ähnliche elektronische Modulation auftritt. Zuerst wird in Teil 4 die LDW bei dünnen Cr-Inseln auf einer W(110)-Oberfläche behandelt. Dabei wird insbesondere der Zusammenhang von Ladungs- und Spindichte gezeigt und die magnetische Struktur in Abhängigkeit der Schichtdicke lokal untersucht. Die vorliegenden Resultate helfen, die Brücke zwischen den Eigenschaften des Volumenmaterials und den ultradünnen Cr-Schichten zu schlagen [13–16].

Die LDM und das Phasendiagramm von IrTe_2 werden in Teil 5 vorgestellt. Aufgrund des konkurrierenden Auftretens der Ladungsdichte und der Supraleitung bei tiefen Temperaturen ist dieses Probensystem in der aktuellen Forschung von großem Interesse [9].

Auch die Ursache für die LDM bei tiefen Temperaturen wird derzeit noch diskutiert. Lokale Beobachtungen zur Dynamik der auftretenden Phasenübergänge im Realraum bei unterschiedlichen Temperaturen stützen die These eines aufgrund von Dimerisierung entstehenden (6×1) -Grundzustandes [17, 18].

Als letztes Probensystem werden in Teil 6 Fe-Schichten auf Rh(001) behandelt. Erstmals konnte bei 2 bis 4 Monolagen (ML) dicken Fe-Schichten eine spannungs- und temperaturabhängige LDM beobachtet werden. Experimentelle Beobachtungen sprechen dafür, dass diese Modulation vom Typ einer LDW ist. Magnetisch sensitive Messungen vervollständigen die in der Literatur diskutierten Eigenschaften von dünnen Fe-Schichten auf Rh(001) [19–23]. Durch die Visualisierung beider Phänomene im Realraum kann zum ersten Mal der direkte Zusammenhang zwischen elektronischer und magnetischer Phase in einem $3d$ -Übergangsmetall gezeigt werden.

Die Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse erfolgt letztlich in Teil 7 der Arbeit.

2 Physikalische Grundlagen

Mit der Erfindung des Rastertunnelmikroskops Anfang der 1980er Jahre durch Binnig und Rohrer konnten erstmals atomare Strukturen im Realraum dargestellt werden [24]. Darauf folgten etliche Erweiterungen des Konzepts zum Abrastern von Probenoberflächen (Rastersondenmikroskopie). So können inzwischen durch die Verwendung von schwingenden Sonden bei der Rasterkraftmikroskopie Oberflächen von Isolatoren untersucht werden [25]. Besteht die Messspitze aus einem magnetischen Material, so erlaubt dies die Analyse magnetischer Probeneigenschaften durch die spinpolarisierte Rastertunnelmikroskopie (SP-RTM) [26].

Der zugrundeliegende Mechanismus vieler physikalischer Phänomene, beispielsweise von Ladungs- und Spindichtemodulationen oder Phasenübergänge, kann mithilfe der Rastersondenmikroskopie wesentlich genauer untersucht werden.

Im folgenden Teil der Arbeit werden essentielle theoretische Aspekte vorgestellt, die das Verständnis und die Interpretation der Messergebnisse ermöglichen. In Kapitel 2.1 wird die Funktionsweise und die Theorie der (spinpolarisierten) Rastertunnelmikroskopie erläutert. Kapitel 2.2 befasst sich mit diskreten und kontinuierlichen Phasenübergängen und den bei unterschiedlichen physikalischen Phänomenen beteiligten Ordnungsparametern. Darauf folgt in Kapitel 2.3 die ausführliche Behandlung von Ladungsdichtewellen. Eine Erweiterung dieses Konzepts unter Einbeziehung der Spinorientierung bei magnetischen Probensystemen wird in Kapitel 2.4 vorgestellt. Zuletzt werden mögliche experimentelle Methoden zum Nachweis von LDW und SDW in Kapitel 2.5 behandelt.

2.1 Rastertunnelmikroskopie

In der vorliegenden Arbeit wird die Rastertunnelmikroskopie ausschließlich als Werkzeug zur Untersuchung von Proben verwendet und soll deshalb nur kurz in den wesentlichen Aspekten erläutert werden. Ausführliche Informationen zur Theorie finden sich in den Standardwerken von Roland Wiesendanger und Julian Chen [27, 28].

In Abschnitt 2.1.1 wird auf die Messung und Auswertung von topographischen Daten im Modus mit konstantem Strom eingegangen. Ein Großteil der experimentellen Daten des Hauptteils wurde auf diese Art und Weise gewonnen. Zur Analyse von Gitterkonstanten und von Periodizitäten der untersuchten Modulationen wird häufig die in Abschnitt 2.1.2 vorgestellte schnelle Fourier-Transformation (FFT, engl. *Fast Fourier Transform*) verwendet. Am Ende des Kapitels wird in Abschnitt 2.1.3 die Durchführung von spinpolarisierten Messungen und die zugehörige Theorie erläutert.

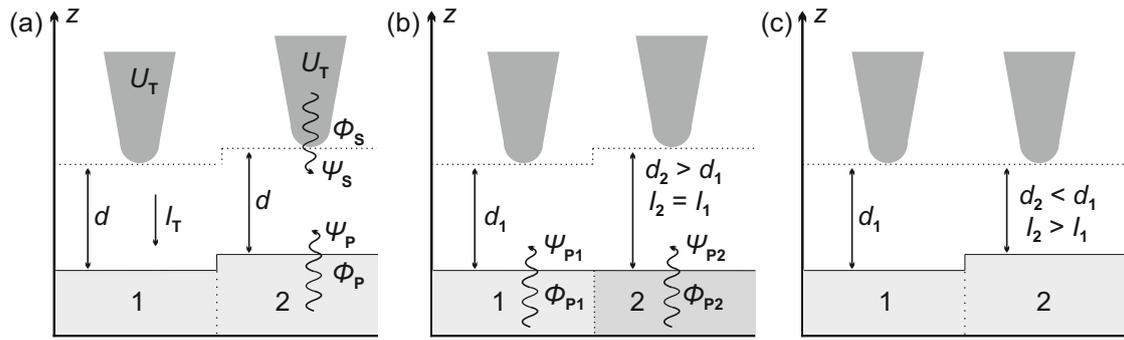


Abbildung 2.1 (a) Modellschema beim Modus mit konstantem Strom. Die Oberflächenbereiche 1 und 2 sind durch eine Stufe voneinander getrennt. Beim Abrastern der Probe detektiert die Regelelektronik den durch Überlagerung der Wellenfunktionen Ψ_S und Ψ_P entstehenden Tunnelstrom I_T und hält diesen im Messverlauf konstant. I_T verhält sich negativ exponentiell zum Spitze-Probe-Abstand d und zur angelegten Spannung U_T . Bei stabilem U_T und fester materialabhängiger mittlerer Austrittsarbeit Φ bleibt somit auch der Spitze-Probe-Abstand d konstant. Die Topographie entspricht der Oberflächenstruktur. (b) Detektion von elektronischen Oberflächenvariationen im Modus mit konstantem Strom. Die Veränderung von Ψ_P führt zu einer Veränderung von I_T . Die Regelelektronik reagiert folglich mit einer Nachjustierung des Spitze-Probe-Abstands d , sodass $I_1 = I_2$ gewährleistet ist. (c) Modellschema beim Modus mit konstanter Höhe. Die Regelelektronik wird abgeschaltet und die Messung erfolgt mit einer festen z -Einstellung. Eine Veränderung des Spitze-Probe-Abstands d drückt sich in der nach Gl. 2.1 resultierenden Variation des Tunnelstroms I_T aus.

2.1.1 Topographische Messungen im Modus mit konstantem Strom

Bei RTM-Messungen im Modus mit konstantem Strom wird eine unter der Tunnelspannung U_T stehende, metallische Spitze mit piezoelektrischen Elementen so weit an eine leitende Probenoberfläche angenähert, bis durch den quantenmechanischen Tunneleffekt im Spitze-Probe-Abstand d von einigen Ångström ein messbarer Stromfluss im Größenbereich von Pikoampere auftritt [vgl. Abb. 2.1 (a)] [29]. Die Elektronen müssen hierbei eine Vakuumbarriere V_0 überwinden. Diese kann vereinfacht in einer eindimensionalen Form als Rechteckpotential mit der Breite d und der Höhe V_0 betrachtet werden. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Elektron die Barriere überwindet und somit zum Tunnelstrom I_T beiträgt, ist proportional zum Quotienten der Wahrscheinlichkeitsdichten $n = |\Psi|^2$ von Spitze ($|\Psi_S|^2$) und Probe ($|\Psi_P|^2$). Dieser beträgt

$$I_T \propto \frac{|\Psi_S|^2}{|\Psi_P|^2} \propto e^{-2\kappa d} \quad (2.1)$$

mit der Abklingrate

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m_e(V_0 - E)}}{\hbar} \quad [28]. \quad (2.2)$$

Dabei entspricht Ψ der Wellenfunktion, \hbar dem reduzierten Planckschen Wirkungsquantum, m_e der Elektronenmasse und $E \propto U_T$ der Energie der Elektronen. Der geringe Abstand d zwischen Spitze und Probe sowie die negativ exponentielle Abhängigkeit des Probenstroms von d ermöglichen eine hohe Auflösung in z -Richtung. So erzeugt bereits eine Verringerung von d um ein Ångström bei typischen Austrittsarbeiten $\Phi = V_0 - E \approx 4 \text{ eV}$ einen Anstieg von I_T im Bereich einer Größenordnung [28].

Bei Messungen im Modus mit konstantem Strom wird mithilfe eines PI-Reglers (engl. *proportional-integral*) der vorgegebene Tunnelstrom I_T durch die Anpassung des Spitze-Probe-Abstands konstant gehalten [30]. Das entstehende Signal spiegelt zum einen die Topographie der Probe bei konstanter Austrittsarbeit Φ wider [vgl. Abb. 2.1 (a)], zum anderen reagiert es sensitiv auf Veränderungen der lokalen Austrittsarbeit Φ_P an der Probenoberfläche [vgl. Abb. 2.1 (b)].

Eine genauere Beschreibung des Tunnelstroms I_T unter Einbeziehung der Zustandsdichten ρ ist mit dem Ansatz von Bardeen möglich [31]. Dieser basiert auf einer zeitabhängigen Störungstheorie erster Ordnung zwischen den Wellenfunktionen von zwei schwach wechselwirkenden Systemen. I_T resultiert durch die Überlappung der Wellenfunktionen der beteiligten Elektronen. Tersoff und Hamann übertrugen den Ansatz von Bardeen auf eine kugelförmige Spitze mit s-förmiger Wellenfunktion [32]. Der Tunnelstrom folgt dabei aus der Integration über alle beteiligten Zustände [33, 34]:

$$I_T \propto \int_{E_F}^{E_F + eU} \rho_P(E_F + E) \cdot \rho_S(E_F - eU_B + E) \cdot T(d, E, eU) dE. \quad (2.3)$$

Dabei beschreibt T die Transmission zwischen Spitze und Probe mit den Zustandsdichten ρ_S und ρ_P . Mithilfe der WKB-Näherung (benannt nach Gregor Wentzel, Hendrik Anthony Kramers und Léon Brillouin) ergibt sich für kleine Spannungen U unter Annahme von konstanter Transmission T und Zustandsdichte p_S der Spitze [34]:

$$I_T \propto \int_{E_F}^{E_F + eU} \rho_P(E_F - eU + E) dE. \quad (2.4)$$

Der Tunnelstrom I_T entspricht somit näherungsweise der lokalen Zustandsdichte p_P an der Probenoberfläche und gibt dadurch nicht zwangsläufig die topographischen Eigenschaften der Probe wieder. Lokal variierende Elektronendichten p , wie sie bei einer Ladungsdichtewelle auftreten (vgl. Abschnitt 2.3), werden dadurch ebenfalls als Korrugation in z -Richtung detektiert.

Bei der Auswertung und Interpretation der Messdaten ist eine genaue Analyse der Signalursache von entscheidender Bedeutung. Die Strommessung stellt eine Mischung aus dem Höhenprofil der Oberfläche und der zweidimensionalen Zustandsdichte dar. Eine weitere Möglichkeit stellen Messungen im Modus mit konstanter Höhe dar [vgl. Abb. 2.1 (c)]. Dieser Modus kann jedoch nur in experimentellen Aufbauten mit sehr geringer z -Instabilität, welche durch Piezokriechen oder thermischen Drift verursacht wird, und auf atomar flachen Bereichen der Probe verwendet werden. Dabei wird die x - y -Ebene mithilfe grober Vormessungen so justiert, dass die Spitze an jedem Punkt des Messbereichs etwa den gleichen Abstand d zur Oberfläche aufweist. Bei der nun folgenden Messung rastert man mit diesem konstanten Wert über die Probe und detektiert die geringfügige Veränderung des Spitze-Probe-Abstands d in Form des Tunnelstroms I_T . Da eine mechanische Regelung der z -Position durch einen PI-Regler nicht notwendig ist, kann diese als Fehlerquelle ausgeschlossen werden.

2.1.2 Schnelle Fourier-Transformation

Eine komfortable Auswertung der topographischen Daten erfolgt mittels schneller Fourier-Transformation durch das frei zugängliche Auswerteprogramm WSxM [35]. Üblicherweise stellt eine Fourier-Transformation die Zerlegung eines physikalischen Signals in eine Serie von Sinuswellen mit ansteigender Frequenz f und variierender Amplitude S dar. Summiert man die entstehenden Sinuswellen auf, erhält man als Spektrum den Amplitudenwert als Funktion der Frequenz [36]. Der mathematische Ausdruck zur Separation der Sinusfunktionen lautet

$$S(f) = \int_{-\infty}^{\infty} s(t)e^{-j2\pi ft} dt, \quad (2.5)$$

wobei $s(t)$ das zu zerlegende Signal, $S(f)$ die zugehörige Fourier-Transformierte und die Variable $j = \sqrt{-1}$ ist [36]. Die numerische Integration von Gl. 2.5 führt zu

$$S(f_k) = \sum_{i=0}^{N-1} s(t_i)e^{-j2\pi f_k t_i} (t_{i+1} - t_i) \text{ mit } k = 0, 1, \dots, N - 1. \quad (2.6)$$

Die Lösung dieser Gleichung ist sehr rechenintensiv, kann in der Praxis jedoch durch einen von Cooley und Tukey 1965 entwickelten mathematischen Algorithmus ersetzt werden, der als schnelle Fourier-Transformation bekannt wurde [37]. Erst mit der dadurch erreichten Verringerung des numerischen Aufwands ist eine effiziente Anwendung dieser Methode möglich. In den meisten Fällen wird eine zeitlich variable Größe untersucht. Bei topographischen RTM-Daten handelt es sich hingegen um ein räumlich dargestelltes Oberflächensignal. Die Frequenz besitzt demzufolge die Einheit [1/Länge].

2.1.3 Spinpolarisierte Rastertunnelmikroskopie

Mithilfe spinpolarisierter Rastertunnelmikroskopie lassen sich zusätzlich zu den strukturellen und elektronischen Informationen der Probenoberfläche auch deren magnetische Eigenschaften untersuchen. Dies wird durch die Spinorientierung des vordersten Spitzenaatoms ermöglicht. Dafür wird entweder ein magnetisches Material (Eisen, Chrom) *in situ* auf eine bestehende Metallspitze aus Wolfram aufgebracht oder die komplette Spitze aus einem geeigneten Metall gefertigt (Nickel, Chrom). Je nach Material bilden sich ferromagnetische (Nickel, Eisen) oder antiferromagnetische Spitzenenden mit unterschiedlichen magnetischen Orientierungen (planar oder perpendicular). Erlaubt das verwendete System das Anlegen eines externen Magnetfeldes auf die Spitze, so kann die Orientierung unter Umständen dadurch vorgegeben werden.

Für die qualitative Bewertung von Messergebnissen wird die Polarisationsrichtung der Spitze häufig durch Kontrollmessungen an bekannten magnetischen Probensystemen bestimmt. Je größer die Übereinstimmung der Spinausrichtung von Spitze und Probe ist, desto größer ist die Tunnelwahrscheinlichkeit und somit der Stromfluss I_T [38]. Der daraus resultierende Anteil am gesamten Stromfluss ist im Vergleich zu den elektronischen und topographischen Signalanteilen häufig sehr gering.

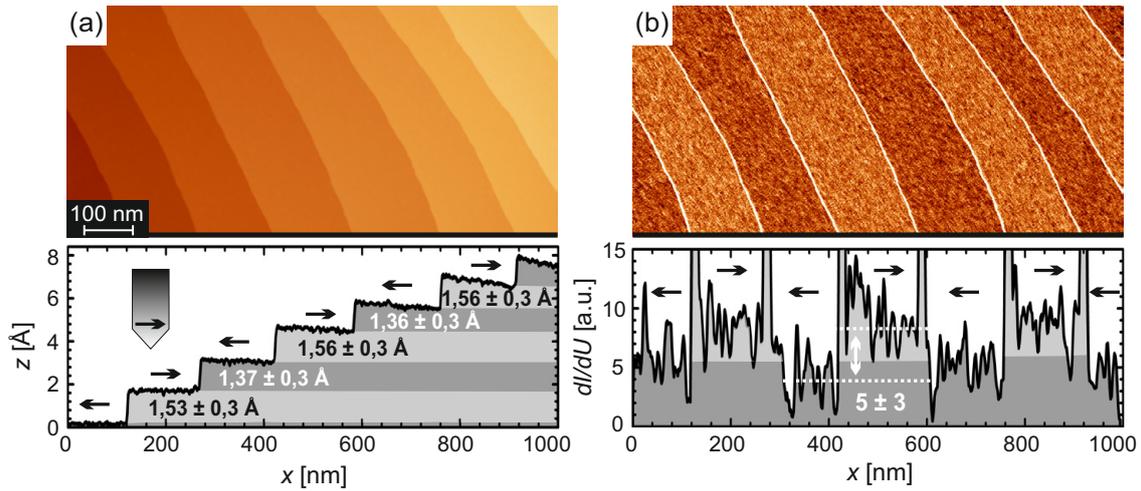


Abbildung 2.2 (a) Mit einer planar zur Ebene magnetisch sensitiven Spitze gemessene topographische RTM-Aufnahme einer gestuften Cr(001)-Oberfläche ($U = 0,1$ V, $I = 1$ nA). Die monoatomaren Stufen verlaufen in etwa senkrecht zur Aufnahme­richtung. Das entlang des unteren Bild­rands verlaufende Linienprofil (schwarze Linie) zeigt zwei sich abwechselnde Stufenhöhen $h_{\min} = (1,36 \pm 0,03)$ Å und $h_{\max} = (1,55 \pm 0,03)$ Å. Die unterschiedlichen Höhen resultieren aus der, im Verhältnis zur Spitze, parallelen bzw. antiparallelen Magnetisierung benachbarter Terrassen. (b) $\frac{dI}{dU}$ -Karte desselben Oberflächenbereichs. Anhand des Kontrastes kann eine Aussage über die Magnetisierung der Oberfläche getroffen werden. Das gezeigte Linienprofil verläuft entlang des unteren Bild­rands (schwarze Linie).

In Abb. 2.2 (a) ist die mit einer eisenbedampften Wolframspitze gemessene (001)-Oberfläche eines Cr-Einkristalls dargestellt. Monoatomare Stufenkanten verlaufen in etwa parallel zur langsamen Aufnahme­richtung. Die Auswertung des Linienprofils vom unteren Ende der RTM-Aufnahme (schwarze Linie) ergibt einen deutlichen Höhenunterschied von $\Delta h = (0,19 \pm 0,06)$ Å zwischen benachbarten Stufenkanten. Vergleicht man den theoretisch erwarteten Wert $h_{\text{Cr}(001)} \approx 1,44$ Å [39] mit den beiden experimentell bestimmten Stufenhöhen $h_{\min} = (1,36 \pm 0,03)$ Å und $h_{\max} = (1,55 \pm 0,03)$ Å, so liegt dieser genau dazwischen. Dies kommt durch den magnetischen Signalanteil des Tunnelstroms zustande. Im Linienprofil von Abb. 2.2 (a) sind die magnetischen Orientierungen von Spitze und Probe in Form eines Schaubildes dargestellt. Die eisenbedampfte Spitze ist planar zur Oberfläche magnetisiert. Benachbarte Terrassen auf Cr(001) sind ebenfalls planar magnetisiert, jedoch mit entgegengesetzter Richtung [39, 40]. Stimmen die magnetischen Orientierungen von Spitze und Probe überein, so wird die Tunnelwahrscheinlichkeit der Elektronen erhöht. Stehen sie entgegengesetzt zueinander, so verringert sich bei gleichbleibenden Parametern der Tunnelstrom I_T . Die monoatomare Stufenkante erscheint daher abwechselnd kleiner oder größer als der erwartete Literaturwert.

An diesem Beispiel wird deutlich, dass die im Gesamtsignal enthaltenen magnetischen Informationen von topographischen und elektronischen Anteilen extrahiert werden müssen. Da die Messmethode nur sensitiv bezüglich des energieintegrierten Anteils der magnetischen Zustandsdichte ist, kann die Signalstärke bei wechselnder Polarisation der elektronischen Zustände zwischen der Fermi-Energie E_F und der angelegten Tunnelenergie eU deutlich verringert sein [29]. Eine genauere Messmethode stellt die Kombination aus magnetisch sensitiven Spitzen und Rastertunnelspektroskopie (RTS) dar.

Bei der RTS wird dem Gleichspannungsanteil U_T eine hochfrequente, sinusförmige Wechselspannung im mV-Bereich überlagert und mithilfe eines Lock-In-Verstärkers direkt die differentielle Leitfähigkeit $\frac{dI}{dU}$ gemessen.

Eine mögliche Anwendung dieser spektroskopischen Methode stellt der Punktmodus dar. Dabei wird zunächst die Spitze mit einer vorgegebenen Anfangsspannung U_T auf einen festen Spitze-Probe-Abstand d gebracht. Im Folgenden wird U_T in kleinen Schritten variiert und gleichzeitig die differentielle Leitfähigkeit $\frac{dI}{dU}$ jedes durchlaufenen Spannungsintervalls gemessen. Die resultierende Kurve zeigt sowohl elementspezifische Eigenschaften als auch feine Unterschiede auf atomarer Ebene, wie die Position der Spitze im Vergleich zu den obersten Atomen der Probe (auf oder zwischen Atomen). Historisch betrachtet wurde die RTS zunächst zur Unterscheidung von verschiedenen Elementen oder unterschiedlicher kristallographischer Strukturen desselben Elements verwendet [29].

Eine weitere Möglichkeit stellt die großflächige Überprüfung der Oberflächeneigenschaften durch die Aufnahme einer $\frac{dI}{dU}$ -Karte bei Messungen im Modus mit konstantem Strom dar. Dabei wird der Abstand zwischen Spitze und Probe, wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben, konstant gehalten. Das $\frac{dI}{dU}$ -Signal wird für die fest eingestellte Gleichspannung U_T ermittelt und parallel zur Topographie an jedem Punkt des untersuchten Bereichs aufgenommen. Man erhält somit die differentielle Leitfähigkeit $\frac{dI}{dU}$ im Bezug zu einer festen Spannung U_T für einen zweidimensionalen Oberflächenbereich. In Abb. 2.2 (b) ist die gleichzeitig zur Topographie aufgenommene $\frac{dI}{dU}$ -Karte der zuvor gezeigten Cr(001)-Oberfläche dargestellt. Das erhaltene Signal kann sofort betrachtet werden und stellt die vom magnetischen Signalanteil dominierten Unterschiede in der Zustandsdichte bei $U_T = 0,1$ V dar.

2.2 Phasenübergänge

Phasenübergänge stellen einen weit verbreiteten physikalischen Prozess dar. Im Gegensatz zu den meisten anderen physikalischen Phänomenen sind Phasenumwandlungen Teil unserer Alltagserfahrung. Das wohl bekannteste Beispiel ist die Definition der Celsius-Temperaturskala aufgrund der Phasenübergänge bei $T = 0^\circ\text{C}$ von Eis zu Wasser und bei $T = 100^\circ\text{C}$ von Wasser zu Dampf. Dabei findet ein Wechsel des Aggregatzustandes in Abhängigkeit von der Temperatur statt [41].

Allgemein definiert sich jeder Phasenübergang durch die Veränderung einer thermodynamischen Größe oder Materialeigenschaft aufgrund der Variation eines weiteren Parameters, meist der Temperatur T oder des Druckes p [42]. Folglich handelt es sich auch bei Modifikationen der Kristallstruktur um Phasenübergänge, die unterschiedliche thermodynamische Zustände aufweisen. Weitere bekannte Phasenübergänge erfolgen in Supraleitern zwischen normal-leitendem und supra-leitendem Zustand oder in magnetischen Materialien beim Auftreten von spontaner Magnetisierung unterhalb der Ordnungstemperatur.

Im Gleichgewicht liegt ein beliebiges Material bei gegebenem T und p im niedrigsten chemischen Potential $\mu(T, p)$ vor. Die Einstellung des Gleichgewichts kann sehr lange dauern oder aufgrund von Energiebarrieren gänzlich ausbleiben. Ein bekanntes Beispiel hierfür stellt die metastabile Form von Kohlenstoff als Diamant dar. Liegt Kohlenstoff in dieser äußerst stabilen Form vor, so kann der bei Umgebungsbedingungen erwartete Gleichge-

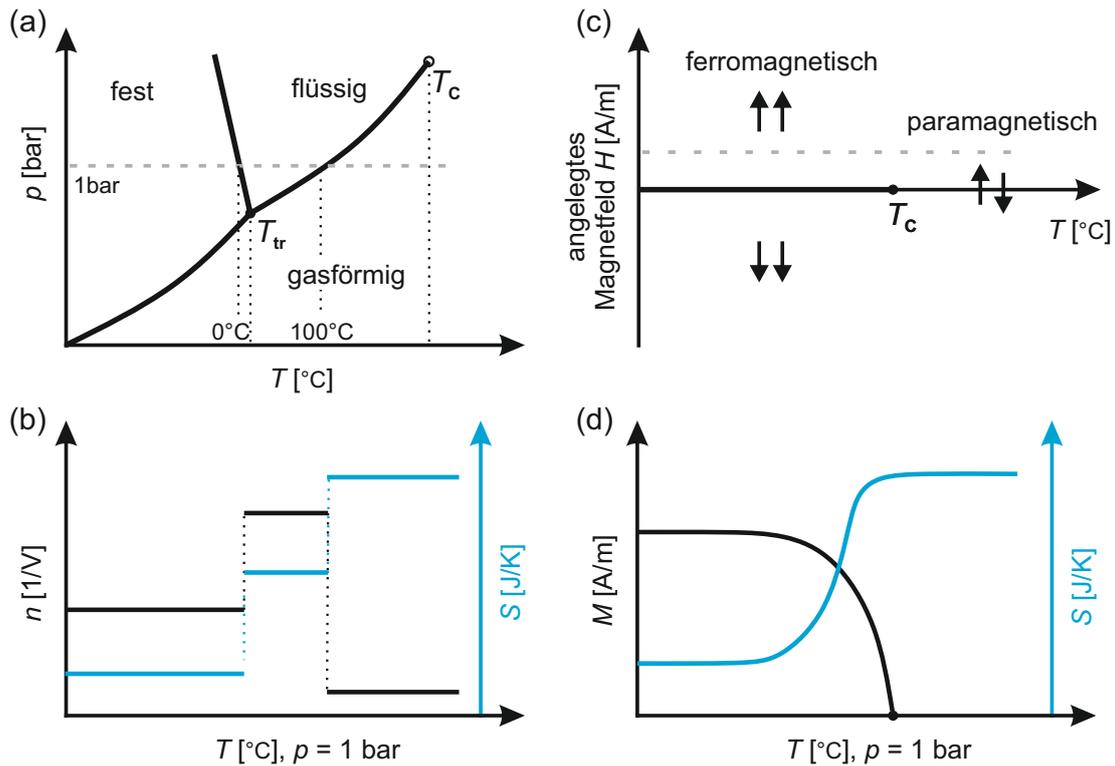


Abbildung 2.3 (a) Phasendiagramm der Aggregatzustände am Beispiel von Wasser. Die graue Linie zeigt den Verlauf bei konstantem Druck $p = 1 \text{ bar}$. Am Tripelpunkt T_{tr} liegen alle drei Phasen im Gleichgewicht vor. Steigt die Temperatur T über den kritischen Punkt T_c , so wird die Differenz der makroskopischen Teilchendichte zwischen flüssiger und gasförmig Form so gering, dass eine Unterteilung unmöglich wird. (b) Temperaturabhängiger Verlauf der Entropie S und des Ordnungsparameters n entlang der grauen Linie in (a). Bei $T = 0^\circ\text{C}$ und $T = 100^\circ\text{C}$ treten Phasenübergänge erster Ordnung auf. Die Veränderung von n und S erfolgt abrupt. (c) Phasendiagramm am Beispiel eines Übergangs zwischen Para- und Ferromagnetismus. Sinkt die Temperatur unter die Curie-Temperatur T_c bilden sich Domänen gleicher Magnetisierung (Weiss-Bezirke). Ohne äußeres Magnetfeld H hebt sich diese Magnetisierung makroskopisch auf, mit angelegtem Magnetfeld richten sich die Bezirke gleichmäßig aus. (d) Temperaturabhängiger Verlauf der Magnetisierung M und der Entropie S entlang der grauen Linie in (c). Unterhalb von T_c tritt ein Phasenübergang zweiter Ordnung auf. Die Veränderung von M und S erfolgt stetig.

wichtszustand Graphit nur durch das Aufbrechen der stabilen Diamantbindungen unter großer Energiezufuhr, etwa in Form von Wärme, erreicht werden [42]. Paul Ehrenfest nahm 1933 eine erste Einteilung der Übergänge zwischen verschiedenen Phasen vor. Die Benennung erfolgt nach dem Grad der niedrigsten Ableitung, bei dem die Entropie S für einen geeigneten Parameter (T, p) beim Übergang unstetig ist [43]. Bis zum heutigen Zeitpunkt konnten jedoch nur Übergänge erster und zweiter Ordnung beobachtet werden.

Die heute übliche Einteilung erfolgt mithilfe der makroskopischen Größe, die sich am Übergang charakteristisch verändert. Dieser Ordnungsparameter ist beim Wechsel des Aggregatzustandes die Teilchendichte n , bei magnetischen Phasenübergängen die Magnetisierung M und bei Supraleitung der spezifische Widerstand ρ . Verhält sich der Parameter am Übergang stetig, so spricht man von einem kontinuierlichen Verlauf (zweiter Ordnung nach Ehrenfest), verhält er sich unstetig, liegt ein diskreter Verlauf vor (erster Ordnung nach Ehrenfest).

Ein Beispiel für einen diskreten Verlauf wird in Abb. 2.3 (a) mit dem Phasendiagramm von Wasser gezeigt [41]. Führt man bei einer momentanen Temperatur $T < 0^\circ\text{C}$ und bei konstantem Druck $p = 1 \text{ bar}$ (grau gestrichelte Linie) dem Eis Energie zu, so steigt die Temperatur bis auf $T = 0^\circ\text{C}$ an. Die weitere Zufuhr von Wärme erzeugt an diesem Punkt zunächst keine Temperaturerhöhung, sondern eine un stetige Veränderung der Teilchendichte n [vgl. Abb. 2.3 (b)]. Auch die Entropie S ist unstetig. Demnach liegt nach Ehrenfest ein Übergang erster Ordnung vor.

Bei dem in Abb. 2.3 (c) gezeigten Übergang von Para- zu Ferromagnetismus erfolgt die Veränderung der Magnetisierung M kontinuierlich [44, 45]. Unterhalb der Curie-Temperatur T_C beginnen sich die ungeordneten magnetischen Momente auszurichten und erzeugen Domänen gleicher Orientierung (Weiss-Bezirke). Mit sinkender Temperatur steigt die in Abb. 2.3 (d) gezeigte makroskopische Magnetisierung stetig an. Sind alle Spins gleich orientiert ist die maximal mögliche Magnetisierung erreicht und der Phasenübergang zweiter Ordnung abgeschlossen.

2.3 Ladungsdichtewellen

Ladungsdichtewellen sind weit verbreitete Phänomene bei nieder-dimensionalen Materialien mit anisotroper Kristall- oder Bandstruktur. Diese Materialien werden beim Abkühlen zu sogenannten LDW-Leitern. Die Ladungsverteilung und die Atom- oder Ionenpositionen erfahren eine langwellige Modulation. Die Modulation der Ladungsverteilung wird dabei LDW genannt, die strukturelle Veränderung der Atomstruktur stellt eine Dichtewelle (DW) dar. Dadurch wird die Dielektrizitätskonstante des Materials erhöht und es kann, ähnlich wie bei einem Halbleiter, Ladung gespeichert werden. Oberhalb einer gewissen Schwellenspannung setzen sich die Elektronen geschlossen in Bewegung. Das ohmsche Gesetz verliert seine Gültigkeit und es entsteht ein verstärkter Stromfluss [6].

Zunächst wird in Abschnitt 2.3.1 der zugrundeliegende Mechanismus der LDW im eindimensionalen Fall behandelt. Dieser wurde bereits 1930 von Rudolf Peierls entwickelt [3]. In Abschnitt 2.3.2 wird das vorgestellte Modell auf höhere Dimensionen ausgeweitet und in Abschnitt 2.3.3 ein Überblick über unterschiedliche Materialsysteme mit einer LDW gegeben.

2.3.1 Modell der Ladungsdichtewelle am eindimensionalen Metall

Ein eindimensionales Metall durchläuft bei tiefen Temperaturen einen, nach seinem Entdecker als Peierls-Übergang benannten, Metall-Isolator-Übergang [3]. Experimentell konnte dieser Phasenübergang erst vier Jahrzehnte später beobachtet werden. Monceau *et al.* zeigten 1976 die für eine LDW charakteristische Bandlücke am Fermi-Niveau und bestätigten somit den Peierls-Übergang am quasi-eindimensionalen NbSe_3 [4]. Abbildung 2.4 (a) zeigt ein metallisches, eindimensionales Gitter mit dem Atomabstand a . Die Elektronendichte $p(x)$ verteilt sich gleichmäßig entlang der Atomreihe. Die in Abb. 2.4 (b) dargestellte Bandstruktur im reziproken Raum verläuft parabelförmig. Kühlt man nun das Material unter die Übergangstemperatur T_C , so kann die Energie des Systems durch die Verschiebung der Gitterstruktur minimiert werden. Es entsteht die in Abb. 2.4 (c) gezeigte strukturelle

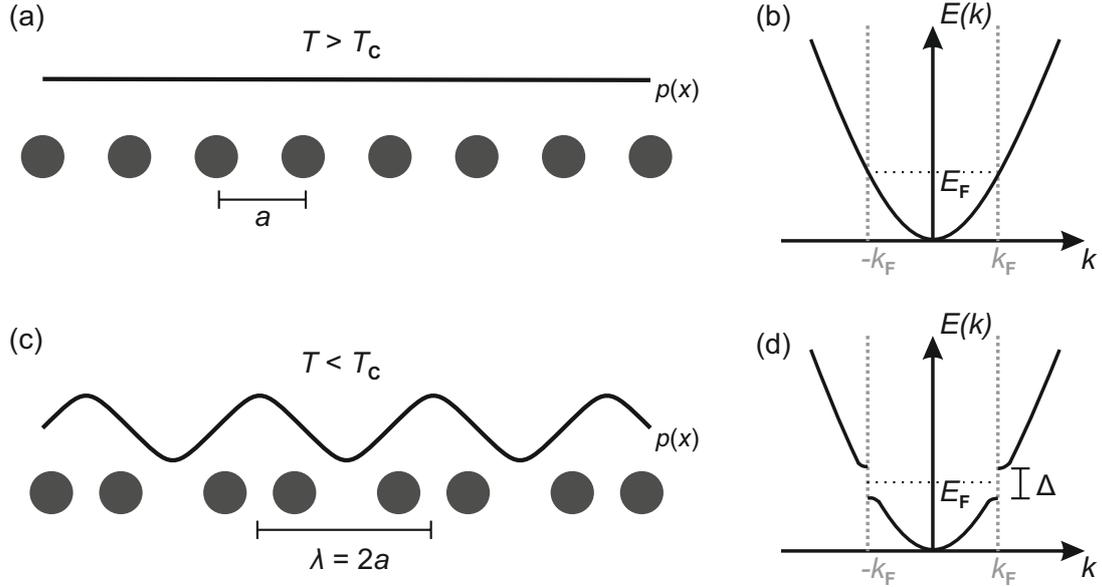


Abbildung 2.4 (a) Modell einer eindimensionalen, metallischen Atomkette oberhalb der Übergangstemperatur T_C . Die Atomrümpfe befinden sich im Abstand a voneinander, die Zustandsdichte $p(x)$ ist gleichmäßig entlang der Kette verteilt. (b) Parabelförmige Dispersionsrelation eines eindimensionalen Elektronengases. (c) Modell einer eindimensionalen, metallischen Atomkette unterhalb der Übergangstemperatur T_C . Die Atomrümpfe verschieben ihre Positionen und bilden dadurch ein Übergitter mit $\lambda = 2a$ (strukturelle Dichtewelle). Die dafür notwendige Energie wird durch die gleichzeitig auftretende kommensurable Modulation der Zustandsdichte $p(x)$ gewonnen (Ladungsdichtewelle). (d) In der parabelförmigen Dispersionsrelation aus (b) entsteht eine Energielücke Δ um die Fermi-Energie. Das eindimensionale System gewinnt Energie durch die Absenkung der energetischen Niveaus besetzter Zustände an der Fermi-Kante.

Dichtewelle mit der Periodizität $\lambda = 2a$. Die dafür aufzuwendende Energie ist geringer als die durch die Ausbildung der Lücke am Fermi-Niveau gewonnene Energie Δ [46, 47]. Für eine genauere Betrachtung wird die Dispersionsrelation eines freien, eindimensionalen Elektronengases verwendet [46]. Diese ergibt sich aus

$$\epsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad (2.7)$$

mit dem Planckschen Wirkungsquantum \hbar , dem Fermi-Wellenvektor k und der Elektronenmasse m_e . Unter dem Einfluss eines zeitlich konstanten Potentials $\phi(q)$ verändert sich die vom Wellenvektor q abhängige Ladungsverteilung um

$$\Delta(q) = \phi(q)\chi(q), \quad (2.8)$$

wobei

$$\chi(q) = \int \frac{1}{2\pi} \frac{(f_k - f_{k+q})}{(\epsilon_k - \epsilon_{k-q})} dk \quad (2.9)$$

die eindimensionale Lindhard-Funktion mit der Fermi-Funktion $f_k = f(\epsilon_k)$ darstellt [46]. Die Fermi-Oberfläche eines eindimensionalen Elektronengases besteht, wie in Abb. 2.5 (a) gezeigt, aus zwei parallelen Ebenen bei $-k_F$ und k_F .

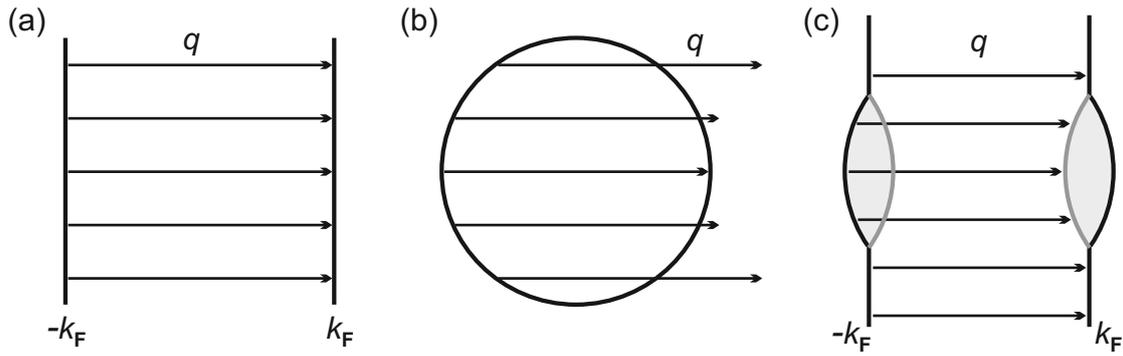


Abbildung 2.5 Fermi-Oberflächen für ein eindimensionales, zweidimensionales und quasi-eindimensionales Elektronengas. **(a)** Im eindimensionalen Fall können die Fermi-Flächen der vollen und leeren Zustände durch den Wellenvektor $q = 2k_F$ komplett ineinander überführt werden, die Ladungsdichtemodulation erreicht ihr Maximum. **(b)** Im zweidimensionalen Fall können die Fermi-Flächen nur durch beliebig viele Wellenvektoren q ineinander überführt werden. Es entsteht keine Ladungsdichtemodulation. **(c)** Im quasi-eindimensionalen Fall können die Fermi-Flächen durch den Wellenvektor $q = 2k_F$ teilweise ineinander überführt werden, es entstehen Elektronentaschen aufgrund von partiellem *Nesting* (graue Flächen). Eine Ladungsdichtemodulation tritt auf.

Für Wellenvektoren $q = 2k_F$ kann $\chi(q)$ mithilfe der linearen Dispersionsrelation

$$\epsilon_k - \epsilon_F = \hbar v_F (k - k_F) \quad (2.10)$$

zu

$$\chi(q) = -e^2 n(\epsilon_F) \ln \left| \frac{q + 2k_F}{q - 2k_F} \right| \quad (2.11)$$

entwickelt werden [46]. Die Geschwindigkeit v_F ist durch $m_e v_F = \hbar k$ definiert, $n(\epsilon_F)$ gibt die Zustandsdichte am Fermi-Niveau an und e entspricht der Elementarladung. Die Lindhard-Funktion (Gl. 2.9) in einer Dimension divergiert für $q = 2k_F$, die in Gl. 2.8 gezeigte Ladungsveränderung erreicht ihr Maximum. Dies führt zu einer Instabilität des eindimensionalen Elektronengases bei $T = 0$ K und zur Ausbildung einer Ladungsmodulation mit der Periode

$$\lambda_0 = \frac{\pi}{k_F}. \quad (2.12)$$

Die Divergenz der Lindhard-Funktion wird demzufolge durch die im eindimensionalen Fall parallel angeordnete Fermi-Oberfläche verursacht. Elektron-Loch-Paare, also Zustandspaare mit einem unbesetztem und einem besetztem Zustand unterscheiden sich immer durch den Wellenvektor $q = 2k_F$. Dies wird häufig als perfektes *Nesting* (deutsch: Nisten) mit dem *Nesting*-Vektor $q = 2k_F$ bezeichnet.

Für den in Abb. 2.5 (b) dargestellten Fall eines zweidimensionalen Elektronengases unterscheiden sich volle und leere Zustände immer durch verschiedene Wellenvektoren q , ein *Nesting* und somit die Bildung einer LDW ist nicht möglich.

Abbildung 2.5 (c) zeigt den Sachverhalt für ein quasi-eindimensionales Material. Die Kristallstruktur besteht aus eindimensionalen Ketten mit geringer Wechselwirkung untereinander. Die Fermi-Flächen können durch den Wellenvektor $q = 2k_F$ teilweise ineinander

überführt werden. Es entstehen Elektronentaschen aufgrund von partiellem *Nesting* (graue Flächen) und eine LDW tritt auf.

Die Instabilität des Elektronengases erfolgt jedoch auch für $T > 0$ K aufgrund der Elektron-Phonon-Wechselwirkung $\mathcal{X}(q)$. Sobald diese den repulsiven, elektrostatischen Coulomb-Term übersteigt, renormalisiert die Phononenfrequenz zu

$$\omega^2(q) = \Omega_0^2[1 - \mathcal{X}(q)\chi^0(q)] \quad (2.13)$$

mit dem freien Phononenspektrum Ω_0 und der magnetischen oder elektronischen Suszeptibilität χ^0 [47]. Unterhalb einer Übergangstemperatur T_C erfährt die Funktion 2.13 ein charakteristisches Minimum, welches als Kohn-Anomalie bezeichnet wird [48]. Dabei erscheint das charakteristische Minimum nicht plötzlich beim Unterschreiten von T_C , sondern entsteht stetig mit abnehmender Temperatur. Es handelt sich folglich um einen Phasenübergang zweiter Ordnung mit dem Ordnungsparameter $\omega(T)$.

Im idealen eindimensionalen Metall verringert sich die Phononenfrequenz auf $\omega = 0$. Die Phononen sind stark an das Kristallgitter gebunden, was zu einer Modulation der Atome führt. Dies wiederum bewirkt eine periodische Modulation

$$p(x) = p_0[1 + p_1 \cos(2k_F x + \phi)] \quad (2.14)$$

der Ladungsdichte, wobei x das Koordinatensystem angibt, p_0 den Anteil in Abwesenheit der Elektron-Phonon-Wechselwirkung und ϕ die relative Phase zwischen Kristallstruktur und elektronischer Modulation darstellt. Das räumliche Gitter liegt aufgrund des notwendigen Modulationsabgleiches mit

$$u(x) = u_0 \sin(2k_F x) \quad (2.15)$$

ebenfalls periodisch in einer strukturellen Dichtewelle vor [47]. u_0 stellt dabei die räumliche Verteilung der Atome im ursprünglichen Zustand dar.

Die Kopplung des Wellenvektors mit dem Kristallgitter verursacht die in Abb. 2.4 (d) eingezeichnete Energielücke Δ am Fermi-Niveau. Somit entsteht im Metall durch die Bildung von Leitungs- und Valenzband ein halbleitender Zustand. Der Vorfaktor p_1 aus Gl. 2.14 ist direkt proportional zu Δ . Das Auftreten der Energielücke ist folglich essentiell für die Bildung einer LDW [49].

2.3.2 Erweiterung des Modells auf mehrere Dimensionen

Im folgenden Abschnitt wird die gerade vorgestellte LDW für höhere Dimensionen diskutiert. Betrachtet man zweidimensionale Materialien, so können diese häufig aus linearen Ketten mit mehr oder weniger starken Bindungen zueinander aufgebaut werden [47]. Die lineare Dispersionsrelation aus Gl. 2.10 wird unter Einbeziehung einer sinusförmigen, transversalen Komponente $t_\perp k_y$ zu

$$\epsilon_k - \epsilon_F = \hbar v_F(k_x - k_F) + t_\perp k_y \quad [50]. \quad (2.16)$$

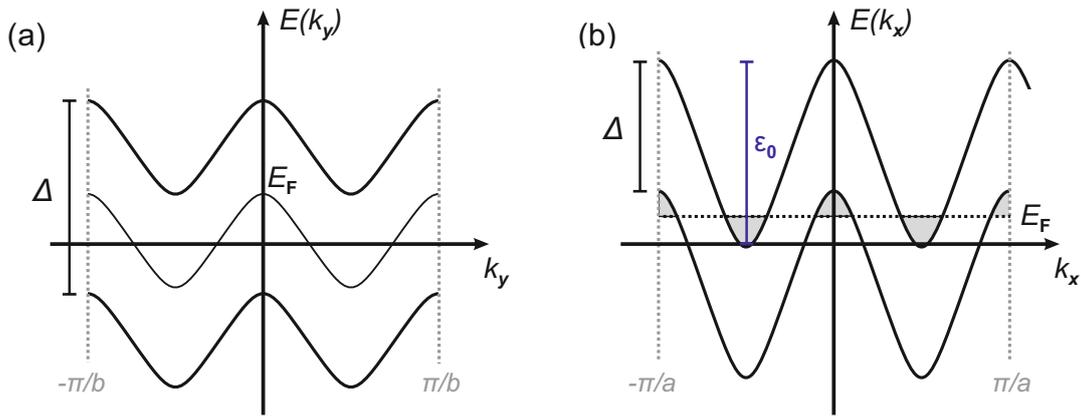


Abbildung 2.6 (a) Energielücke Δ einer eindimensionalen Kette in Abhängigkeit einer transversalen, sinusförmigen Wechselwirkungs-Komponente in y -Richtung. Der Wellenvektor $q_{(2k_F, \frac{\pi}{b})}$ erzeugt perfektes *Nesting*. (b) Überlappung von Valenz- und Leitungsband aufgrund einer nicht sinusförmigen Komponente $t_{\perp}k_y$ mit der Amplitude ϵ_0 . Es entsteht ein semi-metallischer Zustand.

x verläuft dabei entlang der eindimensionalen Ketten und die transversale Komponente

$$t_{\perp}k_y = -2t_b \cos k_y b \quad (2.17)$$

beinhaltet die Gitterkonstante b in y -Richtung und die Wechselwirkung t_b zwischen den eindimensionalen Ketten [50–53]. Für ein endliches t_b besteht die Fermi-Oberfläche nicht mehr aus zwei parallelen Ebenen, sondern nimmt in y -Richtung eine gewellte Form an. So entsteht die in Abb. 2.6 (a) gezeigte Abhängigkeit der Energielücke Δ von k_y [53]. In diesem Fall ergibt sich für den Wellenvektor $q_{(2k_F, \frac{\pi}{b})}$ ein perfektes *Nesting*.

Für dreidimensionale Materialien muss mit $t_{\perp}k_z = -t_c \cos k_z c$ eine weitere Komponente hinzugefügt werden. Der bestmögliche Wellenvektor $q_{(2k_F, \frac{\pi}{b}, \frac{\pi}{c})}$ liefert wie im quasi-eindimensionalen Fall aus Abb. 2.5 (c) partielles *Nesting*. Bei partiellem *Nesting* bleiben nach der Überlappung der Fermi-Flächen Elektronentaschen bestehen. Das Material wird durch die Ausbildung der LDW nicht isolierend, wie im idealen eindimensionalen Fall, sondern behält seinen metallischen Charakter in abgeschwächter Form bei [6]. Die asymmetrische Form der Elektronentaschen verursacht die häufig auftretende Inkommensurabilität zwischen der Ladungsverteilung $p(x)$ und dem Kristallgitter $u(x)$.

Die *Nesting*-Eigenschaften der Fermi-Flächen können zudem durch einen nicht perfekt sinusförmigen Anteil von

$$t_{\perp}k_y = -2t_b \cos k_y b - \epsilon_0 \quad (2.18)$$

verringert werden. Ist die Störung ϵ_0 klein genug, tritt weiterhin eine LDW mit dem *Nesting*-Vektor $q_{(2k_F, \frac{\pi}{b})}$ auf.

In Abb. 2.6 (b) wird die Dispersionsrelation einer senkrecht zum *Nesting*-Vektor q modulierten Störung ϵ_0 gezeigt. Valenz- und Leitungsband überlappen, es entsteht ein semi-metallischer Zustand [50].

2.3.3 Materialien mit einer Ladungsdichtewelle

In diesem Kapitel soll eine kurze Übersicht der bekannten Materialien mit einer Ladungsdichtewelle gegeben werden.

Eine Gruppe stellen quasi-eindimensionale Festkörper dar. Die Kristallgitter dieser organischen oder anorganischen Materialien lassen sich wie in Abschnitt 2.3.2 beschrieben durch eindimensionale Ketten zusammensetzen [46]. Die quasi-eindimensionale Struktur ermöglicht das bereits besprochene partielle *Nesting* der Fermi-Flächen [vgl. Abb. 2.5 (c)].

Bekannte Vertreter mit einer Ladungsdichtewelle finden sich unter den Krogmann-Salzen ($\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0,3}$) [7], den Übergangsmetall- (M) Chalkogeniden (X, Y) der Form MX_3 (NbSe_3) und $(\text{MX}_4)_n\text{Y}$ [4], den Übergangsmetalloxidbronzen ($\text{A}_{0,3}\text{MoO}_3$) [54] und den organischen Verbindungen mit einer hohen Überlappung der π -Bindungen entlang der Ketten [46].

Eine weitere Klasse von eindimensionalen Materialien mit LDW bilden metallische Atomketten auf zweidimensionalen Oberflächen. Zwei prominente Beispiele aus dieser Gruppe sind Indium-Atome auf Silizium(111) [55] und Gold-Ketten auf Germanium(001) [8].

Zu einer zweiten Gruppe gehören geschichtete Tritelluride mit seltenen Erden (E) der Form ETe_3 . Für diese quasi-zweidimensionalen Systeme wird ebenfalls die in Abschnitt 2.3.2 vorgestellte Theorie angewandt. Partielles *Nesting* führt zu einer Ladungsdichtewelle wie bei CeTe_3 [10, 11].

Die letzte Gruppe bilden Metallsysteme mit höherdimensionaler Bandstruktur. Dazu gehören zweidimensionale Rekonstruktionen auf Wolfram(001) und Molybdän(001) oder dünne Metallfilme auf geeigneten Substraten, wie Indium auf Kupfer(001) [56]. Chrom bildet trotz seiner dreidimensionalen Bandstruktur eine LDW aus und stellt somit ein einzigartiges Modellsystem dar [12].

2.4 Spindichtewellen

Der in Kapitel 2.3 gezeigte Mechanismus zur Bildung von Ladungsdichtewellen kann analog auf Spindichtewellen angewendet werden. Diese sind Vielteilchenphänomene mit itinerantem Magnetismus. Sie können nach Grüner als eine Art antiferromagnetischer Zustand mit einer räumlichen Spindichtemodulation der nach oben und unten polarisierten Elektronenspins beschrieben werden [$p_\uparrow(x)$, $p_\downarrow(x)$] [46, 47]. Die in Abschnitt 2.3.1 hergeleitete Gl. 2.14 für die Ladungsdichteverteilung wird zu

$$p_{\uparrow\downarrow}(x) = \frac{1}{2}p_0[1 \pm p_1 \cos(qx)]. \quad (2.19)$$

Wie in den Abbildungen 2.7 (a) und (b) gezeigt, unterscheiden sich für die Temperaturen $T < T_C$ die Spindichten der beiden Zustände räumlich durch die Phase π . Die gesamte Ladungsdichte $p_x = p_\uparrow(x) + p_\downarrow(x)$ ist dagegen konstant und die einzelnen Spindichten proportional zu $p_1(\cos qx)$.

Die Wellenlänge $\lambda = \frac{2\pi}{q}$ ergibt sich durch das Fermi-Flächen-*Nesting* der Leitungselektronen. Anders als bei Ladungsdichtewellen tritt keine Modulation des Kristallgitters auf, der Wellenvektor $q = 2k_F$ ist aufgrund der gebildeten Elektronentaschen meist inkom-

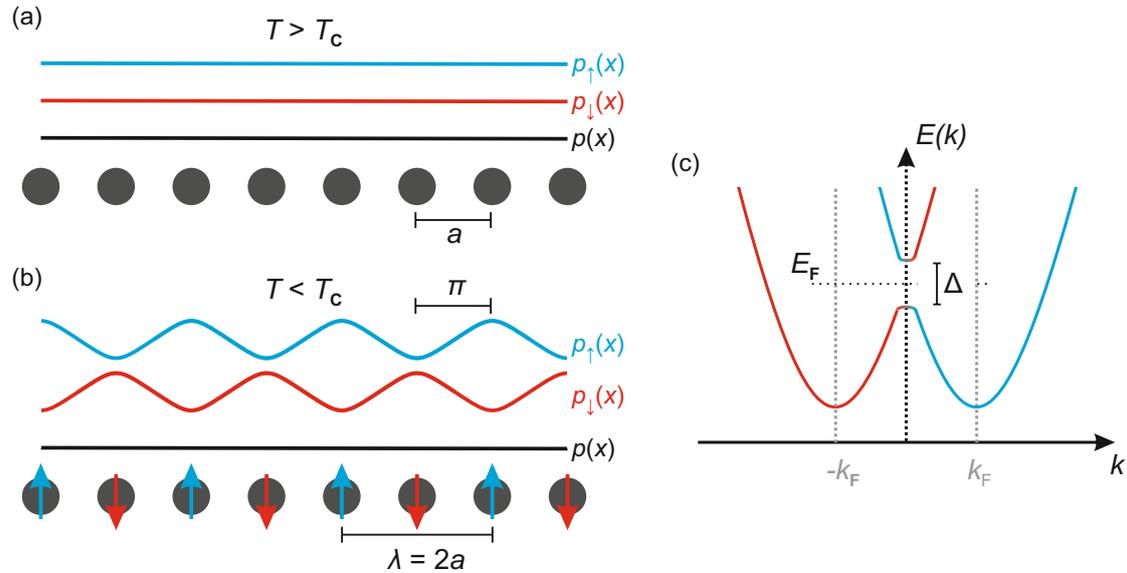


Abbildung 2.7 (a) Modell einer antiferromagnetischen, eindimensionalen Atomkette oberhalb der Übergangstemperatur T_C . Die Atomrümpfe befinden sich im Abstand a voneinander, die Zustandsdichten $p(x)$, $p_\uparrow(x)$ und $p_\downarrow(x)$ sind gleichmäßig entlang der Kette verteilt. (b) Modell einer antiferromagnetischen, eindimensionalen Atomkette unterhalb der Übergangstemperatur T_C . Die Atomrümpfe befinden sich weiterhin im Abstand a voneinander, die Zustandsdichten $p_\uparrow(x)$ und $p_\downarrow(x)$ bilden periodische Modulationen mit $\lambda = 2a$ und der Phase π . Die gesamte Ladungsdichte $p(x) = p_\uparrow(x) + p_\downarrow(x)$ ist konstant. (c) Dispersionsrelation eines eindimensionalen Elektronengases unterhalb von T_C . Die beiden Energiebänder für $p_\uparrow(x)$ und $p_\downarrow(x)$ sind um den Wellenvektor $q = 2k_F$ verschoben. Am Schnittpunkt der Bänder bildet sich bei E_F eine Energie-Lücke Δ aus.

messurabel zur Gitterperiode a .

Der Energiegewinn des Systems erfolgt durch die Austauschwechselwirkung der Elektronen. Aufgrund des Pauli-Prinzips reduzieren parallel gerichtete Spins die Coulombwechselwirkung [57]. Durch die Modulation der Spindichte in Gl. 2.19 werden räumliche Bereiche mit einer hohen Dichte an gleichgerichteten Spins erzeugt. Dafür muss kinetische Energie aufgewendet werden. Die Reduzierung der Gesamtenergie zeigt sich in Abb. 2.7 (c) durch die Ausbildung einer Lücke Δ am Fermi-Niveau. Das Verhältnis $\frac{\Delta}{a}$ kann sich in Abhängigkeit von Temperatur, Druck, Dotierung und weiteren Parametern verändern.

Die Polarisation der Spins kann im einfachsten Fall parallel (longitudinale SDW) oder senkrecht (transversale SDW) zu q liegen. Das im Teil 4 behandelte antiferromagnetische Chrom kann als Beispiel für beide Fälle dienen. Oberhalb der Übergangstemperatur $T \approx 123$ K bildet Chrom eine transversale SDW (vgl. Abb. 4.1), darunter findet ein Spin-Flip-Phasenübergang erster Ordnung statt, sodass die Richtung der Polarisation parallel zu q dreht und eine longitudinale SDW entsteht [12].

Im dreidimensionalen Fall sind auch komplexere Strukturen möglich. Die Spinorientierung dreht sich dabei zirkular und bildet eine Art helixförmige Struktur. Dies wurde unter anderem an einer Monolage Chrom auf Wolfram(110) [16] sowie einer Monolage Mangan auf Wolfram(110) [58] beobachtet und wird in den Kapitel 4.2 und 4.3.4 erneut aufgegriffen.

2.5 Experimenteller Nachweis von Ladungsdichte- und Spindichtewellen

Die Ausbildung einer LDW geht, wie bereits besprochen, immer mit einer signifikanten Verzerrung der Kristallstruktur einher. Diese Verzerrung führt zu einer strukturellen Dichtewelle (DW) im Kristall. Ein geeignetes Mittel, um die Veränderung der Atompositionen zu detektieren, sind temperaturabhängige Beugungsexperimente mit Elektronen [59], Neutronen [60] oder Photonen [61]. Dabei treten Satelliten-Reflexe im Abstand von mQ um die ursprünglichen Gitterpunkte auf [6]. Q stellt den zugehörigen Wellenvektor dar und m einen Vorfaktor. Aus deren Position zum Ursprungsgitter lässt sich die Periode $\lambda = \frac{2\pi}{Q}$ der LDW ermitteln.

Anhand von Beugungsexperimenten kann nur die Verschiebung der Atome und somit die DW der Kristallstruktur ermittelt werden. Um die lokale Ladungsverteilung zu bestimmen, muss die Verteilung der Leitungselektronen anhand von Rastersondenmethoden, Röntgenspektroskopie oder Festkörper-NMR (engl. *Nuclear Magnetic Resonance*) bestimmt werden [6]. Die gängige Methode für die Bestimmung der Bandlücke am Fermi-Niveau stellen ARPES-Messungen (engl. *Angle Resolved PhotoEmission Spectroscopy*) dar [10].

Der Nachweis von Spindichtewellen ist erheblich schwieriger, da sie üblicherweise weder die Ladungsdichteverteilung noch das Gitter signifikant verändern. Somit tritt keine DW auf und Beugungsexperimente erweisen sich als nicht aussagekräftig. Mithilfe von spin-sensitiven Methoden kann jedoch der magnetische Ursprung gezeigt werden. Dies kann unter anderem durch spinpolarisierte Neutronenstreuung, Elektronen- und Kernspinresonanz oder spinpolarisierte Rastertunnelmikroskopie erfolgen [62].

3 Experimenteller Aufbau und Probenpräparation

Messungen mit einem RTM spiegeln den Zustand der untersuchten Oberfläche auf atomarer Ebene wider und setzen somit hohe Anforderungen an die Vakuumbedingungen der Kammer und damit an die Sauberkeit und Reproduzierbarkeit der Probensysteme voraus. Bei temperaturabhängigen Messungen spielt zudem die Kontrolle des Helium- oder Stickstoffflusses im Durchflusskryostat eine wichtige Rolle für den experimentellen Verlauf. Die verwendeten Proben und Spitzen werden *in situ* bearbeitet, was erst durch eine funktional ausgestattete Kammer möglich wird. In Kapitel 3.1 wird zunächst das Ultrahochvakuum (UHV) System vorgestellt, bevor in Kapitel 3.2 die Herstellung und Präparation der verwendeten Spitzen beschrieben wird.

3.1 Das Ultrahochvakuum-System

Sämtliche in dieser Arbeit gezeigten Messungen wurden an einem kommerziellen RTM mit separater Schleuse von Omicron durchgeführt [63]. Im Folgenden wird die Funktionalität des in Abb. 3.1 dargestellten Systems anhand der wichtigsten Anbauteile erläutert. Die Analyse- und Präparationskammer und die Schleuse können durch Drehschieberventile voneinander entkoppelt werden. Der Probentransfer verläuft über eine Kombination aus magnetisch gelagerten Lineartransfers, Manipulatoren und mechanischen Händen (engl. *wobble sticks*).

Die Basisdrücke der Analyse- und Präparationskammer liegen bei $p \leq 2 \times 10^{-11}$ mbar und $p \leq 5 \times 10^{-11}$ mbar und werden jeweils durch die Kombination aus einer Titansublimations- und Ionenzerstäuberpumpe erreicht. Zum Abpumpen größerer Gasvolumen und bei Probenpräparationen mit ausgasenden Prozessen oder eingeleiteten Arbeitsgasen kann die Ionenzerstäuberpumpe abgeschaltet werden. Der jeweilige Kammerteil wird dann mit einer Kombination aus Turbomolekularpumpe und vorgeschalteter Drehschiebervorpumpe betrieben. Dies ist wichtig, um eine dauerhafte Verschmutzung der Ionenzerstäuberpumpe und eine damit einhergehende Druckverschlechterung im Ultrahochvakuum-System zu vermeiden.

Die Analyse- und Präparationskammer ist ausgestattet mit einem LEED/AES-System (engl. *Low Energy Electron Diffraction/Auger-Elektronen-Spektroskopie*) und einem kombinierten Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskop. In der vorliegenden Arbeit werden nur Messungen mit dem RTM gezeigt. Das LEED/AES-System wurde zur schnellen Charakterisierung der zu untersuchenden Oberflächen verwendet, das RKM fand bei den gezeigten Probensystemen keinen Einsatz. In der Kammer befindet sich zudem eine Elektronenstoßheizung zur Reinigung der Spitzen und ein Manipulator für das indirekte und direkte Heizen der Probe.

Die primäre Funktion der UHV-Kammer stellen die Messungen mit dem RTM dar. Dazu wird die Messspitze in einem Transportschiff zum RTM transferiert und dort auf die piezoelektrisch gesteuerte Spitzenhalterung gesetzt. Das leere Transportschiff wird wieder entfernt und an dessen Stelle die Probe eingesetzt. Diese wird durch zwei Blattfedern aus Kupfer festgedrückt, was zum einen für die Stabilität beim Messen essentiell ist, zum anderen für eine gute Wärmekopplung an den Kühlkörper und somit an den Durchflusskryostat sorgt.

Die Spitze wird nun unter Hinzunahme einer *ex situ* angebrachten CCD-Kamera (engl. *charge-coupled device*) per Handsteuerung des Scherpiezos an die Probe angenähert. Die Bewegung erfolgt dabei im *Stick-Slip*-Verfahren. Um den nötigen Tunnelabstand zu erreichen wird daraufhin durch eine Kombination aus dem *Stick-Slip*-Verfahren des Scherpiezos und der z -Variation des Röhrenpiezos die Spitze computergesteuert angenähert.

Das Prinzip der *Stick-Slip*-Bewegung basiert auf der kontrollierten Abfolge von den Relativbewegungen zweier fester Körper zueinander. Der Bewegungsablauf teilt sich dabei in eine Phase des Haftens (engl. *Stick*) und eine Phase des Gleitens (engl. *Slip*) [65]. Erstmals wurde 1987 von Dieter Pohl eine technische Umsetzung zur Positionierung der Probe für die Mikroskopie veröffentlicht [66].

Der Röhrenpiezo bildet auch die zentrale Einheit beim Ansteuern der Spitze während der Messung. Dafür sind vier elektrische Kontakte an der Außenseite angebracht, mit denen die Bewegung in der x - y -Ebene erfolgt. Eine weitere Elektrode im Inneren des hohlen Röhrenpiezos erzeugt die Bewegung in z -Richtung. Die Bedienung des RTM erfolgt durch die Hard- und Software der Firma Nanonis [67].

Je nach verwendeter Kryostatflüssigkeit kann die Probe auf etwa 33 K bei Helium oder 120 K bei Stickstoff gekühlt werden. Die Kombination mit zwei internen Heizquellen ermöglicht somit eine variable Proben temperatur im Bereich von 33 K bis 400 K, wobei Werte oberhalb der Raumtemperatur keine Form der Kühlung benötigen.

Die Präparationskammer verfügt ebenfalls über einen Manipulator für indirektes und direktes Probenheizen. In Kombination mit der in Abb. 3.2 (b) dargestellten Kathodenzerstäubungs-Kanone (engl. *sputter gun*) können Proben im Bereich von Raumtemperatur bis etwa 1070 K bearbeitet werden. Dabei wird ein Edelgas, in diesem Fall Argon, in die Kanone geleitet. Die Ar-Atome werden durch Elektronenstöße ionisiert, wodurch freie Elektronen und Ar^+ -Ionen entstehen. Die entstandenen Ionen werden durch eine positive Spannung abgestoßen und auf die sich auf dem Manipulator befindliche Probe geschossen, die als Anode fungiert. Beim Aufprall auf die Oberfläche wird der Impuls teilweise auf die Oberflächen-Atome übertragen. Diese führen ihrerseits nun Stöße untereinander durch und lösen eine Stoßkaskade aus. Ob Material abgetragen wird hängt davon ab, ob der auf die Probenatome übertragene Impuls in Richtung Vakuum zeigt und die Energie ausreicht, um die Oberfläche zu verlassen. Argon stellt einen guten Kompromiss zwischen leichten Edelgasen mit geringem Energieübertrag auf die Oberflächenatome und schweren Edelgasen mit hohen Anschaffungskosten dar.

Ebenfalls im Bereich von Raumtemperatur bis etwa 1070 K ist das Aufdampfen verschiedener Materialien möglich. Es können mehrere Verdampfer gleichzeitig am UHV-System angebaut werden. Mittels eines UHV-Handschieberventils und einer Abpumpvorrichtung

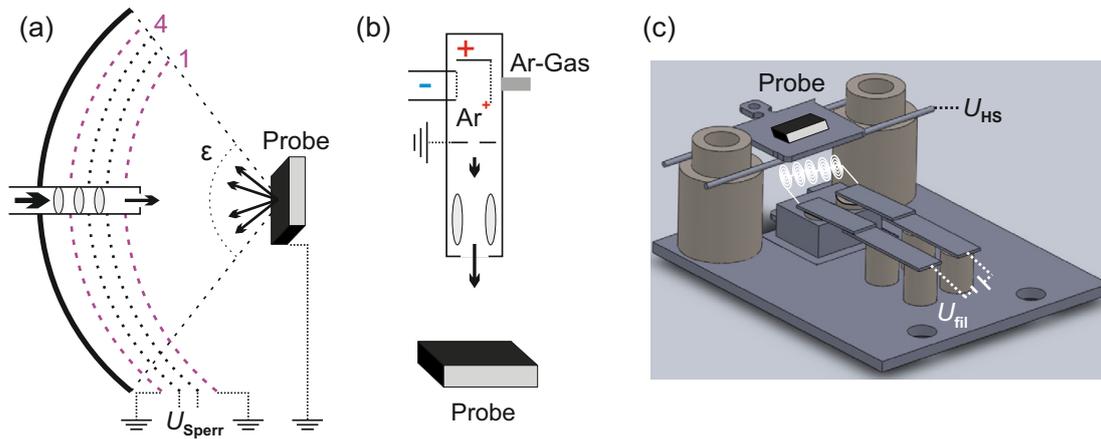


Abbildung 3.2 (a) Modell der LEED-Apparatur. Der von links kommende Elektronenstrahl wird durch ein Linsensystem gebündelt und auf die Probe geleitet. Auf der Probenoberfläche treten elastische und inelastische Streuprozesse auf. Die zurückgestreuten Elektronen werden unter dem maximalen Betrachtungswinkel ϵ auf einen fluoreszierenden Schirm geleitet. Zwischen Probe und Schirm befinden sich verschiedene Gitter zum Abschirmen von nieder-energetischen und inelastisch gestreuten Elektronen. (b) Modell der Kathodenzerstäubungs-Kanone. Im oberen Teil der Kanone wird Ar-Gas ionisiert und im Folgenden mit einer angelegten Hochspannung beschleunigt. Ein Linsensystem bündelt die Ionen und erzeugt einen räumlich kohärenten Ionenstrahl. Die Ionen treffen mit hoher Energie auf die Probenoberfläche und schlagen durch den Energieübertrag Material aus der Oberfläche. (c) Modell der verwendeten Elektronenstoßheizung. Die Probe liegt, mit der Hochspannung U_{HS} verbunden, oberhalb eines W-Filaments. Das Filament wird durch die angelegte Spannung U_{Fil} stark erhitzt. Inkohärent austretende Elektronen werden durch U_{HS} beschleunigt und treffen auf die Probe. Durch den folgenden Energieübertrag erwärmt sich diese auf bis zu 2300 K.

kann der Verdampfer separat zur Präparationskammer evakuiert und folglich aus- und eingebaut werden. In Kombination mit einem geeigneten Membranbalg mit ausreichend Axialhub und eines Lineartransfers ist die gewünschte Positionierung in der Kammer möglich. Die verwendeten Verdampfer (EFM 3, FOCUS, [68]) verfügen über eine Klappe, die sekundengenaues Aufdampfen ermöglicht. Eine Wasserkühlung verhindert das Aufwärmen durch die Strahlungswärme des Filaments und des zu verdampfenden Materials und somit das Ausgasen des verbauten Gehäuses.

Mit der in Abb. 3.2 (c) modellhaft dargestellten, selbstkonstruierten Elektronenstoßheizung können Probenträger *in situ* auf bis zu 2300 K erhitzt werden. An die Probe wird dazu die positive Hochspannung U_{HS} angelegt. Gleichzeitig wird ein etwa 10 mm entferntes Filament aus Wolfram durch die Spannung U_{Fil} stark erhitzt. Die dabei austretenden Elektronen werden von der Hochspannung angezogen und treffen mit Energien bis zu $E_{\text{kin}} = 2 \text{ keV}$ auf die Rückseite der Probe. Dort führt der Energieübertrag zu einer starken Erwärmung. Um eine möglichst geringe Ausgasrate zu erreichen wurden die Bauteile aus Wolfram, Molybdän und isolierenden Al_2O_3 -Keramiken gefertigt.

Mithilfe eines Restgasanalysators (RGA) können die in der Kammer verbleibenden Partialdrücke erfasst und somit beispielsweise Verschmutzungen durch eine fehlerhafte UHV-Hülle detektiert werden [69]. Der RGA ionisiert die sich in der Kammer befindlichen Atome und detektiert diese im Folgenden. Dabei wird die Verteilung der detektierten Massen in Abhängigkeit der Ladung bestimmt. Die verwendete Software setzt die Werte in Relation zueinander stellt diese als Partialdrücke dar.

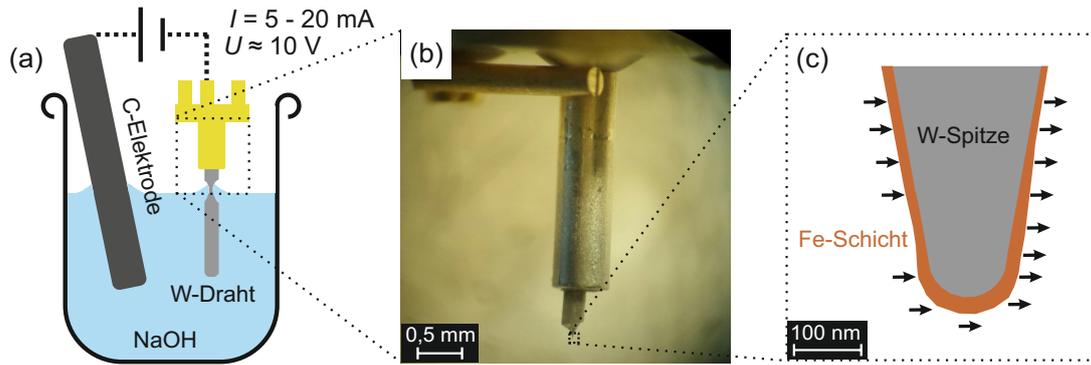


Abbildung 3.3 (a) Modellschema des Ätzzvorgangs zur Herstellung einer Wolframspitze. Der im Spitzenhalter eingeklemmte Draht wird kopfüber in ein NaOH-Bad getaucht. Als Kathode wird eine Graphit-Elektrode verwendet. Das Anlegen einer Gleichspannung oxidiert Wolfram zu WO_2^- . Dieses sinkt aufgrund der Schwerkraft nach unten und bildet um den eingetauchten Draht eine schützende Schicht. Dadurch tritt der stärkste abtragende Effekt an der Grenzschicht zwischen NaOH-Lösung und Luft auf. Erreicht der Draht die von der Eintauchtiefe abhängige kritische Dicke, reißt das untere Ende ab und hinterlässt eine Spitze im Probenhalter. (b) Spitze im Halter unter dem optischen Mikroskop. (c) Modellschema des vordersten Spitzenbereichs. Der Radius der Spitze beträgt etwa 50 nm. Der dargestellte Fe-Film kann *in situ* in der Präparationskammer aufgebracht werden.

Eine weitere Anwendung besteht in der Analyse der Reinheit von eingeleiteten Arbeitsgasen. Dabei wird das zu prüfende Gas bis zu einem Druck eingelassen, der mindestens drei Größenordnungen über dem Basisdruck der Kammer liegt. Um die Reinheit zu überprüfen kontrolliert man zunächst die Verteilung auf die verschiedenen Isotope. Die Angabe der Partialdrücke erfolgt vonseiten der Software immer im Verhältnis von Masse zu Elementarladung. In etwa zehn Prozent aller detektierten Fälle sind die Ionen jedoch doppelt geladen, was durch die im Gas enthaltenen Partialdrücke der einfach und doppelt geladenen Isotope überprüft wird.

Das lineare Verhalten des RGA kann durch das Verhältnis der einzelnen Isotope zueinander kontrolliert werden. Wenn das erwartete Vorkommen der verschiedenen Isotope bestätigt wird, vergleicht man in einem letzten Schritt das dominierende Isotop des Gases mit dem größten, nicht zum untersuchten Gas gehörigem, Partialdruck. Im Normalfall ist dies die Verunreinigung der Gase durch die Zuleitung, also durch Luft und somit durch Stickstoff (N_2 , Isotopenmasse 28). Das Verhältnis für die verwendeten Arbeitsgase entspricht erfahrungsgemäß 1000 : 1 bei Sauerstoff (O_2 , Isotopenmasse 32) und 5000 : 1 bei Argon (Ar, Isotopenmasse 40).

3.2 Spitzenpräparation

Die im Hauptteil gezeigten RTM-Messungen wurden zum Großteil mit geätzten Wolframspitzen durchgeführt. Für den Ätzzvorgang wurde das *Drop-off*-Verfahren verwendet [70]. Dazu wird Wolframdraht mit einem Durchmesser von $d = 0,375$ mm in einem Spitzenhalter verklemmt. Der in Abb. 3.3 (a) dargestellte Modellaufbau zeigt den mit der Anodenspannung verbundenen Spitzenhalter, der über einer 2-molaren Natriumhydroxid-Lösung (NaOH-Lösung) positioniert wird, sodass das freie Drahtende in die Flüssigkeit eintaucht. Rund um den Wolframdraht bildet sich durch die Oberflächenspannung ein Meniskus. Als

Gegenkathode wird ein ebenfalls in die NaOH-Lösung getauchter Graphitstab verwendet. Durch das Anlegen einer Gleichspannung $U \approx 10\text{ V}$ wird an der Kathode Wasser zu OH^- und H_2 reduziert, welches als Gas entweicht. Das OH^- löst an der Anode den Draht auf, indem es Wolfram zu festem WO_2^- oxidiert. Dieses sinkt durch die Schwerkraft am Draht entlang nach unten ab und bildet um den unteren Drahtteil eine schützende Schicht vor dem oxidierenden OH^- . Somit wird der Draht nur am Meniskus geätzt und an dieser Stelle immer dünner.

Zusätzlich zum Ätzzvorgang wird diese Sollbruchstelle auch durch die Gewichtskraft des eingetauchten Drahtstückes belastet. Letztlich reißt der Draht am Meniskus bei einer gewissen Dicke ab und fällt im Becherglas nach unten. Die kritische Dicke entspricht dem Radius der entstandenen Spitze. Nun wird die angelegte Spannung möglichst schnell abgeschaltet, um die entstandene Spitze nicht weiter zu oxidieren und somit den Spitzenradius zu vergrößern. Dies wird am besten mit einem elektronischen Kontrollschaltkreis erreicht, der dafür sorgt, dass die Abschaltzeit im Bereich von Nanosekunden liegt. Ein Beispiel für eine so entstandene Spitze ist in Abb. 3.3 (b) dargestellt. Um Reste von losem Wolframoxid und der verwendeten NaOH-Lösung zu entfernen, werden die Spitzen nacheinander in einem Ultraschall-Bad mit Reinstwasser und Isopropanol gereinigt.

Durch den Ätzzvorgang bildet sich auch eine unlösliche Schicht von Wolframoxid mit etlichen Nanometern Dicke um die Spitze [71]. Diese kann unter UHV-Bedingungen durch Elektronenbombardement in der Analysekammer *in situ* entfernt werden. Die somit erhaltenen Spitzen werden auf einem gut bekannten Oberflächensystem, beispielsweise Au(111) oder Si(111), getestet. Gewollt herbeigeführte Spannungsmaxima erzeugen einen kurzzeitigen Stromfluss im Bereich von hunderten Nanoampere. Durch das dabei entstehende elektrische Feld fallen instabile Spitzenteile ab und verbessern so die Stabilität zwischen Spitze und Probe beim Messvorgang.

Für spinpolarisierte Messungen wird *in situ* ein magnetischer Film auf die vorhandene Wolframspitze aufgebracht. Dies geschieht durch das Verdampfen von magnetischen Metallen mit einem Elektronenstoß-Verdampfer. Verwendet man beispielsweise als Material Eisen, so erzeugt eine etwa 20 Atomlagen dicke Schicht einen magnetischen Kontrast planar zur Ebene [Abb. 3.3 (c)]. Um ein Abfallen des aufgedampften Films bei Wechselwirkungen zwischen dem Spitzenende und der Oberfläche zu vermeiden, wird die bedampfte Spitze für etwa vier Minuten auf $T = 570\text{ K}$ aufgeheizt. Dies sorgt einerseits für eine feste Verbindung zum darunterliegenden Wolfram, andererseits entsteht eine gleichmäßige Ausrichtung der magnetischen Momente der Atome. Für den Kontrast perpendicular zur Oberfläche werden geätzte Nickelspitzen verwendet. Deren Herstellungsverfahren gleicht dem der Wolframspitzen, wobei tendenziell größere Spitzenradien entstehen. Nickelspitzen werden meist nur bei ausgewählten Messungen verwendet, da ungewollter Spitze-Probe-Kontakt das weichere Nickel leicht verformt.

4 Chrom auf Wolfram(110)

Als gängiges Probensystem zur Untersuchung von Ladungs- und Spindichte bietet sich elementares Chrom (Cr) an. Oberhalb der Néel-Temperatur $T_N = 311$ K liegt dieses paramagnetisch in der kubisch-raumzentrierten Struktur (bcc, engl. *body-centered cubic*) mit dem Gitterparameter $a_{Cr} = 2,884$ Å vor. Unterhalb der Néel-Temperatur tritt itinerantes antiferromagnetisches Verhalten auf, wobei sich die Struktur aus einer Anordnung ferromagnetischer $\{001\}$ -Ebenen zusammensetzt, die sich durch abwechselnde, planare Spinorientierung unterscheiden [72].

Erste theoretische Vorhersagen für den antiferromagnetischen Zustand von Chrom im Volumenmaterial gehen auf Louis Néel zurück. Bereits 1936 machte dieser Beobachtungen zur Austauschwechselwirkung und folgerte, dass in Chrom negative, magnetische Wechselwirkungen zwischen benachbarten Atomen vorliegen [73]. Die ersten experimentellen Ergebnisse wurden 1953 von Shull und Wilkinson mittels Neutronenbeugung erzielt [74]. Ovenhauser stellte 1962 ein theoretisches Modell zur Instabilität von Paramagnetismus und der folgenden Modulation des freien Elektronengases vor [57]. Damit konnten die Experimente mit einer inkommensurablen Spindichtewelle in Einklang gebracht werden.

Wie bereits in Kapitel 2.4 besprochen, können sich bei einer SDW der Wellenvektor Q und die Orientierung der Spinpolarisation unterscheiden. Bei Chrom ist der Wellenvektor mit gleicher Wahrscheinlichkeit in eine der drei $\langle 100 \rangle$ -Kristallrichtungen orientiert und die Spinpolarisation liegt bei tiefen Temperaturen longitudinal zum Wellenvektor. Bewegt man sich in Richtung höherer Temperaturen tritt bei $T \approx 123$ K ein Spin-Flip-Phasenübergang erster Ordnung auf. Die Polarisation wechselt zudem zur transversalen Orientierung, was sechs gleichberechtigte Domänen zur Folge hat [12]. Zusätzlich zur Modulation der Spins

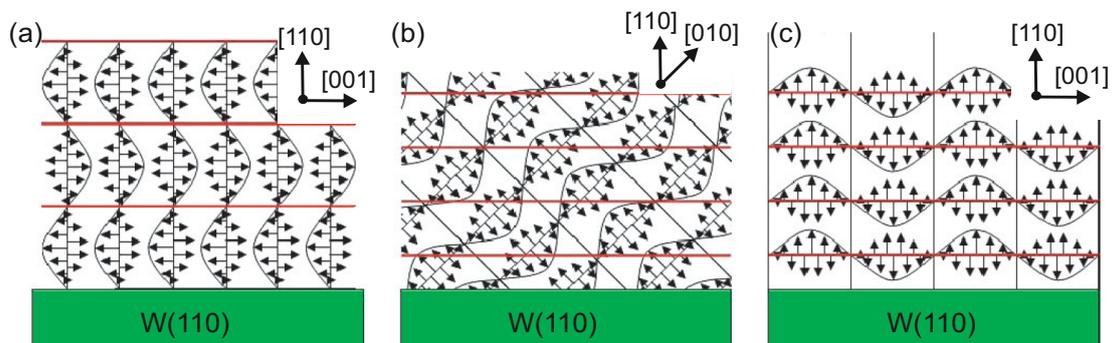


Abbildung 4.1 Bilder entnommen aus Ref. [15]. Modell der transversalen Spindichtewelle auf einer (110)-Oberfläche. (a) Der Wellenvektor ist entlang der [110]-Richtung orientiert. In Abhängigkeit der Schichtdicke bilden sich an der Oberfläche magnetisch freie Knotenpunkte aus. (b) Der Wellenvektor ist entlang der [010]-Richtung orientiert. Die Projektion der SDW in die (110)-Ebene führt zu einer Vergrößerung der Wellenlänge an der Oberfläche. (c) Der Wellenvektor ist entlang der [001]-Richtung orientiert. Die Periodizität der SDW ist an der Oberfläche und im Volumen identisch. An der Oberfläche entsteht eine perpendikulare, antiferromagnetische $c(2 \times 2)$ -Struktur.

tritt eine gekoppelte LDW mit halber Wellenlänge wie die SDW auf [75–78].

In Abb. 4.1 sind mögliche Orientierungen von Q dargestellt. Verläuft Q wie in Abb. 4.1 (a) senkrecht zur Oberfläche, können auf dieser in Abhängigkeit der Schichtdicken magnetisch freie Knotenpunkte entstehen. Für Chrom auf (110)-Oberflächen konnte dieser Fall noch nicht beobachtet werden. Für den in Abb. 4.1 (b) dargestellten Fall, dass Q entlang der [100]- bzw. [010]-Richtung verläuft, sorgt die Projektion der SDW in die (110)-Ebene für eine Vergrößerung der Wellenlänge an der Oberfläche. Bei dem in Abb. 4.1 (c) präsentierten Fall des Wellenvektors Q in [001]-Richtung ist die Periodizität im Volumen und an der Oberfläche identisch.

Die Übertragbarkeit von Eigenschaften des Volumenmaterials auf dünne Schichten und Überstrukturen stellt ein besonders relevantes Forschungsgebiet dar. Die folgenden Resultate widmen sich dieser Fragestellung im Hinblick auf Chrom auf Wolfram(110). Dazu wird in Kapitel 4.2 der aktuelle Stand der Forschung zu dünnen Cr-Schichten auf W(110) zusammengefasst. Darauf folgt in Kapitel 4.3 die Besprechung der experimentellen Ergebnisse an Cr-Inseln mit variabler Dicke. Diese schlagen eine Brücke zwischen dünnen Schichten und dem Volumenmaterial. Zuletzt wird in Kapitel 4.4 ein Modell zur Interpretation der gezeigten Messdaten vorgestellt.

4.1 Probenpräparation

Zunächst soll das Vorgehen zur Reinigung des W-Probe und zur Präparation der Cr-Inseln erläutert werden. Als Substrat wird Wolfram mit der Oberflächenorientierung (110) gewählt. Dieses zeichnet sich durch einen gut reproduzierbaren Reinigungsmechanismus [79] aus und besitzt im Vergleich zu Chrom eine geeignete bcc-Struktur mit geringer Abweichung der Gitterparameter, sodass Schichtsysteme mit einer ähnlichen Gitterstruktur entstehen. Das Entfernen der in Abb. 4.2 (a) gezeigten Kohlenstoff-Reste von der W(110)-Oberfläche erfolgt durch wiederholtes Aufheizen des Kristalls unter Sauerstoffatmosphäre (O_2 -Heizen).

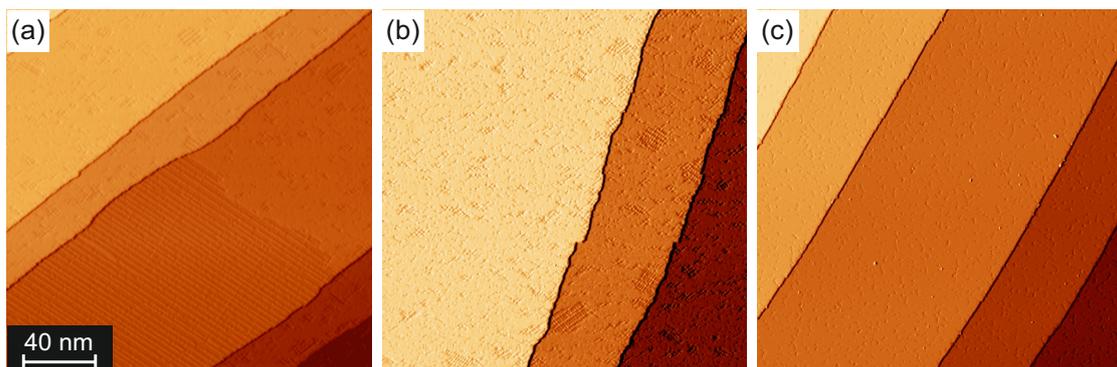


Abbildung 4.2 Topographische RTM-Aufnahmen der W(110)-Oberfläche bei unterschiedlichem Fortschritt des Reinigungsprozesses. (a) Großflächige Kohlenstoff-Rekonstruktionen zu Beginn der Reinigungsprozedur ($U = -0,5 \text{ V}$, $I = 500 \text{ pA}$). (b) Rückgang der Kohlenstoff-Verunreinigungen nach wiederholter Anwendung der Heizprozedur in einer O_2 -Umgebung ($U = -0,8 \text{ V}$, $I = 200 \text{ pA}$). (c) Saubere Oberfläche nach Optimierung der Reinigungsparameter ($U = -1 \text{ V}$, $I = 100 \text{ pA}$).

In Abb. 4.2 (b) wird die Verringerung des Anteils an Kohlenstoff durch das O₂-Heizen gezeigt und in 4.2 (c) ist eine saubere Probenoberfläche nach wiederholter Anwendung des im Folgenden beschriebenen Verfahrens dargestellt.

Mittels eines Feindosierventils wird reiner Sauerstoff (99,999 %) durch ein Edelstahlrohr in die Kammer geleitet. Dieses befindet sich im Abstand von 2-3 cm zur Kristalloberfläche. Dadurch erreicht man eine möglichst hohe Konzentration von Sauerstoff an der Probe, ohne den Basisdruck der Kammer $p_{\text{Basis}} < 5 \cdot 10^{-11}$ mbar mittelfristig zu verschlechtern. Der vom Ionisations-Vakuummeter und vom Restgasanalysator gemessene Sauerstoffdruck bewegt sich zwischen $1 \cdot 10^{-7}$ mbar und $1 \cdot 10^{-9}$ mbar und wird je nach Grad der Verunreinigung der Wolframprobe eingestellt.

Der etwa fünfminütige Heizvorgang wird auf der eigens dafür konstruierten Elektronenstoßheizung durchgeführt [vgl. Abb. 3.2 (c)]. Die Heizdauer ist im Wesentlichen durch die dabei entstehende Wärmeleitung in benachbarte Kammerteile und das damit verbundene Ausgasen beschränkt. Innerhalb der fünf Minuten wird die Probentemperatur kontinuierlich von $T = 1200$ K auf $T = 1500$ K erhöht. In diesem Temperaturfenster wandern oberflächennahe Kohlenstoff-Verunreinigungen im Wolfram zur Kristall-Vakuum-Grenze und bilden dort mit dem zugeführten Sauerstoff Verbindungen (CO₂, CO). Die kohlenstoffhaltigen Verbindungen verlieren während des Heizprozesses größtenteils ihre Oberflächenbindung und werden schließlich durch eine der Pumpen aus der Kammer entfernt. Zusätzlich entsteht an der Oberfläche eine Schicht Wolframoxid unter der sich eine Kohlenstoff-Verarmungszone bildet.

In einem weiteren Schritt wird der Kristall kurzzeitig ($t_{\text{flash}} \leq 30$ s) auf $T_{\text{flash}} \approx 2300$ K erhitzt (engl. *flash*), wobei sich die zuvor entstandenen Wolframoxide von der Oberfläche lösen und abgepumpt werden. Diese beiden Schritte werden mit geeigneten Abkühlpausen ($t \approx 15$ min) kombiniert und mehrmals wiederholt. Der Reinigungsprozess muss in unregelmäßigen Abständen und je nach Bedarf erneut durchgeführt werden, da die Verwendung des Kristalls, insbesondere das Erzeugen geeigneter Oberflächen durch das Aufheizen des Kristalls und das Entfernen von aufgedampften Materialien durch kurzzeitiges *flashen*, mit erneuter Hitzeeinwirkung einhergeht. Dadurch wandern die Kohlenstoff-Atome Richtung Oberfläche, durchqueren und verkleinern die Verarmungszone und verunreinigen erneut die Oberfläche.

Auf die saubere W(110)-Oberfläche wird nun hochreines Chrom (99,999 %) aus einem Elektronenstoß-Verdampfer aufgebracht. Dies geschieht bei Raumtemperatur mit einer Geschwindigkeit von einer atomaren Lage (AL) pro Minute. Die Kalibrierung erfolgt aufgrund der Submonolage, die sich bei geringer Aufdampfdauer auf der Oberfläche bildet, und der Annahme eines konstanten Verlaufs der Aufdampftrate ($\frac{dN}{dt} [\frac{\text{AL}}{\text{min}}]$).

Die ersten drei Cr-Schichten wachsen pseudomorph auf W(110). Ab der vierten Lage beginnt die Entstehung hoher Inseln [14, 80]. Dabei werden gleichzeitig bis zu zwei der zuvor entstandenen, pseudomorph gewachsenen Schichten wieder abgebaut. Am einfachsten erhält man unterschiedliche lokale Cr-Dicken durch Inseln auf der Oberfläche. Dazu werden zwischen 3 ML und 9 ML Chrom aufgebracht. Im Anschluss daran wird die Probe für einige Minuten auf $T_{\text{Heiz}} = (600 - 800)$ K aufgeheizt. Durch die Kombination aus aufgedampfter Menge, Nachheizdauer und -temperatur entstehen Inseln mit unterschiedlicher Höhe.

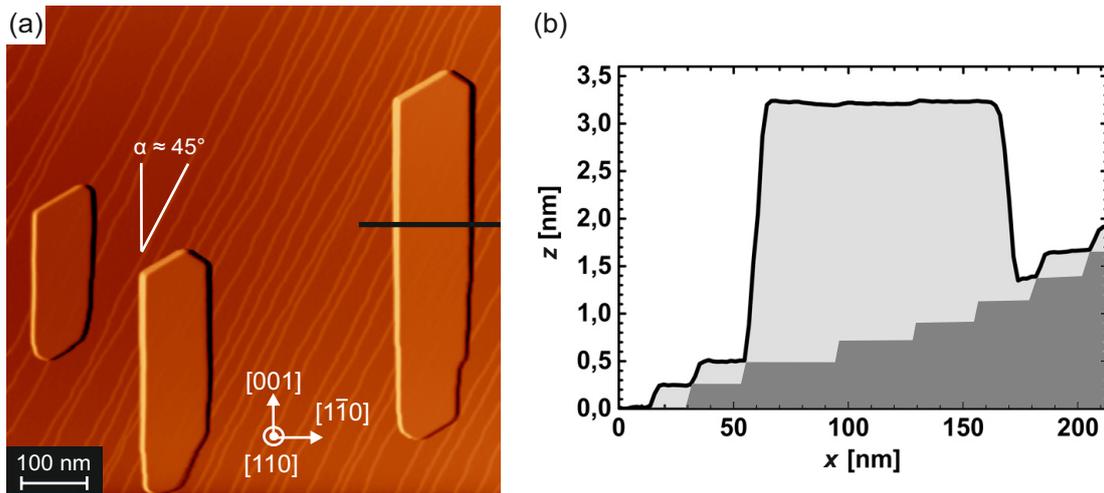


Abbildung 4.3 (a) Inselwachstum auf einer gestuften Wolfram(110)-Oberfläche ($U = 1\text{ V}$, $I = 30\text{ pA}$). Die Stufenkanten des Wolfram-Substrats verlaufen entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung, die Inseln wachsen bevorzugt entlang der $[001]$ -Richtung. (b) Linienprofil entlang des in (a) markierten Pfades über eine der Inseln in $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Die Dicke der Insel variiert dabei entsprechend der darunterliegenden Stufenkanten, wobei die Oberfläche durch eine Monolage pseudomorph gewachsenes Chrom bedeckt wird. Die Stufenhöhe des Substrats beträgt $h_W = (2,3 \pm 0,2)\text{ \AA}$.

Betrachtet man die Inseloberflächen, so variieren diese zwischen 500 nm^2 und 50000 nm^2 , wobei das Verhältnis der Dimensionen zwischen $[001]$ - und $[1\bar{1}0]$ -Richtung in etwa $5 : 1$ beträgt [vgl. mit Abb. 4.3 (a)]. Durch eine höhere Nachheiztemperatur kann die Bildung von Inseln unterdrückt werden, sodass auch geschlossene Cr-Schichten mit mehr als 3 ML Dicke entstehen [14]. Bei dem verwendeten W-Kristall verlaufen die Stufenkanten entlang der $[1\bar{1}1]$ -Richtung. Dies hat den Vorteil, dass sich bei ausreichend kleinen Terrassen des Substrats eine Insel über mehrere Stufenkanten erstreckt. Dadurch spiegelt die Oberfläche dieser Insel verschiedene Cr-Dicken wider [vgl. mit Abb. 4.3 (b)]. Im Vergleich zu komplett geschlossenen Schichten erfordert die Herstellung von Inseln mit vergleichbarer lokaler Cr-Dicke d zudem eine geringere Aufdampfzeit und der Nachheizvorgang erfolgt bei tieferen Temperaturen T_{Heiz} . Beides führt zu einer Verringerung des entstehenden Wärmeübertrags auf die UHV-Kammer durch die beteiligten Filamente. Dies führt wiederum zu einem besseren Kammerdruck und somit zu einer saubereren Oberfläche.

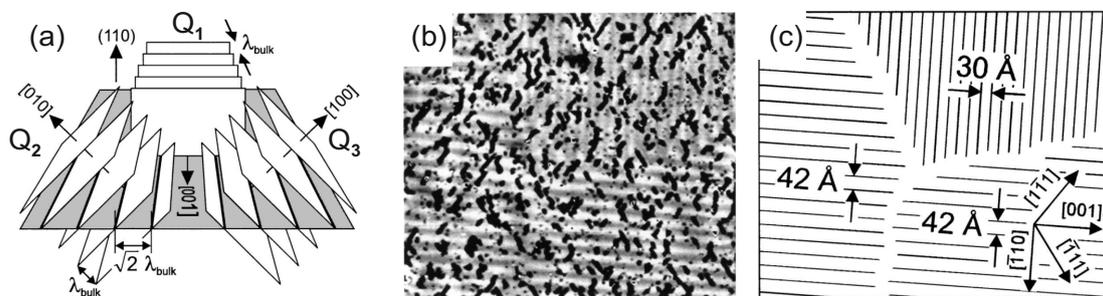


Abbildung 4.4 Bilder entnommen aus Ref. [13]. (a) Modell der Ladungsdichtewelle mit den Wellenvektoren Q entlang den $\langle 100 \rangle$ -Richtungen im Volumenmaterial von Chrom. (b) RTM-Aufnahme der Cr(110)-Oberfläche mit den drei möglichen Orientierungen der LDW. (c) Schematische Übersicht der in (b) gezeigten Oberfläche.

4.2 Stand der Forschung

Braun *et al.* konnten 2000 mit einer RTM-Studie am Volumenmaterial von Chrom die bereits in der Einleitung von Teil 4 besprochene LDW auf der (110)-Oberfläche zeigen. Im Bereich von $T_{\text{Exp}} = (6 - 145)$ K beobachteten sie drei mögliche Orientierungen [13]. Dabei verläuft die Wellenfront Q_1 in [001]-Richtung und damit planar zur Ebene, wodurch sich eine LDW-Periode von $\lambda_0 = \lambda_1 = 30 \text{ \AA}$ ergibt (vgl. mit Abb. 4.4). Die Wellenfronten Q_2 in [010]- und Q_3 in [100]-Richtung verlaufen im 45° -Winkel zur Oberfläche, sodass die Oberflächenprojektion der Welle $\lambda = \lambda_2 = \lambda_3 = \sqrt{2} \cdot \lambda_1 = 42 \text{ \AA}$ ergibt.

Diese Beobachtung konnte 2008 von Santos *et al.* mit RTM-Messungen auf dünnen Filmen [100 ML Cr auf W(110)] bestätigt werden [16]. In Abb. 4.5 (a) wird die LDW in Q_2 - bzw. Q_3 -Richtung gezeigt. Durch die Verwendung einer mit Eisen bedampften Wolfram-Spitze ist in Abb. 4.5 (b) ein zusätzlicher Kontrast sichtbar. Die Ableitung der Topographie zeigt parallel zur LDW weitere Streifen mit einer etwa 10fach kleineren Periodizität. Der Kontrast entsteht aufgrund der planaren, antiferromagnetischen Atomstruktur. Die jeweils übernächsten Atomreihen besitzen dieselbe magnetische Orientierung.

In Abb. 4.5 (c) ist die zugehörige FFT-Analyse gezeigt. Die nahe am Mittelpunkt liegenden Intensitätsmaxima (vgl. *Inset*) spiegeln die Periodizität der LDW wider. Die mit Pfeilen markierten äußeren Punkte weisen jeweils eine etwas kleinere oder größere Periodizität als die erwartete atomare Struktur (eingezeichneter Kreis) auf und entstehen durch die inkommensurable SDW. Eine genaue Auswertung der äußeren Punkte ergibt die gemittelte Periodizität der SDW von etwa 21 atomaren Gitterkonstanten. Die Ergebnisse stimmen gut mit den erwarteten Werten überein [72].

Zudem konnte auf Cr-Filmen mit einer Dicke von ein bis zwei ML die erwartete, antiferromagnetische Anordnung der Atome an der Oberfläche gezeigt werden. Atome mit gleicher Spinorientierung verlaufen dabei entlang der [001]-Richtung des Kristalls.

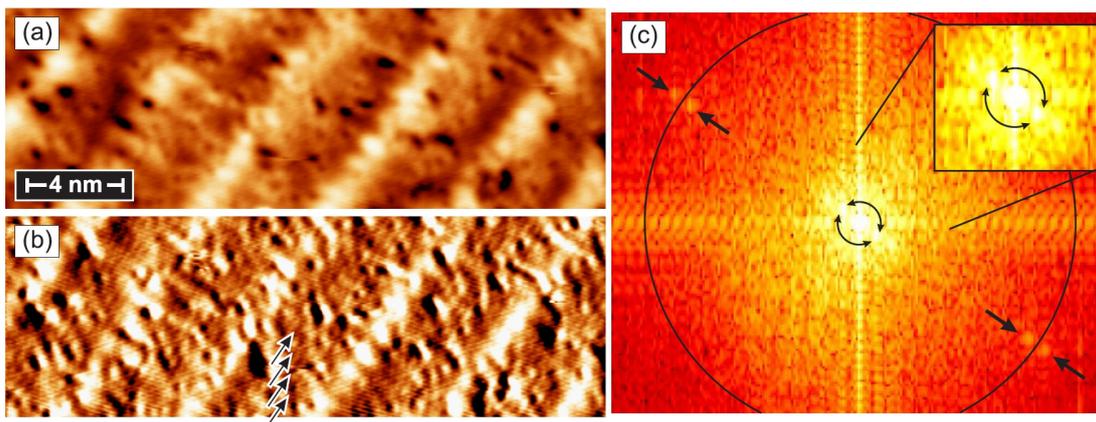


Abbildung 4.5 Bilder entnommen aus Ref. [16]. (a) Die RTM-Aufnahme eines 100 Monolagen dicken Chromfilms auf Wolfram(110) zeigt die LDW. (b) In der Ableitung des topographischen Signals wird der magnetische Kontrast zwischen übernächsten Atomreihen sichtbar (vgl. Pfeile). (c) FFT-Analyse der RTM-Aufnahme. Die inneren Punkte resultieren von der LDW, die äußeren Punkte von der SDW. Der äußere Kreis markiert die Periodizität der Atomreihen. Die SDW zeigt sich durch die um das Signal der atomaren Struktur angeordneten Satelliten-Punkte.

Bei genauer Betrachtung der Streifen fällt eine zusätzliche Modulation in $[110]$ -Richtung auf. Deren Periodizität beträgt $\lambda_{\text{Spin}} = 7,7 \text{ nm}$ (vgl. Abb. 6 (b) in Ref. [16]) und ähnelt der Spin-Spirale, wie sie bei einer Monolage Mangan auf Wolfram(110) auftritt [58]. Bei den ultradünnen Schichten sind keine Anzeichen von SDW oder LDW zu erkennen.

Die 2005 veröffentlichte Arbeit von Rotenberg *et al.* zeigt LEED- und ARPES-Messungen an dünnen, keilförmigen Cr-Filmen auf W(110). Zur Herstellung solcher Schichten muss die Probe nach dem Aufdampfen von Chrom auf $T_{\text{Heiz}} \approx 900 \text{ K}$ aufgeheizt werden [14]. Anhand von LEED-Daten konnte das Wachstum von Keilschichten bis 15 nm Dicke untersucht werden. Zunächst entsteht eine pseudomorph gewachsene Monolage Cr auf W(110). Bei Aufdampfmengen von $\theta \leq 1,3 \text{ nm}$ bilden sich Inseln und ab $\theta \approx 1,3 \text{ nm}$ entsteht ein geschlossener, vollständig relaxierter Cr-Film.

ARPES-Messungen zeigen den Wechsel von der bekannten, inkommensurablen SDW im Volumenmaterial von Chrom [75] zu einer kommensurablen SDW bei einer lokalen Schichtdicke von $d \leq 4 \text{ nm}$. Die Inkommensurabilität δ_{SDW} zwischen SDW und Gitterstruktur sinkt dabei von 0,05 auf $< 0,01$. Der Übergang zur kommensurablen SDW wird von einer Vergrößerung $\frac{a_{\text{Cr}}}{\delta_{\text{SDW}}}$ der SDW-Wellenlänge begleitet. Diese steigt von etwa 6 nm beim Volumenmaterial auf nahezu 30 nm bei einer Schichtdicke von $d \leq 4 \text{ nm}$. Rotenberg *et al.* schlagen angesichts dieser Ergebnisse die Umorientierung des Wellenvektors Q in $[001]$ -Richtung sowie einen damit verbundenen $c(2 \times 2)$ -Antiferromagnetismus vor [vgl. die Abbildungen 4.1 (b) und (c)].

4.3 Experimentelle Beobachtungen

4.3.1 Bildung einer Moiré-Überstruktur

Zunächst wurden mit dem in Kapitel 4.1 dargestellten Verfahren unterschiedlich hohe Inseln auf der W(110)-Oberfläche erzeugt. Mithilfe großflächiger RTM-Aufnahmen erfolgte die Klassifizierung der entstandenen Inseln anhand ihrer lokalen Cr-Dicke. Die dünnsten beobachteten Cr-Inseln besitzen eine Dicke von $d \approx 0,6 \text{ nm}$ und weisen eine deutliche Überstruktur auf.

In Abb. 4.6 (a) ist eine über mehrere Stufenkanten hinweg verlaufende Insel gezeigt. Eine dieser Kanten ist mit zwei Pfeilen markiert. Die Dicke der Insel variiert von 4 ML im oberen Bereich bis zu 12 ML am unteren Inselende. Die Abbildungen 4.6 (b) und (c) zeigen lokale Ausschnitte der Überstruktur bei 5 ML und 9 ML lokaler Cr-Dicke. Die verwendete Farbskala ist für beide Bilder einheitlich gestaltet. Die Korrugation des Signals verringert sich mit steigender Cr-Dicke von $S_{5\text{ML}} \approx 60 \text{ pm}$ auf $S_{9\text{ML}} \approx 15 \text{ pm}$. Eine genauere Betrachtung erfolgt mithilfe einer eindimensionalen FFT-Analyse in $[001]$ - und $[1\bar{1}0]$ -Richtung [Abbildungen 4.6 (d)–(g)]. Die Abbildungen 4.6 (d) und (e) zeigen die Auswertung von 4.6 (b) und (c) in $[001]$ -Richtung, die Abbildungen 4.6 (f) und (g) in $[1\bar{1}0]$ -Richtung. An dem im reziproken Raum entstandenen Signal kann bereits die Veränderung der Gitterparameter abgelesen werden.

In den Abbildung 4.6 (h) und (i) sind die in x - bzw. y -Richtung gemittelten eindimensionalen FFT-Daten dargestellt. Anhand der punktförmig eingezeichneten Originalwerte können die Positionen der Maxima mit geeigneten Funktionen genähert werden (Gauß,

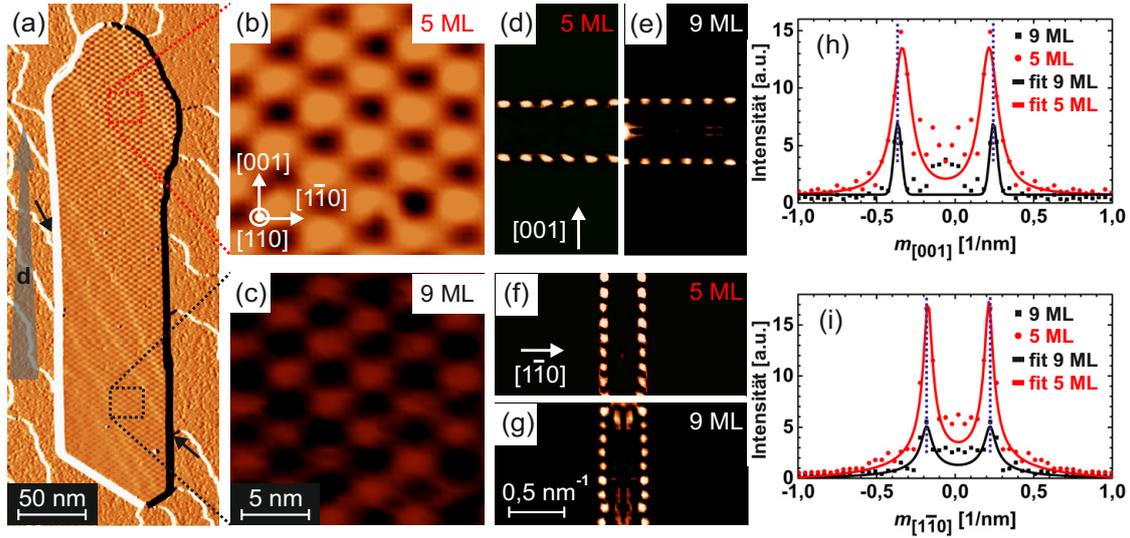


Abbildung 4.6 (a) Abgeleitete topographische RTM-Aufnahme einer Cr-Insel mit ausgeprägter Moiré-Struktur ($U = 1 \text{ V}$, $I = 100 \text{ pA}$). (b) und (c) zeigen die Topographie der markierten Teilbereiche der Inseloberfläche. In (d) und (e) ist die eindimensionale FFT-Analyse der gezeigten Teilbereiche in $[001]$ -Richtung dargestellt, in (f) und (g) die eindimensionale FFT-Analyse in $[1\bar{1}0]$ -Richtung. (h) Liniendiagramm der in x -Richtung gemittelten FFT-Daten von (d) und (e). (i) Liniendiagramm der y -Richtung gemittelten FFT-Daten von (f) und (g).

Lorentz und PearsonVII). Die Intensität des Signals sinkt von 5 ML auf 9 ML Inseldicke um etwa 60% ab und die Gitterparameter verkleinern sich (in der reziproken Darstellung vergrößert sich der Abstand zwischen den Maxima des FFT-Signals).

Für die $[001]$ -Richtung ergeben sich aufgrund der in Abb. 4.6 (h) gezeigten Auswertung die Gittervektoren $m_{5\text{ML}} \approx (3,6 \pm 0,1) \text{ nm}$ und $m_{9\text{ML}} \approx (3,3 \pm 0,1) \text{ nm}$. In $[1\bar{1}0]$ -Richtung erhält man die in Abb. 4.6 (i) gezeigten Gittervektoren $m_{5\text{ML}} = (5,2 \pm 0,1) \text{ nm}$ und $m_{9\text{ML}} = (4,9 \pm 0,1) \text{ nm}$. Die Verringerung der lokalen Dicke der Cr-Filme von 5 ML auf 9 ML führt zu einer Verkleinerung der Gittervektoren um 8% in $[001]$ -Richtung und 6% in $[1\bar{1}0]$ -Richtung.

Die hier gezeigte Überstruktur stellt ein Moiré-Muster dar und entsteht aufgrund der unterschiedlichen Gitterkonstanten zwischen der pseudomorph auf Wolfram(110) gewachsenen ersten ML Chrom und der teilweise relaxierten Oberfläche der Insel.

In Abb. 4.7 (a) ist die Überlagerung dieser beiden bcc-Gitter auf der (110)-Oberfläche dargestellt. Sowohl Wolfram als auch Chrom kristallisieren in der in Abb. 4.7 (b) gezeigten bcc-Struktur, wobei Wolfram mit $a_{\text{W}} = 3,15 \text{ \AA}$ eine um neun Prozent größere Gitterkonstante aufweist als Chrom mit $a_{\text{Cr}} = 2,87 \text{ \AA}$. Somit kommen in $[001]$ - und $[1\bar{1}0]$ -Richtung jeweils jedes 10te Wolfram- (grau) und jedes 11te Chrom-Atom (blau) nahezu zur Deckung. Mit der einfachen Berechnung für parallele Gitter mit den Konstanten a_1 und a_2 ergibt sich für den Moiré-Abstand m .

$$m = \frac{a_1 \cdot a_2}{|a_1 - a_2|} \quad (4.1)$$

Geht man von einer vollständig relaxierten Cr-Oberfläche mit den in Abb. 4.7 (c) gezeigten Gitterkonstanten a_{Cr} und b_{Cr} aus, so erhält man als Moiré-Konstante $m_{[001]} = 3,32 \text{ nm}$ und $m_{[1\bar{1}0]} = 4,76 \text{ nm}$. Vergleicht man nun die experimentell bestimmten Gitterkonstan-

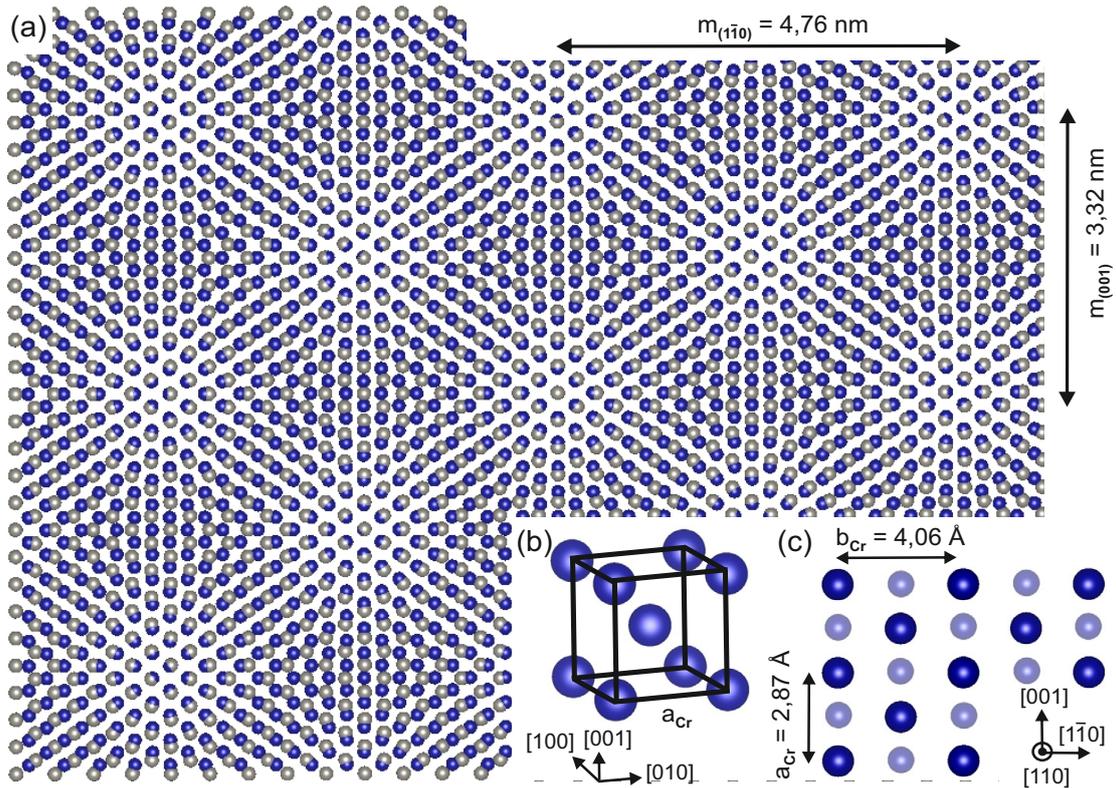


Abbildung 4.7 (a) Die Überlagerung des blauen (Chrom) und grauen (Wolfram) bcc-Kristallgitters führt aufgrund der unterschiedlichen Gitterparameter ($a_{Cr} = 2,87 \text{ \AA}$ und $a_W = 3,15 \text{ \AA}$) zu einer Moiré-Überstruktur. Jedes elfte Cr-Atom in $[1\bar{1}0]$ - und $[001]$ -Richtung überlappt nahezu vollständig mit jedem zehnten W-Atom und führt zur Überstruktur mit $m_{[1\bar{1}0]} = 4,76 \text{ nm}$ und $m_{[001]} = 3,32 \text{ nm}$. (b) Kubisch raumzentrierte Einheitszelle von Chrom. (c) Draufsicht auf die zwei obersten Atomebenen aus $[110]$ -Richtung. Die kleineren, hellblauen Punkte stellen die untere Atomebene dar.

ten bei 9 ML dicken Inseln mit den anhand von Gl. 4.1 theoretisch ermittelten Gitterkonstanten der Moiré-Struktur, so stimmen diese im Rahmen des Fehlers gut überein. Die Oberfläche scheint bei 9 ML lokaler Cr-Dicke vollständig relaxiert zu sein und in der Gitterstruktur des Volumenmaterials von Chrom vorzuliegen.

Um die gestreckten Cr-Gittervektoren zu ermittelt, formt man Gl. 4.1 um zu

$$a_2 = \frac{a_1 \cdot m}{a_1 + m}. \quad (4.2)$$

Definiert man die Oberflächenspannung als

$$\varepsilon = \frac{\Delta a}{a}, \quad (4.3)$$

wobei Δa die Differenz zwischen der vollkommen und teilweise relaxierten Inseloberfläche ist, kann diese anhand der verzerrten Gitterkonstanten berechnet werden. Für die Cr-Oberfläche ergeben sich somit nach Gl. 4.3 bei einer Bedeckung von 5 ML die Oberflächenspannungen $\varepsilon_{001} \approx 9,2\%$ und $\varepsilon_{1\bar{1}0} \approx 9,1\%$.

In den durchgeführten Experimenten wurden auf bis zu 13 ML hohen Inseln Moiré-Strukturen detektiert, wobei die Intensität mit zunehmender Dicke deutlich abnimmt. Dies stellt jedoch keine zwingende Obergrenze dar. Vielmehr wird die Struktur von ande-

ren Effekten, wie der später besprochenen LDW, überlagert oder liegt unter dem erreichten Auflösungsvermögen des Rastertunnelmikroskops, das von etwa zwei Pikometer Basisrauschen beschränkt wird.

Zusätzlich zum Moiré-Muster in der x - y -Ebene bewirkt der geringfügige Unterschied der Gitterkonstanten auch einen Unterschied in der Dicke einer atomaren Lage in z -Richtung [81]. Bei Inseln die sich über mehrere Terrassen der W(110)-Oberfläche erstrecken verursacht dieser Unterschied eine kleine Höhenänderung auf der Inseloberfläche entlang der bedeckten Stufenkanten [vgl. mit Abb. 4.6 (a)].

Die Höhe einer Stufe in $[110]$ -Richtung beträgt im Falle einer bcc-Kristallstruktur

$$h_{\text{Stufe}} = \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot a_{\text{X}}. \quad (4.4)$$

Für Chrom ergibt sich somit $h_{\text{Stufe}} = \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot a_{\text{Cr}} \approx 2,02 \text{ \AA}$. In Abb. 4.3 (b) ist die Stufenhöhe $h_{\text{W}} = (2,3 \pm 0,2) \text{ \AA}$ des W(110)-Kristalls dargestellt. Im Rahmen des Fehlers stimmt die Höhe mit dem berechneten Wert $h_{\text{Stufe}} = \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot a_{\text{Cr}} \approx 2,22 \text{ \AA}$ überein.

Eine genau Betrachtung der Periodizität der Moiré-Struktur in Abhängigkeit der Filmdicke erfolgt durch die statistische Auswertung einer Vielzahl von Inseln im Bereich von 3 bis 13 ML Dicke. Dies entspricht einem Bereich von $d \approx 0,6 \text{ nm}$ bis $d \approx 2,6 \text{ nm}$. Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Abb. 4.11 (b) in Abschnitt 4.3.3 dargestellt.

Die grün markierten Messwerte zeigen die Verringerung der Moiré-Periodizität in $[1\bar{1}0]$ -Richtung mit zunehmender Dicke der Inseln. Die braunen Werte zeigen die Verringerung der Periodizität in $[001]$ -Richtung. Die gestrichelten Linien gleicher Farbe markieren den nach Gl. 4.1 theoretisch zu erwartenden Wert der Moiré-Periodizität bei einer vollständig relaxierten Inseloberfläche. Dieser wird im Experiment bei lokalen Dicken von $d \approx 2,0 \text{ nm}$ erreicht. Mit dem Auftreten der in Abschnitt 4.3.2 behandelten Ladungsdichtewelle bei $d \approx 2,6 \text{ nm}$ sinkt die Moiré-Intensität unter das Auflösungsvermögen des RTM. Zwischen den beiden Phänomenen herrscht jedoch keine ausschließende Kausalität.

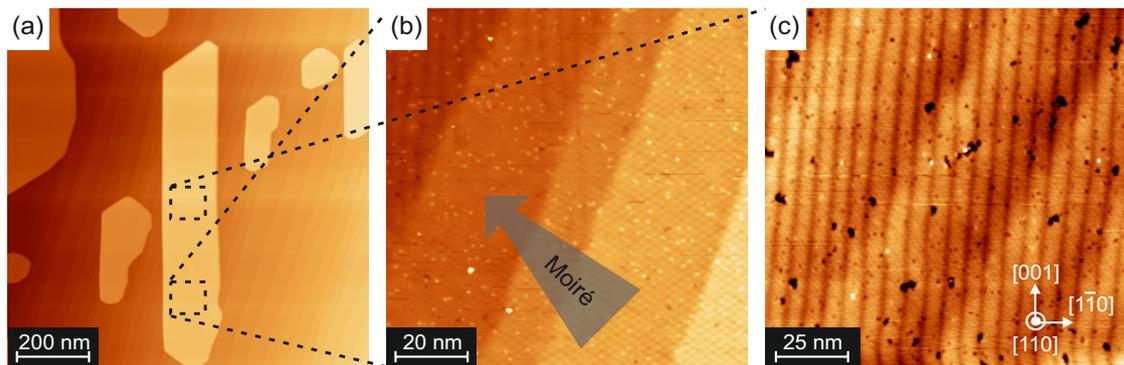


Abbildung 4.8 (a) Topographische RTM-Aufnahmen einer Cr-Insel im Bereich von 2,5 nm bis 4,5 nm Dicke (von rechts unten nach links oben) ($U = 1 \text{ V}$, $I = 100 \text{ pA}$). In den Bildern (b) und (c) sind deutlich die schräg verlaufenden Stufenkanten des Wolfram-Substrats sichtbar. (b) Oberflächenbereich bei einer lokalen Dicke der Insel von etwa 3 nm. Rechts unten ist die Moiré-Struktur zu sehen. Deren Intensität wird mit zunehmender lokaler Dicke schwächer. Im oberen Bereich tritt eine Modulation entlang der $[001]$ -Richtung auf. (c) Ladungsdichtemodulation bei einer lokalen Dicke der Insel von etwa 3,5 nm. Die Periodizität beträgt $\lambda \approx 5,3 \text{ nm}$

4.3.2 Abhängigkeit der Periodizität der Ladungsdichtewelle von der lokalen Chromdicke

In Abb. 4.8 (a) wird eine Insel mit $d \approx 2,5$ nm am unteren Ende dargestellt. Der in Abb. 4.8 (b) vergrößerte Ausschnitt zeigt bei einer lokalen Dicke der Insel von etwa 3 nm das nach links oben schwächer werdende Moiré-Gitter und die gleichzeitig beginnende, in [001]-Richtung verlaufende, neue Modulation. Die Stufung des W-Substrats ist wieder deutlich an der Inseloberfläche erkennbar. Diese Modulation stellt die bereits bei Volumenmaterial und bei dicken Cr-Schichten beobachtete Ladungsdichtewelle dar [13, 16].

In Abb. 4.8 (c) ist die Oberfläche bei einer lokalen Dicke der Insel von etwa 3,5 nm dargestellt. Die LDW verläuft parallel zur [001]-Richtung. Eine FFT-Analyse der Struktur ergibt die gemittelte Periodizität von $\lambda \approx 5,3$ nm. Der Abstand der Streifen ist somit um etwa 20% größer als der theoretisch und experimentell ermittelte Wert von $\lambda \approx 4,2$ nm beim Volumenmaterial von Chrom [13, 75].

Als möglicher Grund für diese Abweichung ist die geringe Dicke der Cr-Filme vorstellbar. Daher wurden Kontrollmessungen bei bis zu 50 nm dicken Inseln durchgeführt. Es

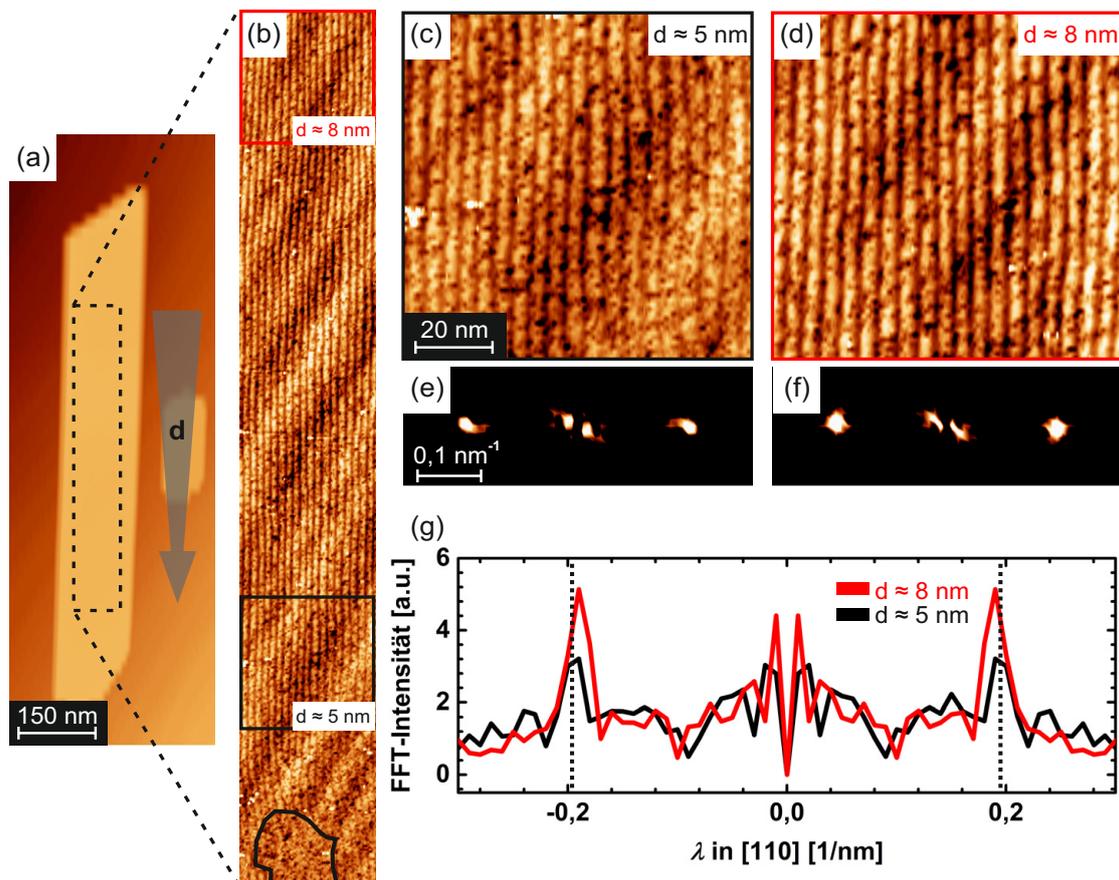


Abbildung 4.9 Großflächige, topographische RTM-Aufnahmen der Ladungsdichtewelle auf einer Cr-Insel im Bereich von 4 nm bis 9 nm ($U = 1$ V, $I = 100$ pA). (a) Übersichtsaufnahme der untersuchten Insel. (b) 650 nm \times 100 nm großer Oberflächenbereich. Die LDW-Streifen verlaufen entlang der [001]-Richtung. Am unteren Ende des Ausschnittes ist ein nicht modulierter Bereich sichtbar. (c) und (d) zeigen die beiden in (b) markierten Bereiche der Inseloberfläche mit einer lokalen Cr-Dicke von $d_{(c)} \approx 5$ nm und $d_{(d)} \approx 8$ nm. (e) und (f) Zweidimensionale FFT-Analyse der in (c) und (d) gezeigten Topographie. (g) Auswertung der LDW-Periodizität mithilfe der FFT-Daten. Der Streifenabstand λ verringert sich von $\lambda_{5\text{nm}} \approx (5,3 \pm 0,2)$ nm auf $\lambda_{8\text{nm}} \approx (5,1 \pm 0,2)$ nm.

treten dabei ausschließlich LDW-Domänen mit der Ausbreitungsrichtung $[100]$ oder $[010]$ auf. Die von Braun *et al.* gemessene dritte Orientierung in $[001]$ -Richtung mit der Periode $\lambda_1 = 30 \text{ \AA}$ an der Oberfläche konnte auf den hier untersuchten Cr-Inseln nicht gefunden werden [13]. Die Periodizität der LDW zeigt mit steigender Schichtdicke eine deutlich geringere Abweichung zum Volumenmaterial. Für Inseln mit $d \approx 50 \text{ nm}$ wird eine Periode $\lambda_{50\text{nm}} \approx 4,2 \text{ nm}$ ermittelt [vgl. Abb. 4.11 (c)].

Abbildung 4.9 (a) zeigt die topographische Übersichtsaufnahme einer Cr-Insel mit einem markierten Ausschnitt auf der Inseloberfläche. In Abb. 4.9 (b) wird der Verlauf der Ladungsdichtewelle in diesem Ausschnitt dargestellt. Am unteren Rand des Aufnahmebereichs beträgt die Dicke der Insel $d \approx 4,0 \text{ nm}$ und ein modulationsfreier Bereich ist sichtbar. Die beiden in Abb. 4.9 (b) markierten Bereiche mit einer lokalen Cr-Dicke von $d \approx 5,0 \text{ nm}$ und $d \approx 8,0 \text{ nm}$ werden in den Abbildungen 4.9 (c) und (d) vergrößert. Die Auswertung mit einer zweidimensionalen FFT-Analyse [Abb. 4.9 (e) und (f)] ergibt für den dünneren Inselbereich einen durchschnittlichen Streifenabstand von $\lambda_{5\text{nm}} \approx (5,3 \pm 0,2) \text{ nm}$ und für den dickeren Bereich von $\lambda_{8\text{nm}} \approx (5,1 \pm 0,2) \text{ nm}$. Die Veränderung der LDW-Periodizität findet also nicht nur bei verschiedenen Inseln, sondern auch auf einer Insel in Abhängigkeit der lokalen Dicke statt.

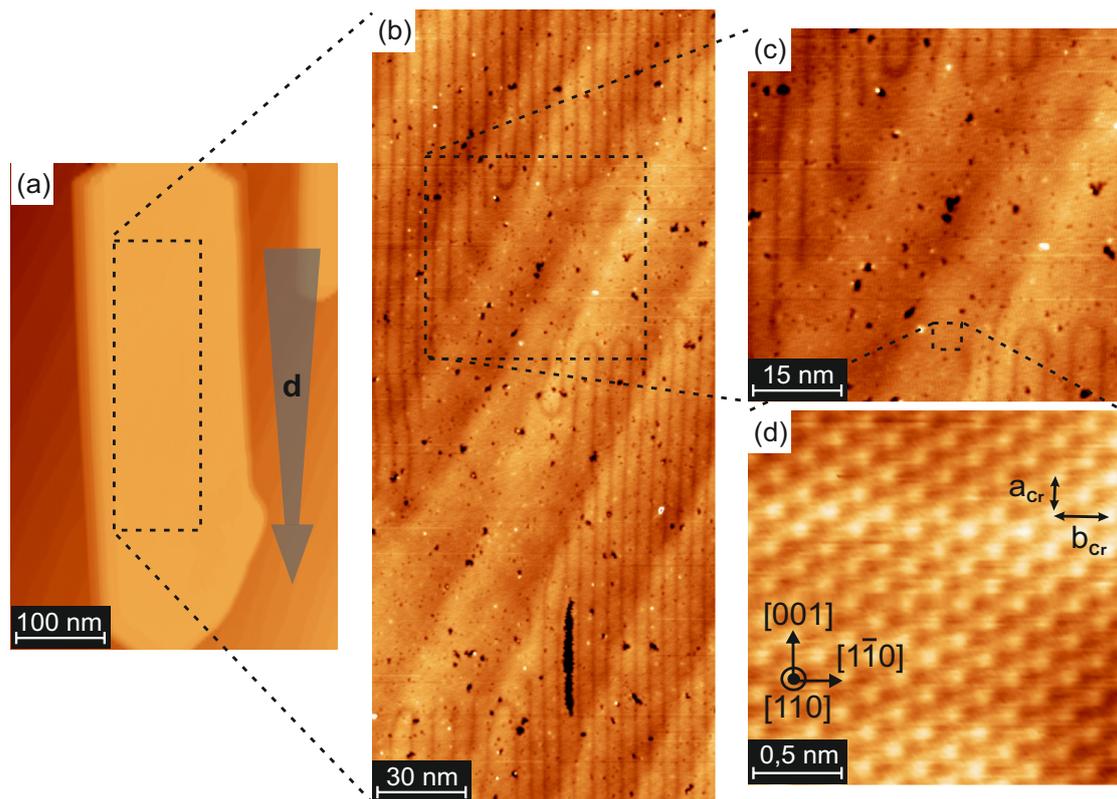


Abbildung 4.10 (b) Topographische Übersichtsaufnahme einer Insel mit etwa $4,5 \text{ nm}$ Dicke ($U = 1 \text{ V}$, $I = 30 \text{ pA}$). (b) Oberflächenbereich mit einer lokalen Dicke von $d \approx 3 \text{ nm}$ rechts unten bis $d \approx 6 \text{ nm}$ links oben. Im Bereich von $d \approx 4,5 \text{ nm}$ entsteht ein nicht modulierter Bereich (LDW-Lücke). (c) Vergrößerte Aufnahme der LDW-Lücke. Die LDW-Streifen enden teilweise abrupt oder bilden einen bogenförmigen Abschluss mit benachbarten Streifen. Die LDW-Lücke verläuft vermehrt entlang der Stufenkanten des W-Substrats. (d) Atomare Auflösung der vollständig relaxierten Cr-Oberfläche im Bereich der LDW-Lücke.

4.3.3 Bildung einer Ladungsdichtewellen-Lücke

Der bereits in Abb. 4.9 (b) umrahmte, modulationsfreie Bereich wird auf einer weiteren Insel in Abb. 4.10 (a) untersucht. Die LDW-Lücke tritt, wie in Abb. 4.10 (b) zu sehen ist, bei allen Inseln mit einer lokalen Dicke $d \approx 4,5$ nm auf. Der Grenzbereich verläuft dabei in etwa entlang der Stufenkanten des Substrats, was ein weiteres Indiz für die Abhängigkeit von der lokalen Dicke d der Insel darstellt. In Abb. 4.10 (c) ist der Übergang zur LDW-Lücke deutlich erkennbar. Teilweise enden die LDW-Streifen abrupt und teilweise bilden sie einen Halbbogen mit benachbarten Streifen.

Die vollständig relaxierte Cr-Oberfläche im Bereich der LDW-Lücke wird mit atomarer Auflösung in Abb. 4.10 (d) gezeigt. Die ermittelte Gitterkonstante entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung beträgt $b_{Cr} \approx 4,0$ Å und in $[001]$ -Richtung $a_{Cr} \approx 2,6$ Å. Dies entspricht einer Abweichung vom theoretischen Wert von 2 % in $[1\bar{1}0]$ -Richtung und 10 % in $[001]$ -Richtung [vgl. mit Abb. 4.7 (c)]. Der große Fehler in $[001]$ -Richtung entsteht aufgrund des hohen Einflusses von Piezokriechen und thermischer Relaxation auf die langsame Aufnahmeorientierung.

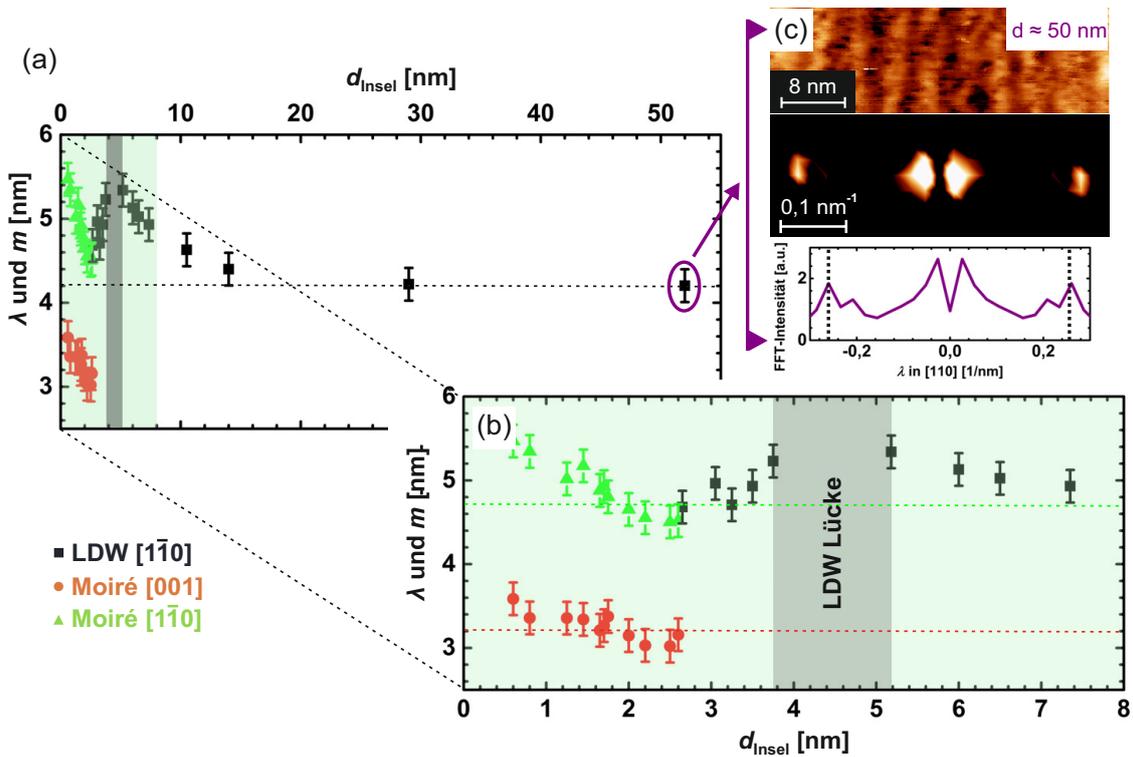


Abbildung 4.11 Statistische Auswertung der Moiré-Struktur entlang der $[001]$ -Richtung (braune Messwerte), der $[1\bar{1}0]$ -Richtung (grüne Messwerte) und der LDW-Periodizität entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung (schwarze Messwerte). (a) Auftragung der Messwerte in Abhängigkeit der lokalen Cr-Dicke. Die schwarz gestrichelte Linie markiert die Periodizität $\lambda = 4,2$ nm der Ladungsdichtewelle im Volumenmaterial von Chrom. Bei $d \approx 4,5$ nm tritt die LDW-Lücke auf. (b) Vergrößerung des Bereichs bis $d = 8$ nm lokaler Cr-Dicke. Die grün und braun gestrichelten Linien markieren die Moiré-Gitterkonstanten für eine vollständig relaxierte Inseloberfläche. (c) Topographische RTM-Aufnahme mit zugehöriger FFT-Analyse bei $d \approx 50$ nm Inselstärke ($U = 0,1$ V, $I = 500$ pA). Anhand des gezeigten Linienprofils ist eine deutliche Verkleinerung der LDW-Periodizität im Vergleich mit Abb. 4.9 (g) erkennbar.

Um den quantitativen Zusammenhang zwischen der LDW-Periodizität und der Cr-Dicke zu erfassen, werden die Daten einer Vielzahl von Inseln im Bereich von $d = (3-50)$ nm analysiert und zusammen mit dem in Abschnitt 4.3.1 besprochenen Moiré-Gitter in Abb. 4.11 dargestellt. Die schwarzen Messwerte stellen die LDW-Periodizität in Abhängigkeit von der lokalen Inseldicke dar. Die gestrichelte Linie markiert den theoretisch erwarteten Wert von $\lambda = 4,2$ nm für das Volumenmaterial von Chrom [13, 75].

Abbildung 4.11 (a) zeigt den Verlauf der Periodizitäten von Moiré-Struktur und LDW in Abhängigkeit der lokalen Cr-Dicke. Nach dem ersten Auftreten der LDW bei $d \approx 2,6$ nm zeigt sich mit zunehmender Dicke ein Ansteigen des Streifenabstandes von $\lambda_{3\text{nm}} \approx 4,5$ nm auf $\lambda_{3,7\text{nm}} \approx 5,4$ nm. Auf Inseloberflächen mit lokalen Dicken von $d \approx (3,7-5,3)$ nm tritt die LDW-Lücke auf. Vergrößert man die Dicke der Insel weiter, taucht die LDW mit dem Streifenabstand von $\lambda_{5,5\text{nm}} \approx 5,4$ nm wieder auf und bleibt im Folgenden durchgehend sichtbar. Die Modulation verringert sich mit ansteigendem d und erreicht bei $d = 12$ nm eine Periodizität von $\lambda_{12\text{nm}} \approx 4,4$ nm. Letztlich nähert sich der Wert dem Parameter des Volumenmaterials $\lambda_2 = \lambda_3 = \sqrt{2} \cdot \lambda_1 = 4,2$ nm an.

Abbildung 4.11 (b) vergrößert zur besseren Übersicht den Bereich der Messwerte bis $d = 8$ nm lokaler Cr-Dicke. In Abb. 4.11 (c) wird die LDW auf einer etwa 50 nm dicken Insel gezeigt. Die Auswertung durch eine FFT-Analyse ergibt für die Periodizität $\lambda = (4,2 \pm 0,2)$ nm. Der Unterschied zu Oberflächenbereichen nahe der LDW-Lücke ist deutlich im Linienprofil des reziproken Signals sichtbar [vgl. mit Abb. 4.9 (g)].

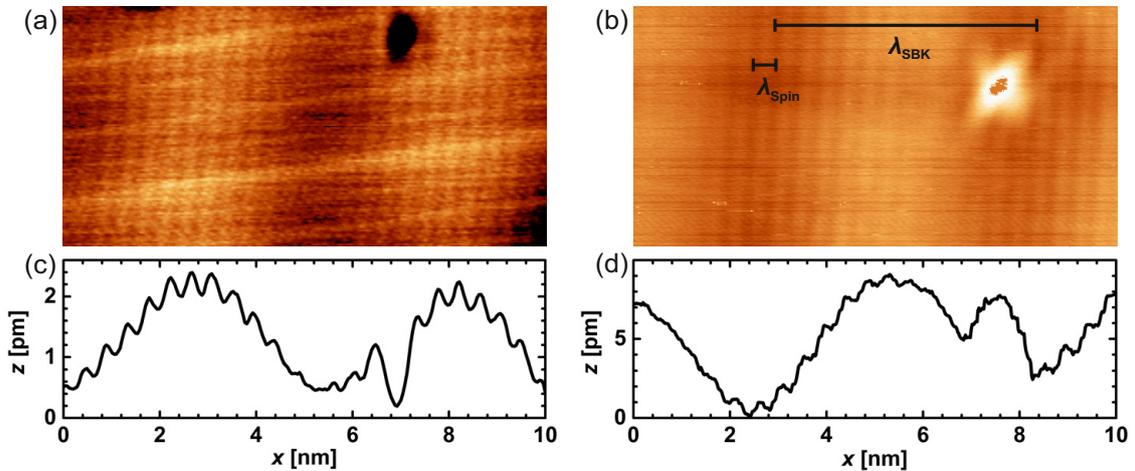


Abbildung 4.12 SP-RTM-Messungen auf einer ML Mn auf W(110). (a) Aufnahme mit einer planar zur Oberfläche magnetischen, eisenbedampften W-Spitze ($U = 150$ mV, $I = 1$ nA). Zum einen verlaufen im Abstand von $\lambda_{\text{SBK}} \approx 6$ nm vertikale Streifen erhöhter Zustandsdichte aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung, zum anderen tritt aufgrund der sich abwechselnden Spinorientierung in den Atomreihen der Mn-Monolage eine weitere Periodizität mit $a_{\text{Spin}} \approx 0,47$ nm auf. Der stärkste Kontrast von a_{Spin} tritt an den Intensitätsmaxima der SBK auf. (b) Aufnahme mit einer perpendicular zur Oberfläche magnetischen Ni-Spitze ($U = 8$ mV, $I = 0,5$ nA). Der stärkste Kontrast von a_{Spin} tritt an den Intensitätsminima der SBK auf. (c) Das in y -Richtung gemittelte Linienprofil von (a). (d) Das in y -Richtung gemittelte Linienprofil von (b).

4.3.4 Magnetische Messungen

LDW und SDW sind im Volumenmaterial von Chrom gekoppelte Phänomene [78, 82]. Das Verschwinden des elektronischen Signals im Bereich der LDW-Lücke kann durch eine Veränderung der magnetischen Eigenschaften auftreten. Um dies zu untersuchen werden SP-RTM-Messungen durchgeführt.

4.3.4.1 Charakterisierung der Spitze auf einer Monolage Mangan auf Wolfram(110)

Die Charakterisierung der dafür verwendeten Spitzen erfolgt anhand von Messungen auf einer Monolage Mangan auf Wolfram(110). Dieses Probensystem weist eine antiferromagnetische, zyklonale Spinstruktur auf [58]. Durch die Anordnung der Atome mit gleicher Spinorientierung entlang der [001]-Richtung entsteht eine magnetische Modulation mit $\lambda_{\text{Spin}} \approx 0,47 \text{ nm}$ zwischen jeweils übernächsten Atomreihen. Zudem wechselt aufgrund der zyklonalen Spinstruktur die lokale Richtung der Magnetisierung zwischen planar und perpendicular mit einer Periode von $\lambda_{\text{Mn}} \approx 6 \text{ nm}$. Als Ergebnis der Spin-Bahn-Wechselwirkung wird die magnetische Struktur von einer Veränderung der gemittelten Zustandsdichte mit gleicher Periodizität $\lambda_{\text{SBK}} = \lambda_{\text{Mn}}$ begleitet. Die Zustandsdichte und der Spin-Bahn-Kontrast (SBK) sind für die planar orientierten, magnetischen Momente hoch, für die perpendicular orientierten, magnetischen Momente gering [58, 83, 84].

In Abb. 4.12 werden Referenzmessungen für eine eisenbedampfte W-Spitze mit planarer Spinorientierung [Abb. 4.12 (a)] und einer Ni-Spitze mit perpendicularer Spinorientierung [Abb. 4.12 (b)] gezeigt. Die Abbildungen 4.12 (c) und (d) stellen jeweils das in y -Richtung gemittelte Linienprofil dar. Beide Spitzen bilden den SBK mit $\lambda_{\text{SBK}} \approx 6 \text{ nm}$ ab. Bei der eisenbedampften W-Spitze entsteht zusätzlich an den Intensitätsmaxima ein starker magnetischer Kontrast mit der Periodizität von $\lambda_{\text{Spin}} \approx 0,47 \text{ nm}$ zwischen jeweils übernächsten Atomreihen. Die perpendicular orientierte Ni-Spitze resultiert erwartungsgemäß in einem magnetischen Kontrast an den Minima der Intensität des SBK zwischen den übernächsten Atomreihen.

4.3.4.2 Magnetische Eigenschaften im Grenzbereich zwischen Ladungsdichtewelle und Ladungsdichtewellen-Lücke

Im Anschluss an die Charakterisierung erfolgt mit der planaren Spitze die Messung der Grenze zwischen LDW und LDW-Lücke. In Abb. 4.13 (a) ist die von der LDW (blau markiert) dominierte Topographie dargestellt. Die Ableitung der Topographie zeigt in Abb. 4.13 (b) eine zusätzliche, kleinere Modulation (rot markiert) entlang der LDW-Streifen. Zur Verdeutlichung wird in Abb. 4.13 (c) eine FFT-Analyse des in Abb. 4.13 (b) gezeigten Ausschnittes dargestellt. Die magnetische Modulation ist im äußeren Bereich durch zwei rote Pfeile gekennzeichnet, das von der LDW verursachte Signal befindet sich im Zentrum des Bildes. Die Auswertung des Signals im Linienprofil von Abb. 4.13 (d) ergibt eine für die LDW bereits erwartete, leicht erhöhte Periodizität von $\lambda_{\text{LDW}} \approx 5,42 \text{ nm}$. Zudem erhält man eine etwa 13fach kleinere, magnetische Periodizität von $a_{\text{SP}} \approx 0,41 \text{ nm}$. Der gemessene Wert für den Abstand der antiferromagnetischen Atomreihen in $[1\bar{1}0]$ -Richtung

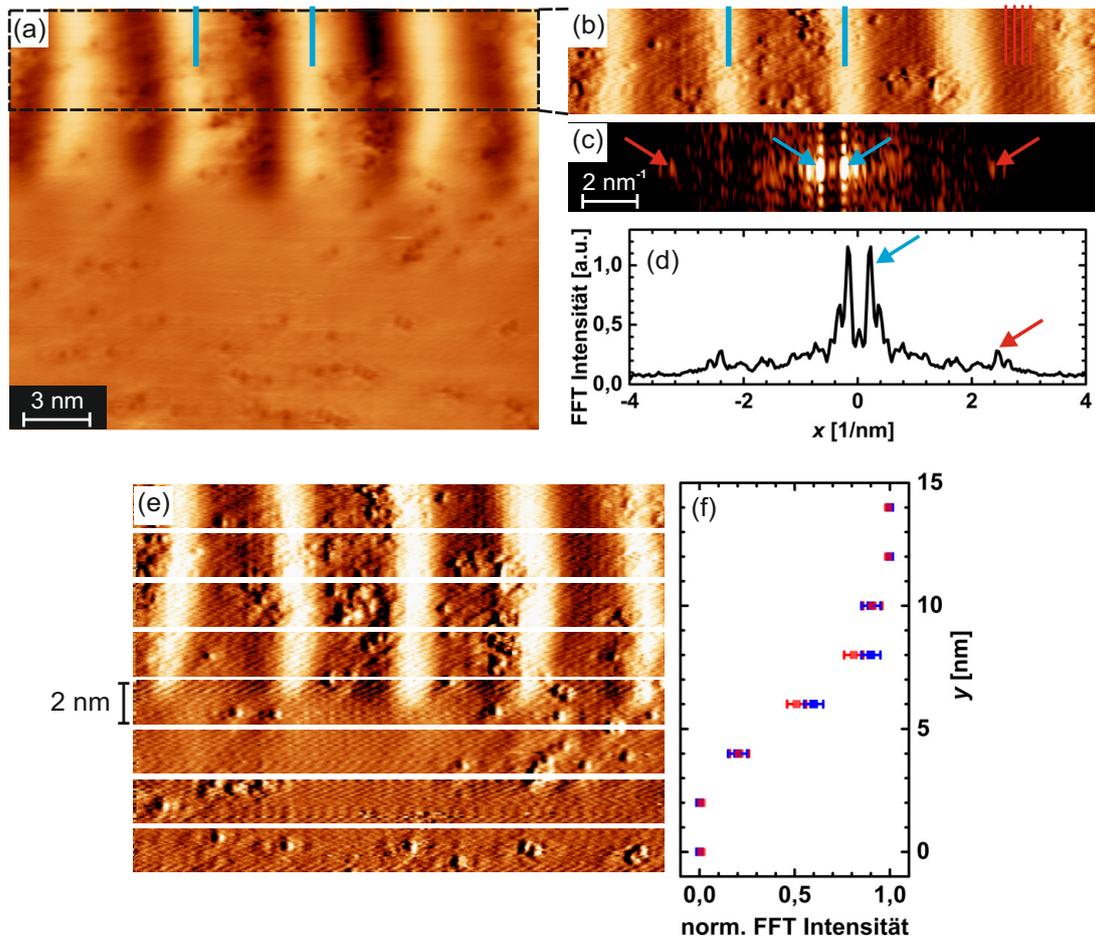


Abbildung 4.13 (a) Topographische RTM-Aufnahme des Grenzbereichs von LDW und LDW-Lücke mit einer planer sensitiven, eisenbedampften W-Spitze ($U = 10$ mV, $I = 0,6$ nA). (b) Ableitung des in (a) markierten Bildbereichs. Zusätzlich zur blau markierten LDW ist eine kleinere, rot markierte Modulation $a_{SP} \approx 0,41$ nm aufgrund der antiferromagnetischen Ordnung sichtbar. (c) FFT-Analyse von (b). (d) In y -Richtung gemitteltes Linienprofil von (c). (e) Die Ableitung der in (a) gezeigten Topographie unterteilt in acht Teilstücke mit je 2 nm Höhe. (f) Das Diagramm der normierten FFT-Intensitäten zeigt die Intensität der Ladungsdichtewelle und der magnetischer Modulation der Teilstücke aus (e).

stimmt gut mit der Gitterstruktur überein. Vergleicht man λ_{SP} mit dem theoretischen Wert $b_{Cr} \approx 4,06$ Å des zweifachen Atomreihenabstands aus Abb. 4.7 (c), so liegt der Fehler bei etwa 1%. Der magnetische Kontrast ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Santos *et al.* an den Minima der LDW-Intensität stark ausgeprägt und verringert sich an deren Maxima [16].

Weitaus interessanter ist jedoch das Fehlen des magnetischen Kontrastes bei der in Abb. 4.13 (a) dargestellten LDW-Lücke. Um dies deutlich hervorzuheben, wird der Grenzbereich in gleichmäßige Streifen mit einer Höhe von 2 nm unterteilt [Abb. 4.13 (e)]. Diese Streifen werden einzeln mittels einer FFT-Analyse ausgewertet und auf den Maximalwert der Intensität von LDW und magnetischer Modulation normiert. In Abb. 4.13 (f) werden die Werte der einzelnen Segmente dargestellt. Das magnetische Signal fällt an der Grenze zum nicht modulierten Bereich gleichzeitig mit dem Signal der LDW ab. Im nicht modulierten Bereich verschwinden beide Modulationen, es liegt demnach keine magnetische Orientierung planar zur Ebene vor. Ein simultaner Datensatz mit einer perpendikula-

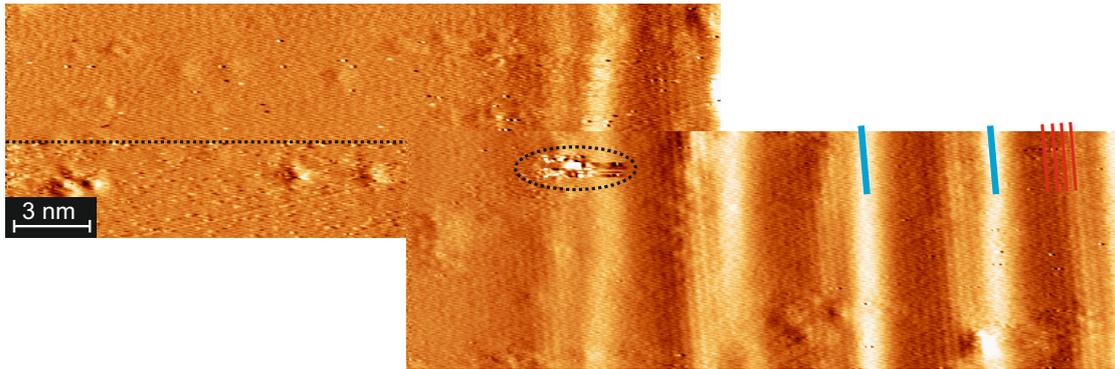


Abbildung 4.14 Ableitung der topographischen RTM-Daten an der Grenze zwischen LDW und LDW-Lücke mit einer perpendikular sensitiven Ni-Spitze ($U = 4 \text{ mV}$, $I = 1 \text{ nA}$). Die Aufnahme startet im linken Bild mit der Aufnahmerichtung nach oben. Magnetischer Kontrast tritt in der Bildmitte nach einem Spitzenwechsel (gestrichelte Linie) auf. Das rechte Bild wurde im Anschluss ebenfalls mit Aufnahmerichtung nach oben gemessen. Die Oberflächenverunreinigung im mittleren Bildbereich wurde bei beiden Aufnahmen in Deckung gebracht. Maximaler magnetischer Kontrast tritt an den Minima der LDW auf.

ren Ni-Spitze ist in differenzierter Form in Abb. 4.14 zu sehen. Dabei sind zwei Bilder aneinandergesetzt. Das linke Bild mit Aufnahmerichtung nach oben wurde zuerst gemessen, das rechte Bild mit gleicher Aufnahmerichtung entstand nach dem Verschieben des Messbereichs. Im unteren Drittel des ersten Bildes verändert sich die Spitze, wodurch der magnetische Kontrast sichtbar wird (gestrichelte Linie). Der in diesem Bereich deutlich erkennbare Oberflächendefekt dient als räumlicher Marker und ist deckungsgleich zur ersten Aufnahme positioniert. Das Maximum des magnetischen Kontrastes befindet sich an den Minima der LDW. Am linken Rand der Abbildung ist eine LDW-Lücke zu sehen. Der magnetische Kontrast sinkt in diesem Bereich auf null. Das magnetische Signal perpendikular zur Ebene verschwindet also ebenfalls an der LDW-Lücke.

Die magnetischen Momente für die untersuchten $[100]$ - bzw. $[010]$ -Orientierungen des LDW-Vektors stehen für die volumenterminierte Oberfläche im 45° -Winkel zur Oberflächennormalen [14]. Eine quantitative Auswertung ist aufgrund der geringen Intensität des magnetischen Signals nicht möglich, qualitativ stimmt die getroffene Aussage jedoch mit den beobachteten Resultaten überein (vgl. mit den Abbildungen 4.13 und 4.14). Für die untersuchten Inseln zeigen die Spitzen mit planarer und perpendikularer Orientierung gleiches magnetisches Signal. In beiden Fällen befindet sich der maximale Kontrast an den Minima der LDW. Dies kann durch die Phasenbeziehung zwischen SDW und LDW erklärt werden. Tsunoda *et al.* zeigten mit Neutronenbeugungs-Experimenten, dass die Knotenpunkte der SDW an den Stellen des geringsten Atomabstands des verzerrten Chrom-Gitters, also an den Maxima der LDW, auftreten [85, 86]. Magnetischer Kontrast kann somit verstärkt an den Minima der LDW beobachtet werden.

Das Fehlen eines magnetischen Signals an der LDW-Lücke kann einerseits bedeuten, dass Chrom dort nicht magnetisch ist, andererseits können Gitterverspannungen in der relativ dünnen Cr-Schicht zu Veränderungen der SDW führen, sodass diese an der Oberfläche magnetisch freie Knotenpunkte ausbilden.

Im ersten Fall kann das nicht magnetische Chrom als Gleichgewichtszustand betrachtet werden, sodass sich die LDW-Lücke bei sinkender Proben temperatur ausbreiten würde. Im

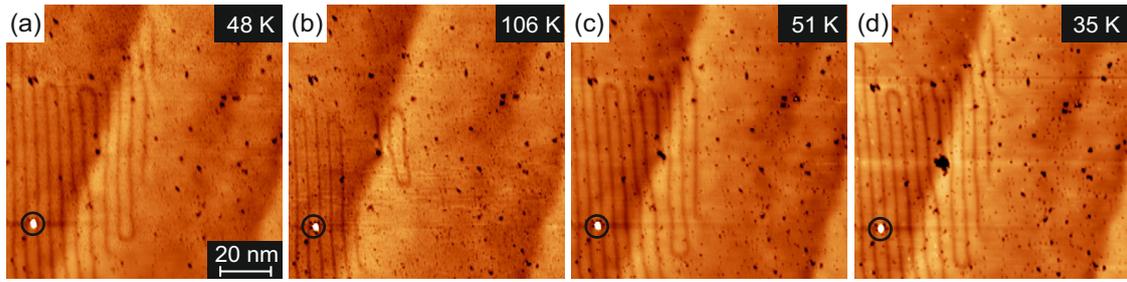


Abbildung 4.15 Topographische RTM-Aufnahmen desselben Oberflächenbereichs bei variablen Temperaturen. (a) Grenze zwischen LDW und LDW-Lücke bei $T = 48$ K. Eine deutliche Oberflächenverschmutzung ist zur besseren Orientierung markiert. (b) Vergrößerung der LDW-Lücke mit steigender Temperatur ($T = 106$ K). (c) Verkleinerung der LDW-Lücke mit sinkender Temperatur $T = 51$ K. (d) Keine signifikante Veränderung der LDW beim Kühlen der Probe auf $T = 35$ K.

zweiten Fall würden die magnetischen Knotenpunkte durch Spannungen im Material an der Oberfläche stabilisiert werden. Thermische Fluktuationen würden diese Rahmenbedingungen stören. Senkt man die Temperatur und verringert die thermischen Fluktuationen, würde man eine kleiner werdende LDW-Lücke erwarten. Um dies zu überprüfen wurden temperaturabhängige Messungen durchgeführt.

4.3.5 Temperaturabhängige Messungen

In Abb. 4.15 ist die temperaturabhängige Ausbreitung einer LDW-Lücke dargestellt. Die gekennzeichnete Oberflächenablagerung dient dabei als Referenzpunkt. Das Aufwärmen der Probe von $T = 48$ K in Abb. 4.15 (a) auf $T = 106$ K in Abb. 4.15 (b) führt zu einer deutlichen Vergrößerung der LDW-Lücke. Im weiteren Verlauf wird die Proben temperatur in Abb. 4.15 (c) wieder auf $T = 51$ K gesenkt, was in etwa der Ausgangstemperatur entspricht. Die LDW-Lücke verringert sich auf die ursprüngliche Größe. Ein Senken der Temperatur in Abb. 4.15 (d) auf $T = 35$ K führt zu keiner signifikanten Veränderung. Die Verkleinerung der LDW-Lücke bei sinkender Temperatur spricht gegen einen magnetisch freien Zustand von Chrom. Vielmehr stützen die gezeigten Messungen die These einer SDW, deren magnetische Knotenpunkte an der Oberfläche stabilisiert sind.

4.4 Modell zur Erklärung der Ladungsdichtewellen-Lücke

Die hier präsentierten RTM-Daten liefern umfassende Informationen zu den strukturellen, elektronischen und magnetischen Eigenschaften der Oberfläche. Die genauen Zustände im Volumenmaterial können damit jedoch nicht erfasst werden.

Basierend auf den vorgestellten Resultaten wird in Abb. 4.16 (a) eine mögliche Erklärung für die auftretende LDW-Lücke vorgestellt. Der Wellenvektor Q der SDW steht dabei senkrecht zur betrachteten (110)-Oberfläche. Die einzelnen Spins sind parallel zum Wellenvektor Q orientiert, wodurch eine longitudinale SDW entsteht. An der Oberfläche treten nicht magnetische SDW-Knoten auf.

Das in Abb. 4.16 (b) gezeigte Modell beinhaltet eine Umorientierung des Wellenvektors synchron zur Variation der Inseldicke. Die Drehung von Q erfolgt von der [100]-Richtung zur [010]-Richtung. Dabei wird die in Abb. 4.16 (a) dargestellte Situation von Q parallel

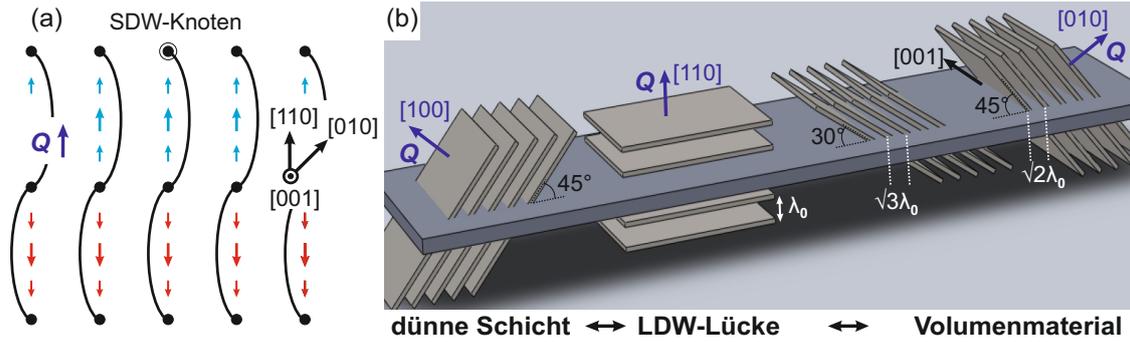


Abbildung 4.16 Modell der SDW in Chrom-Inseln. (a) Zeichnung der longitudinalen Spinstruktur mit Knotenpunkten an der Oberfläche der LDW-Lücke. Der lila markierte Wellenvektor Q steht senkrecht zur Oberfläche. (b) Modell zur Abhängigkeit der SDW von der Inseldicke d . Von rechts nach links erfolgt die Verringerung von d und die dadurch resultierende Umorientierung des Wellenvektors Q . Dabei vergrößert sich erst die Periodizität von ursprünglich $\lambda = 42 \text{ \AA}$ bei $Q_{[010]}$ bis zum Verschwinden der LDW an der Oberfläche bei $Q_{[110]}$. Mit einer weiteren Verringerung der Inseldicke dreht der Wellenvektor Q nun in Richtung $[100]$ und erreicht dort die ursprüngliche Periodizität $\lambda = 42 \text{ \AA}$.

zur $[110]$ -Richtung durchlaufen.

Im Volumenmaterial von Chrom liegt der Wellenvektor Q parallel zu den $\langle 100 \rangle$ -Achsen, was in Näherung auch für dicke Cr-Filme zutrifft [15, 16]. Der Wellenvektor steht im 45° -Winkel zur Oberflächennormalen, was in Abb. 4.16 (b) rechts gezeigt wird. Dies führt zu der bekannten LDW-Periodizität von $\lambda = \sqrt{2} \cdot \lambda_0 = \sqrt{2} \cdot 30 \text{ \AA} \approx 42 \text{ \AA}$. Verringert sich nun die Inseldicke, so dreht Q kontinuierlich in Richtung der Oberflächennormalen. Dabei verringert sich der Schnittwinkel zwischen Q und der Oberflächennormalen und somit vergrößert sich die Projektion der LDW in die (110) -Ebene. Bei einem 30° -Winkel beträgt die Periodizität der LDW $\lambda = \sqrt{2} \cdot \lambda_0 = \sqrt{3} \cdot 30 \text{ \AA} \approx 52 \text{ \AA}$. Dreht der Wellenvektor weiter, führt dies zu einer Destabilisierung der SDW und zur Ausbildung magnetischer Knotenpunkte auf der Oberfläche. Dabei verschwindet zudem die LDW. Verringert man die Inseldicke über diesen kritischen Wert hinaus, so dreht Q in die $[100]$ -Richtung und verdrängt dadurch die magnetischen Knotenpunkte wieder von der Oberfläche. Die LDW-Modulation taucht erneut auf und nähert sich dem ursprünglichen Wert von $\lambda = 42 \text{ \AA}$.

4.5 Diskussion

In diesem Teil der Arbeit konnte erstmals die Ladungsdichtewelle von Chrom an ultradünnen Schichten auf Wolfram(110) gezeigt. Für Inseln mit einer lokalen Dicke von $d < 3 \text{ nm}$ tritt eine Moiré-Überstruktur auf, vergleichbar mit den Ergebnissen von Cazacu *et al.* von Chrom auf Molybdän(110) [81]. Die Analyse der Daten zeigt ein graduelles Relaxieren der Cr-Filme, sodass ab $d \approx 2 \text{ nm}$ die Inseloberfläche ohne strukturelle Spannungen vorliegt. Auf Inseln mit $d > 2,6 \text{ nm}$ entsteht die LDW. In einem kleinen Bereich überlappt diese mit der Moiré-Überstruktur. Im Gegensatz zu Schichtdicken von $d \geq 30 \text{ nm}$ oder dem Volumenmaterial von Chrom, bei denen Bereiche mit Wellenvektor Q_1 parallel zur Oberfläche existieren [13, 16], finden sich für Cr-Filme mit $d \leq 8 \text{ nm}$ ausschließlich Bereiche mit den Wellenvektoren Q_2 und Q_3 im 45° -Winkel zur (110) -Oberfläche.

Die Periodizität der Modulation zeigt eine starke Abhängigkeit von der lokalen Cr-Dicke d und steigt in den gezeigten Messungen auf bis zu $\lambda_{\max} \approx 5,6$ nm an (vgl. Abb. 4.11). Dieser Wert liegt 25 % über dem erwarteten Literaturwert von $\lambda \approx 4,2$ nm [72]. Für Inselbereiche mit einer lokalen Dicke von $d \approx (3,7-5,3)$ nm verschwindet die LDW komplett. Einen ähnlichen Anstieg der Periodizität bei der parallel zur LDW verlaufenden SDW beobachteten Rotenberg *et al.*. Beginnend bei lokalen Cr-Dicken von 12 nm steigt die Periodizität der SDW stetig bis zu 3 nm Cr-Dicke an [14, 15]. Sie interpretierten dieses Verhalten als eine Umorientierung des SDW-Vektors äquiplanar zur (110)-Oberfläche. Die SP-RTM-Messungen zeigen jedoch keinerlei Anzeichen der erwarteten antiferromagnetischen $c(2 \times 2)$ -Struktur im Bereich der LDW-Lücke. Die von Santos *et al.* gezeigte Spin-Struktur im Bereich der LDW kann bestätigt werden [16]. Die Oberfläche der von uns beobachteten LDW-Lücke hingegen erweist sich als magnetisch neutral.

In Kapitel 4.4 wird ein Modell präsentiert, dass sowohl die LDW-Lücke mit magnetischen Knotenpunkten an der Oberfläche, als auch die Abhängigkeit der LDW-Periodizität von der Cr-Dicke, durch eine Umorientierung des Wellenvektors Q äquiplanar zur [110]-Richtung, erklärt.

5 Iridiumditellurid

Im vorangegangenen Teil wurde mit Cr auf W(110) ein klassisches Metallsystem mit gekoppelter Spin- und Ladungsdichte untersucht. In diesem Teil der Arbeit wird die strukturelle Dichtewelle (DW) im Übergangsmetall-Dichalkogenid IrTe_2 untersucht. Zunächst wird in Kapitel 5.1 auf die Probenbeschaffenheit und die Herstellung sauberer Spaltoberflächen für RTM-Messungen eingegangen, bevor in Kapitel 5.2 der Stand der aktuellen Forschung zusammengefasst wird. Im weiteren Verlauf werden in Kapitel 5.3 temperaturabhängige RTM-Messungen vorgestellt. Diese geben Aufschluss über die Struktur und die stattfindenden Phasenübergänge in IrTe_2 . Das damit erstellte Phasendiagramm zeigt zwei Übergänge erster Ordnung beim Abkühlen der Probe. Zum Ende dieses Teils wird in Kapitel 5.4 ein Dimer-Modell zur Erläuterung der Phasenübergänge vorgestellt, das den Grundzustand von IrTe_2 bei tiefen Temperaturen erklärt.

5.1 Kristallherstellung und Probenpräparation

Bereits 1933 berichteten Wöhler, Ewald und Krall erstmalig über die Herstellung von IrTe_2 aus Iridiumchlorid (IrCl_3) und Tellur [87]. Der aktuelle Stand der Technik ermöglicht die Gewinnung von IrTe_2 -Einkristallen nach dem Schmelzlösungsmittel-Verfahren [9]. Dafür werden die Elemente Iridium und Tellur mit hoher Reinheit (99,95 %) im stöchiometrischen Verhältnis 1 zu 2 gemischt und zu einem Granulat zerkleinert. Dieses wird unter Vakuum in einem Quarz-Zylinder eingeschlossen und bei $T \approx 1270 \text{ K}$ für 15 Stunden gesintert. Im Anschluss daran wird der Zylinder langsam abgekühlt und die Ir-Te-Mischung kristallisiert zu einem geordneten Einkristall. Der beschriebene Prozess kann zur Verbesserung der Kristallqualität mehrfach wiederholt werden. Die so entstandenen IrTe_2 -Kristalle haben eine Fläche von etwa 4 mm^2 und spalten bevorzugt in $\langle 001 \rangle$ -Richtung. Zur Gewinnung von hochwertigen IrTe_2 -Einkristallen bedarf es großer Expertise auf dem Gebiet der Kristallzucht, weshalb die Proben am dafür spezialisierten Institut für Physik der Pohang

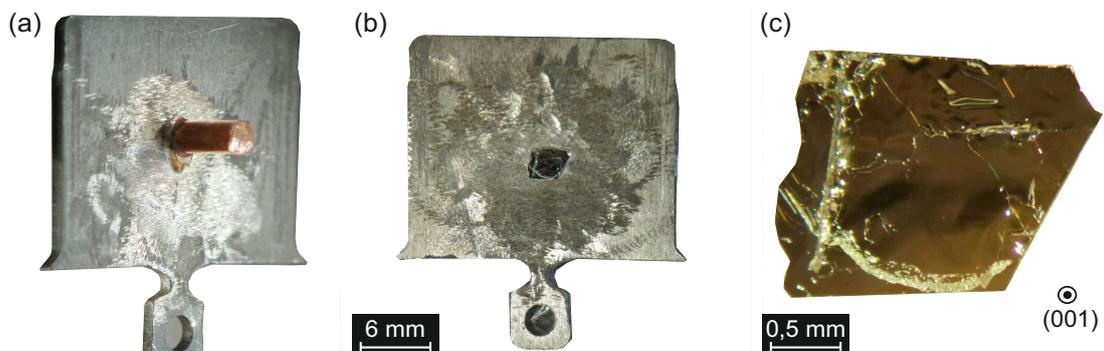


Abbildung 5.1 (a) Probenträger mit Spaltstempel aus Kupfer. (b) Probenträger mit aufgetragtem IrTe_2 -Kristall. (c) Bei Raumtemperatur gespaltene IrTe_2 -Oberfläche.

University of Science and Technology, Korea, hergestellt werden.

Die Befestigung der Kristalle auf einem gängigen Edelstahlprobenträger erfolgt mit leitfähigem Silber-Epoxidharz [88]. Auf die exponierte (001)-Oberfläche des Kristalls wird ebenfalls mit Epoxidharz ein Glasplättchen mit der Probenfläche entsprechenden Ausmaßen und einer Dicke von $d = 0,1$ mm aufgebracht. Zuletzt wird ein zylinderförmiger Spaltstempel aus Kupfer oder Edelstahl auf das Glasplättchen geklebt. Mit dieser gängigen Konstruktion für Spaltproben kann der IrTe₂-Kristall durch Druck auf den Metallstempel *in situ* gespalten und somit eine saubere (001)-Oberfläche im UHV erzeugt werden. In Abb. 5.1 (a) wird eine auf dem Halter befestigte Probe samt Spaltstempel gezeigt, in den Abbildungen 5.1 (b) und (c) ist die Oberfläche in unterschiedlichen Vergrößerungen nach dem Spaltvorgang zu sehen.

5.2 Stand der Forschung

In diesem Kapitel wird in chronologischer Form der aktuelle Stand der Forschung erörtert. Dabei werden in Abschnitt 5.2.1 zunächst strukturelle Untersuchungen mittels Röntgenbeugung bei Raumtemperatur betrachtet, bevor in Abschnitt 5.2.2 auf Veränderungen des Kristallgitters bei tiefen Temperaturen und die dadurch entstehende Dichtewelle eingegangen wird. Dabei ist die Unterdrückung der Dichtewelle durch Dotierung und das Auftreten eines supraleitenden Zustandes, der in Abschnitt 5.2.3 vorgestellt wird, von großem Interesse. Zum Abschluss werden in Abschnitt 5.2.4 verschiedene Erklärungsversuche für die Dichtewelle präsentiert und die Argumente für und gegen eine klassische Ladungsdichtewelle erörtert.

5.2.1 Trigonale Struktur bei Raumtemperatur

IrTe₂ gehört zur Gruppe der Übergangsmetall-Dichalkogenide in der Form MX₂. Strukturell lässt sich dabei zwischen geschichteten und ungeschichteten Dichalkogeniden unterscheiden. IrTe₂ gehört zur ersten Kategorie und besteht aus gestapelten, hexagonalen Ebenen in der Triplett-Anordnung Te-Ir-Te-Ir-Te. Die hexagonale Struktur der einzelnen Ebenen resultiert in einer trigonal-prismatischen oder trigonal-oktaedrischen Anordnung der Chalkogenide um das Übergangsmetall. Die Verteilung der Elektronen um die Nichtmetalle ist folglich stark verschoben, sodass die Bindung zur benachbarten Chalkogenid-Ebene schwach ausfällt und etliche MX₂-Verbindungen nur noch van-der-Waals-Charakter besitzen. Dies führt zu einer Vorzugsrichtung beim Spaltprozess, wodurch ausschließlich {001}-Oberflächen mit Chalkogen-Terminierung, also mit Te-Terminierung bei IrTe₂, entstehen [89].

1991 veröffentlichten Jovic *et al.* Ergebnisse von Röntgenbeugungsexperimenten an IrTe₂-Pulver. Die Auswertung erfolgte nach der Rietveld-Methode [90]. Dabei wird das Röntgenbeugungsdiagramm als mathematische Funktion, abhängig von strukturellen und instrumentellen Parametern, angesehen und mithilfe der Methode der kleinsten Parameter genähert [91]. Die bereits 1960 von Hockings und White erstmals veröffentlichten Gitterparameter werden dabei mit einer Genauigkeit im Promille-Bereich bestätigt [92].

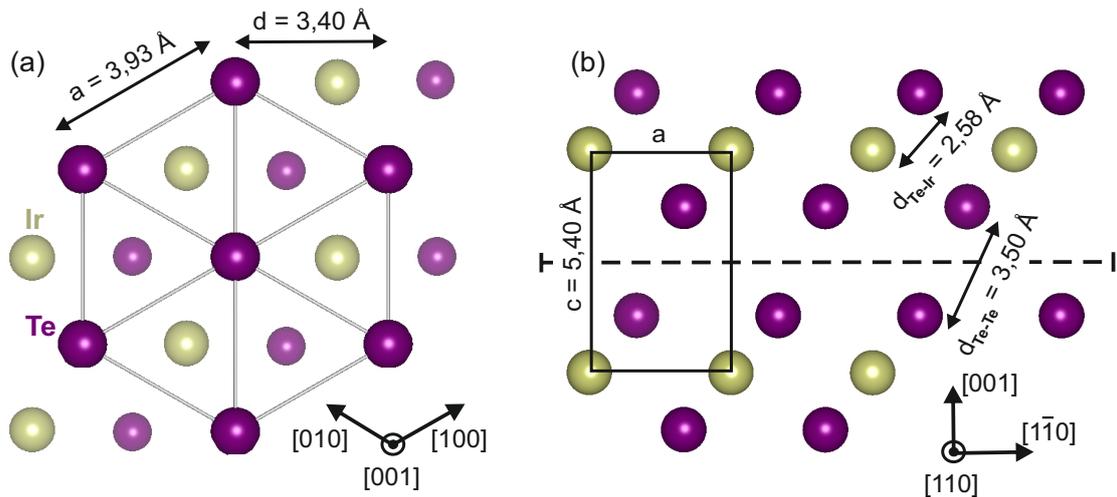


Abbildung 5.2 Trigonale Gitterstruktur von IrTe_2 bei Raumtemperatur (Werte aus Ref. [90]). (a) Draufsicht auf die Te-terminierte (001)-Oberfläche. Abgebildet ist das erste IrTe_2 -Ebenentrio. Die unteren Ebenen sind verkleinert und mit schwächerem Kontrast dargestellt. (b) Seitenansicht auf zwei IrTe_2 -Ebenentrios aus der $[110]$ -Richtung. Die Einheitszelle und die bevorzugte Spaltebene sind eingezeichnet.

In Abb. 5.2 ist die trigonale Kristallstruktur dargestellt. Die Gitterkonstanten bei Raumtemperatur betragen $a = 3,9284 \text{ \AA}$ und $c = 5,4040 \text{ \AA}$ [90].

Abbildung 5.2 (a) zeigt die hexagonale, Te-terminierte (001)-Oberfläche und farblich abgeschwächt die beiden darunterliegenden Atomebenen. Der Abstand der sichtbaren Atomreihen in $[1\bar{1}0]$ -, $[120]$ - und $[210]$ -Richtung beträgt $d \approx 3,40 \text{ \AA}$.

Die Seitenansicht von zwei MX_2 -Ebenentrios ist in Abb. 5.2 (b) dargestellt. Die gestrichelte Linie stellt eine mögliche Spaltebene dar. Der Abstand zwischen zwei Te-Atomen in benachbarten Ebenen beträgt $d_{\text{Te-Te}} \approx 3,50 \text{ \AA}$, zwischen einem Te- und einem Ir-Atom hingegen ist er mit $d_{\text{Te-Ir}} \approx 2,58 \text{ \AA}$ wesentlich geringer, was durch eine stärkere kovalente Bindung hervorgerufen wird.

Aufgrund der erhaltenen Bindungslängen schlagen Jovic *et al.* die Oxidationsstufen Ir^{3+} und $\text{Te}^{1,5-}$ vor und können damit das für geschichtete MX_2 -Kristalle ungewöhnlich kleine Verhältnis von $\frac{c}{a} \approx 1,38$ durch kovalente Te-Te-Bindungen zwischen den einzelnen Ebenen erklären.

5.2.2 Triklone Struktur unterhalb des ersten Phasenüberganges

Phasenübergang und erste strukturelle Einordnung des Kristallgitters bei tiefen Temperaturen

Matsumoto *et al.* kombinierten 1999 erstmals Röntgenbeugungs- und Transportmessungen im Temperaturbereich von $T_{\text{exp}} = (10-300) \text{ K}$ [93]. Dabei tritt ein ungewöhnliches Verhalten der elektronischen und magnetischen Eigenschaften auf. Kühlt man den IrTe_2 -Kristall von ursprünglich $T = 300 \text{ K}$ ab, so verringert sich der Widerstand, typisch für den metallischen Charakter der Probe, kontinuierlich. Bei $T \approx 230 \text{ K}$ steigt der Widerstand sprunghaft um den Faktor 2 an. Beim weiteren Abkühlen auf $T = 10 \text{ K}$ zeigt die Widerstandskurve erneut metallischen Charakter. Die Umkehr des Temperaturver-

laufs ergibt eine sprunghafte Verringerung des Widerstands bei $T \approx 270$ K, wodurch eine ausgeprägte Hysterese entsteht. Messungen der magnetischen Suszeptibilität zeigen ebenfalls einen Sprung mit Hysterese bei ähnlichen Grenztemperaturen. Die hier beobachteten Anomalien im elektrischen Widerstand und in der magnetischen Suszeptibilität gehen mit einer Verzerrung der $P\bar{3}m1$ -Gitterstruktur einher. Röntgenbeugungsmessungen bei $T = 80$ K zeigen eine Verringerung der Symmetrie. Der IrTe_2 -Kristall weist nun die monokline $C2/m$ -Raumgruppe auf.

Mithilfe der Rietveld-Methode konnten folgende Gitterparameter bestimmt werden:

$$a_{80\text{K}} = 6,884 \text{ \AA}, b_{80\text{K}} = 3,812 \text{ \AA}, c_{80\text{K}} = 5,503 \text{ \AA} \text{ und } \beta = 93,3^\circ.$$

Damit wurde erstmals der Phasenübergang bei $T_C \approx 270$ K mit einer damit einhergehenden Veränderung der Gitterparameter gezeigt [94]. Der Wert von T_C variiert im Folgenden aufgrund der unterschiedlichen Quellen. Bei den eigenen Messungen wird eine Temperatur von $T_C \approx 275$ K ermittelt.

Drei Jahre darauf veröffentlichten Mizuno *et al.* Ergebnisse durch Kernspinresonanz (NMR)-Spektroskopie [95]. Diese zeigen bei Raumtemperatur eine scharfe Linie, die sich bei tiefen Temperaturen, also unterhalb von $T \approx 260$ K, zu höheren Magnetfeldern verschiebt und in drei verbreiterte Linien aufspaltet. Die Aufspaltung in drei Linien kann durch unterschiedliche lokale Regionen, beispielsweise Domänen mit unterschiedlicher Ausrichtung, erklärt werden. Die Verschiebung der Linie zu höheren Magnetfeldern bedeutet eine Verringerung des Spinanteils der Knight-Verschiebung und führt zu einer Reduzierung der vorhandenen Fermi-Zustände $N(E_F)$. Dadurch wird der plötzliche Anstieg des elektrischen Widerstands in Matsumotos Transportmessung bestätigt.

2012 veröffentlichten Yang *et al.* Ergebnisse an mit Paladium dotierten IrTe_2 -Proben [9]. An diesen Proben trat Supraleitung auf, was großes Forschungsinteresse weckte und eine Vielzahl von weiteren Arbeiten motivierte [96–101].

Zunächst werden jedoch drei Veröffentlichungen aufgegriffen, die erneut Röntgenbeugungsexperimente, insbesondere bei tiefen Temperaturen, behandeln.

Bestimmung des Kristallgitters durch aktuelle Röntgenbeugungsexperimente

Cao *et al.* schlugen 2013 aufgrund von Neutronen- und Röntgenbeugung am Einkristall und Röntgenbeugung an pulverförmigen IrTe_2 die triklinische Raumgruppe $P1$ als Kristallstruktur unterhalb von T_C [102] vor. Diese besteht aus drei verschiedenen langen Gittervektoren und drei unterschiedlichen, von 90 Grad abweichenden, Winkeln.

Die veröffentlichten Gitterparameter bei $T = 50$ K betragen $a_{50\text{K}} = 19,063 \text{ \AA}$, $b_{50\text{K}} = 3,812 \text{ \AA}$, $c_{50\text{K}} = 5,503 \text{ \AA}$, $\alpha = 88,74^\circ$, $\beta = 90,49^\circ$ und $\gamma = 118,99^\circ$.

Aufgrund mehrfacher Zwillingsbildung konnten die Messungen am Einkristall nur dazu verwendet werden, die Ergebnisse an pulverförmigen IrTe_2 zu indizieren. Die Röntgenstrukturanalyse der Gitterparameter zeigt erstmals ein Übergitter mit dem Wellenvektor $q = (\frac{1}{5}, 0, \frac{1}{5})$ im reziproken Raum. Einige Monate darauf veröffentlichten zwei weitere Gruppen Röntgenbeugungsexperimente am Einkristall. Beide Arbeiten erschienen im Februar 2014.

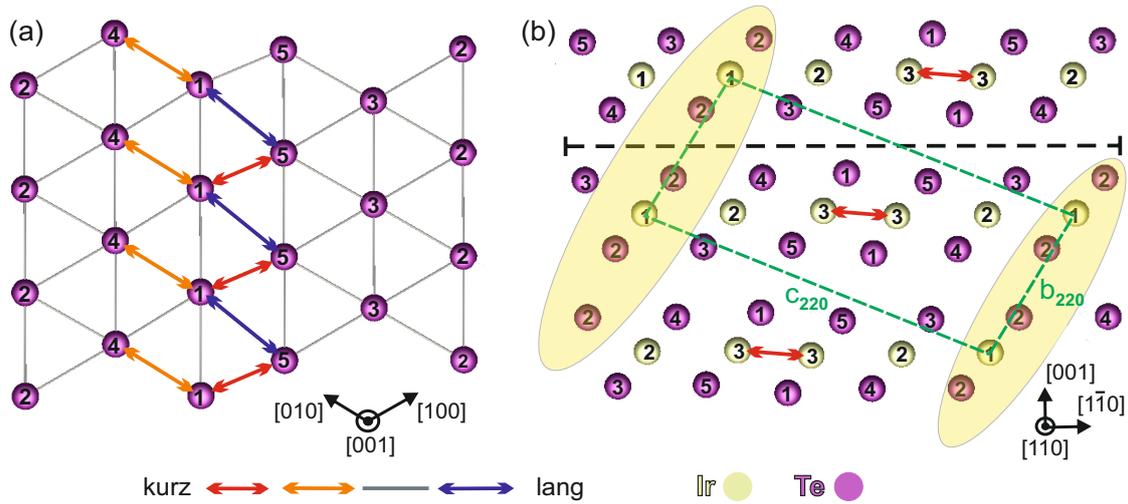


Abbildung 5.3 Triklone Gitterstruktur von IrTe_2 unterhalb von $T_C = 275 \text{ K}$ (Werte aus Ref. [103]). (a) Draufsicht auf die Te-terminierte (001)-Ebene. Das hexagonale Gitter ist teilweise stark deformiert. Speziell die Bindungslängen zwischen Te_4 - Te_1 und Te_1 - Te_5 sind im Vergleich zur trigonalen Struktur bei Raumtemperatur [vgl. mit Abb. 5.2 (a)] um bis zu 17% deformiert. (b) Seitenansicht auf drei IrTe_2 -Ebenentrios aus der [110]-Richtung. Die ins Zweidimensionale projizierte Einheitszelle mit den Gittervektoren b_{220} und c_{220} verläuft etwa im 31° -Winkel zur (001)-Oberfläche. Die bevorzugte Spaltebene verläuft zwischen zwei Te-Ebenen. Die Bindungslängen zwischen Ir_3 - Ir_3 sind etwa 23% verkürzt, die entstandenen Ir-Dimere bilden einen treppenförmigen Verlauf zur Spaltoberfläche. Parallel zu den Ir-Dimer-Ebenen verlaufen jeweils gelb markierte Ebenen mit hoher Zustandsdichte [vgl. mit Abb. 5.5 (b)].

Pascut *et al.* kombinierten ihre experimentellen Ergebnisse bei $T = 220 \text{ K}$ mit DFT-Rechnungen [103]. Die von ihnen bestimmte Gitterstruktur weicht von der zuvor vorgestellten ab, was wohl darauf zurückzuführen ist, dass an Eiskristallen genauere Messungen möglich sind. So erhalten sie die triklone Raumgruppe $P\bar{1}$ mit folgenden Gitterparametern: $a_{220\text{K}} = 3,9548 \text{ \AA}$, $b_{220\text{K}} = 6,6542 \text{ \AA}$, $c_{220\text{K}} = 14,4345 \text{ \AA}$, $\alpha = 98,129^\circ$, $\beta = 92,571^\circ$ und $\gamma = 107,119^\circ$.

Abbildung 5.3 (a) zeigt die Tellur-terminierte (001)-Oberfläche und Abb. 5.3 (b) die Seitenansicht des triklinen Gitters aus [110]-Richtung. Die gestrichelte Linie markiert die bevorzugte Spaltebene, das grüne Rechteck zeigt die ins Zweidimensionale projizierte Einheitszelle. Die auffälligsten Veränderungen des Atomgitters vollführen dabei jeweils die Ir_3 -Atome [rote Pfeile in Abb. 5.3 (b)]. Diese bilden in der Ir-Lage Dimere mit erheblich verkürzten Abständen [(20 - 23)%] gegenüber der trigonalen Struktur bei Raumtemperatur. Dadurch entsteht in Richtung der Oberflächennormalen eine treppenförmige Struktur mit den Dimeren aus benachbarten Ir-Lagen.

Betrachtet man die von den Dimeren eingeschlossenen Te-Ebenen, so erhält man für die Te-Te-Bindungen direkt über- und unterhalb der Ir-Dimere um (10 - 17)% verkleinerte oder vergrößerte Bindungsabstände (vgl. Abb. 5.3 (a), Te Atome 4, 1 und 5 mit farbigen Pfeilen markiert). Alle weiteren Te-Te- und Ir-Ir-Bindungen in der Ebene und die Ir-Te- und Te-Te-Bindungen zwischen den Ebenen sind verglichen mit der bei Raumtemperatur vorhandenen $P\bar{3}m1$ -Struktur nur leicht verändert.

Um den auftretenden Phasenübergang und die damit einhergehende strukturelle Veränderung besser zu verstehen, wurden Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Berechnungen mithilfe

des WIEN2k-Paketes durchgeführt [104]. Diese zeigen sowohl den kovalenten Charakter der Ir-Dimere, als auch die geordnete Ladungsdisproportionierung. Die strukturelle Veränderung wird auf den Energiegewinn durch die Te- und vor allem Ir-Dimerisierung zurückgeführt. Die elektronische Struktur ist erstaunlicherweise nahezu zweidimensional. Der treppenförmige Verlauf der Dimere erzeugt dazwischen Ebenen mit reduzierter Zustandsdichte am Fermi-Niveau. Diese verlaufen diagonal zur Oberfläche durch den Kristall (vgl. die in Abb. 5.3 (b) gelb markierten Bereiche).

Toriyama *et al.* veröffentlichten nahezu zeitgleich Ergebnisse der IrTe₂-Struktur bei $T = 20$ K [105]. Dabei bestätigten sie in guter Übereinstimmung mit den Daten von Pascut die Raumgruppe $P\bar{1}$ bei tiefen Temperaturen. Zur Berechnung der elektronischen Struktur wurde ebenfalls das Wien2k-Paket verwendet [104]. Die dadurch erhaltenen Fermi-Flächen zeigen deutlich, dass sich die leitfähigen Ebenen verändern. Diese verlaufen in der trigonalen Struktur senkrecht zur Oberflächennormalen und in der triklinen Struktur senkrecht zum Gittervektor $b_{220\text{K}}$ (vgl. die in Abb. 5.3 (b) gelb markierten Bereiche). Die Ergebnisse der Arbeiten von Toriyama und Pascut an IrTe₂-Einkristallen festigen somit die Zuverlässigkeit der getroffenen Aussagen.

5.2.3 Supraleitung und Ladungsdichtewelle - konkurrierende Phänomene

Mit der gewonnenen Kenntnis über die Gitterstruktur von IrTe₂ bei Raumtemperatur und bei tiefen Temperaturen sollen im Folgenden nun die elektronische Modulation und die Supraleitung bei sehr tiefen Temperaturen vorgestellt werden.

Die von Yang *et al.* 2012 veröffentlichten Daten bestätigen die von Matsumoto gezeigten Anomalien des elektrischen Widerstands und der magnetischen Suszeptibilität [9]. Weitere

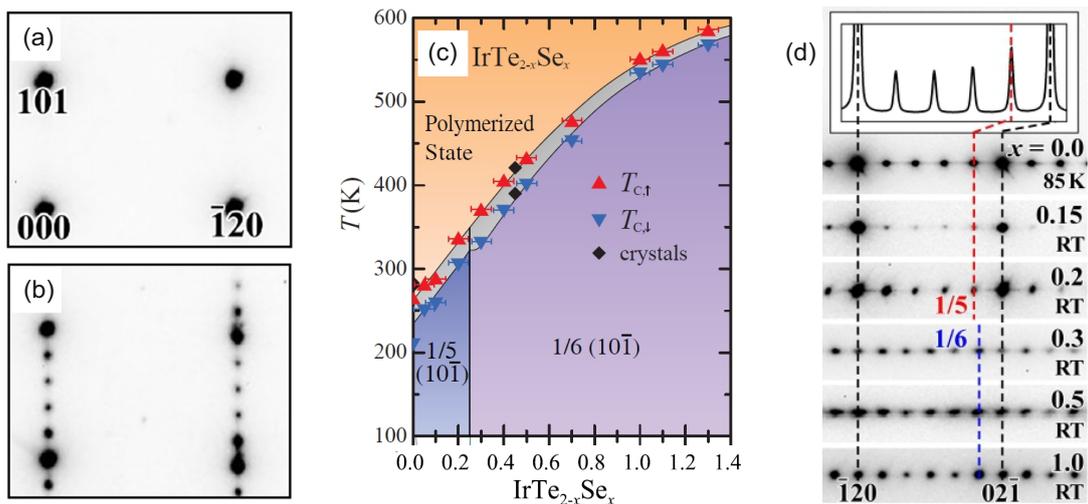


Abbildung 5.4 Bilder entnommen aus Ref. [9] und Ref. [99]. (a) Elektronenbeugungsmuster von IrTe₂ bei $T = 284$ K. (b) Elektronenbeugungsmuster von IrTe₂ bei $T = 84$ K. Das reziproke Muster zeigt zusätzlich zu den großen Punkten des ursprünglichen Gitters kleinere Punkte, die zu einer $q = (\frac{1}{5}, 0, \frac{1}{5})$ -Modulation gehören. (c) Experimentell bestimmtes Phasendiagramm von IrTe_{2-x}Se_x in Abhängigkeit von der Temperatur und der Dotierung. Die blauen Messwerte formen die Kühlkurve, die roten Messwerte die Aufwärmkurve. (d) Signal der Elektronenbeugung im reziproken Raum in Abhängigkeit von der Dotierung x .

Proben mit Palladium-Einlagerungen zwischen den schwach gebundenen Te-Ebenen der Form Pd_xIrTe_2 zeigen eine deutliche Verschiebung des Phasenübergangs von $T_C = 280\text{ K}$ bei $x = 0$ auf $T_C = 190\text{ K}$ bei $x = 0,02$ zu einer schwachen Andeutung des Übergangs bei $T_C = 150\text{ K}$ für $x = 0,03$. Bei einer Einlagerung von $x = 0,04$ scheint der Übergang komplett unterdrückt zu sein.

Für Dotierungen der Form $\text{Pd}_y\text{Ir}_{1-y}\text{Te}_2$ verläuft die Unterdrückung des Phasenübergangs etwas langsamer, sodass der Übergang mit $y = 0,03$ etwa bei $T_C = 180\text{ K}$ stattfindet und für $y = 0,05$ nicht mehr vorhanden ist.

Zusätzlich zur Unterdrückung des Phasenübergangs tritt unterhalb einer Temperatur von $T \approx 3\text{ K}$ Supraleitung auf, wohingegen Messungen an reinem IrTe_2 bereits 1965 keine Supraleitung oberhalb von $T = 0,32\text{ K}$ zeigten [106]. Die Widerstandsmessung zeigt dabei einen scharfen Übergang und der Meissner-Effekt tritt vollständig auf. Höhere Einlagerungen bzw. Dotierungen senken erst die kritische Temperatur, bevor bei $x = 0,1$ und $y = 0,1$ die Supraleitung unterdrückt wird.

Mit einem Transmissionselektronenmikroskops (TEM) wurde die Struktur ober- und unterhalb des Phasenübergangs T_C untersucht. Die aus Ref. [106] entnommene Abb. 5.4 (a) zeigt bei $T = 284\text{ K}$ die erwartete reziproke Gitterstruktur der trigonalen $\text{P}\bar{3}\text{m1}$ -Struktur aus Ref. [9]. In Abb. 5.4 (b) tauchen bei $T = 84\text{ K}$ zusätzliche Punkte zwischen dem reziproken Gitter auf, die zum ersten Mal die bereits in Abschnitt 5.2.2 besprochene Überstruktur [102, 103, 105] mit dem Wellenvektor $q = (\frac{1}{5}, 0, \frac{1}{5})$ zeigen. Diese Überstruktur wurde im Folgenden auch mit RTM-Messungen bestätigt [17, 18, 107].

2013 veröffentlichte dieselbe Gruppe Transport- und Elektronenbeugungsmessungen an Selen-dotierten $\text{IrTe}_{2-x}\text{Se}_x$ -Proben [99]. Das stark elektronegative Selen destabilisiert die kovalenten, anionischen Bindungen und führt dadurch zu einem Anstieg der Übergangstemperatur (vgl. mit Abb. 5.4 (c) aus Ref. [99]). Für Dotierungen $x \leq 0,2$ zeigen die in Abb. 5.4 (d) dargestellten Röntgenbeugungsmessungen bereits bei RT die bekannte $q = (\frac{1}{5}, 0, \frac{1}{5})$ -Modulation. Erhöht man die Dotierung auf $x \geq 0,3$, findet ein abrupter Wechsel der Überstruktur statt. Die Beugungsmessungen zeigen nun eine $q = (\frac{1}{6}, 0, \frac{1}{6})$ -Modulation, welche in den folgenden Messungen bei undotiertem IrTe_2 ebenfalls beobachtet wurde (vgl. mit Kapitel 5.3.2).

Yang diskutierte in seiner Veröffentlichung das Auftreten des Phasenübergangs und schlug vor, den Zustand unterhalb von T_C als Ladungsdichtewelle einzustufen.

5.2.4 Erklärungsansätze für die Ladungsdichtemodulation

Bei den meisten Übergangsmetall-Dichalkogeniden treten Phasenübergänge gekoppelt mit der Ausbildung einer LDW auf [108]. Zahlreiche experimentelle Ergebnisse sprechen bei IrTe_2 jedoch gegen dieses Szenario. In diesem Abschnitt werden in knapper Form Argumente gegen eine Ladungsdichtewelle vorgestellt.

Bereits 2002 zeigten Mizuno *et al.* doppellogarithmisch gegen die Temperatur T aufgetragene Messungen der Kernspin-Gitter-Relaxationsrate ($\frac{1}{T_1}$ in $[\frac{1}{\text{s}}]$) [95]. Die dabei offensichtliche Proportionalität im Bereich unterhalb und oberhalb von $T_C \approx 260\text{ K}$ ist für metallische Zustände charakteristisch. Die Verringerung von $\frac{1}{T_1}$ um den Faktor 3 bei $T \approx 260\text{ K}$ bedeutet eine Reduzierung der verfügbaren Fermi-Zustände $N(E_F)$ um 40%.

Mizuno schloss aufgrund der Messungen eine Ladungsdichtewelle als Ursache der Anomalien bei T_C aus, da sich bei metallischen Systemen am Phasenübergang eine Lücke am Fermi-Niveau bildet, was im NMR-Spektrum sichtbar sein muss [109, 110].

Das Fehlen der Energielücke wurde später auch durch Messungen der optischen Leitfähigkeit [96], mit winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie [100] und mit Berechnungen der Zustandsdichte [102] bestätigt.

Durch eine Erhöhung des Umgebungsdruckes konnten Kiswandhi *et al.* 2013 die Verschiebung von T_C zu höheren Temperaturen zeigen [98]. In Materialsystemen mit einer LDW verhindert erhöhter Druck in der Regel den Phasenübergang [99].

Aufgrund dieser experimentellen Resultate versuchten etliche Forschergruppen den Phasenübergang mit alternativen Modellen zu beschreiben. Fang *et al.* interpretierten den Übergang im Rahmen der Kristallfeldtheorie [96]. Oh *et al.* stellten die Depolymerisierung der Te-Te-Bindungen zwischen den Ebenen in den Mittelpunkt ihrer Überlegungen [99]. Kamitani *et al.* argumentierten mit einer verstärkten Hybridisierung der Orbitale zwischen den IrTe_2 -Schichten [97] und Joseph *et al.* vermuteten einen Ordnung-Unordnung-Phasenübergang durch die Ausbildung von Ir-Ir-Dimeren mit erheblich verkürzter Bindungslänge unterhalb von T_C [111].

Wie bereits in Abschnitt 5.2.2 besprochen, zeigen auch die Ergebnisse von Pascut *et al.* und Toriyama *et al.* den Einfluss der entstehenden Ir- und Te-Dimere auf die Dichtewelle. Dieses Modell wird durch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bestätigt und in Kapitel 5.4 ausführlicher behandelt.

5.3 Experimentelle Beobachtungen

5.3.1 Erster Phasenübergang bei 275 K

Im folgenden Abschnitt werden RTM-Messungen bei variabler Proben temperatur vorgestellt. Im oberen Teil von Abb. 5.5 (a) ist das Modell der Te-terminierten, bei Raumtemperatur hexagonalen $\text{P}\bar{3}\text{m}1$ -Oberfläche mit $a_0 = 3,93 \text{ \AA}$ und $d \approx 3,4 \text{ \AA}$, dargestellt. Eine eindimensionale FFT-Analyse der zugehörigen RTM-Aufnahme liefert die im unteren Bildabschnitt dargestellten, reziproken Gitterpunkte bei $(\bar{1}, 0)$, $(0, 0)$ und $(1, 0)$. Der experimentell bestimmte Atomreihenabstand beträgt $d_{\text{exp}} = (3,4 \pm 0,1) \text{ \AA}$ und stimmt somit gut mit dem erwarteten Wert überein.

Kühlt man nun die IrTe_2 -Probe auf Temperaturen unterhalb des Phasenüberganges von $T_C \approx 275 \text{ K}$, so entsteht die im oberen Teil von Abb. 5.5 (b) nach Pascut *et al.* modellhaft dargestellte Modulation mit dem Wellenvektor $q = \frac{1}{5}(1, \bar{1}, 0)$ [103].

Die Angabe des Wellenvektors erfolgt aufgrund der ersten Veröffentlichung meist in reziproker Schreibweise [9]. Im Folgenden werden jedoch ausschließlich RTM-Messungen im Realraum behandelt, sodass die Verwendung einer alternativen Schreibweise sinnvoll ist. Die $\frac{1}{5}(1, \bar{1}, 0)$ -Modulation zeigt sich im Realraum als periodisches (5×1) -Streifenmuster mit dem Abstand $\lambda_0 = 5d$. Aufgrund der Verzerrung des Kristallgitters unterhalb von T_C muss im Einklang mit den Ergebnissen der besprochenen Röntgenbeugungsmessungen ein gemittelter Wert von $d \approx 3,3 \text{ \AA}$ verwendet werden [103, 105].

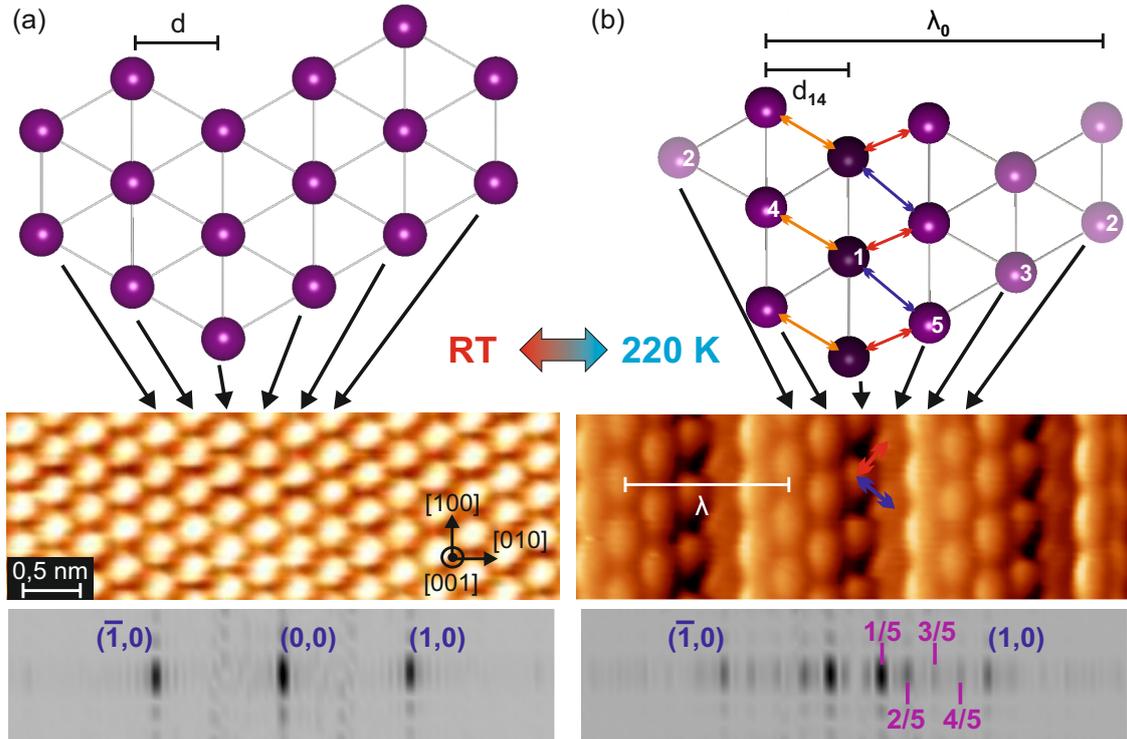


Abbildung 5.5 Atomar aufgelöste RTM-Aufnahmen der Te-terminierten $\text{IrTe}_2(001)$ -Oberfläche mit dem Atomreihenabstand d in $[010]$ -Richtung. **(a)** Hexagonale Gitterstruktur bei Raumtemperatur [vgl. mit Abb. 5.2 (a)] ($U = -5$ mV, $I = 10$ nA). Die eindimensionale FFT-Analyse der RTM-Aufnahme zeigt die $(0,0)$ - und $(1,0)$ - und $(\bar{1},0)$ -Punkte. **(b)** Verzerrte Gitterstruktur unterhalb von $T_C = 275$ K. Besonders auffällig ist die im Modell durch den Farbkontrast verdeutlichte Variation der Zustandsdichte, der verringerte Abstand d_{14} zwischen den Atomreihen 1 und 4 (braune Pfeile) und die Verzerrung zwischen den Atomreihen 1 und 5 (rote und blaue Pfeile) [vgl. mit den Abbildungen 5.3 (a) und (b)]. Die eindimensionale FFT-Analyse der RTM-Aufnahme zeigt die $q = \frac{1}{5}(1, \bar{1}, 0)$ -Überstruktur mit der Periodizität λ und höhere Harmonische bei $\frac{2}{5}$, $\frac{3}{5}$ und $\frac{4}{5}$.

Die Auswertung der im unteren Teil von Abb. 5.5 (b) dargestellten eindimensionalen FFT-Analyse der RTM-Aufnahme ergibt eine Periodizität $\lambda = (1,7 \pm 0,1)$ nm für die (5×1) -Überstruktur. Verglichen mit dem erwarteten $\lambda_0 \approx 1,65$ nm stimmen die Werte im Rahmen der Messgenauigkeit sehr gut überein.

Das Auftreten von höheren harmonischen Überstruktur-Punkten ($\frac{2}{5}$, $\frac{3}{5}$ und $\frac{4}{5}$) deckt sich mit den Ergebnissen der Beugungsexperimente [102, 103]. Ein nicht perfekt sinusförmigen Verlauf der Modulation spricht gegen eine klassische LDW [99]. Die hier betrachteten RTM-Daten beinhalten jedoch Anteile der Topographie und der Zustandsdichte, sodass der Ursprung der höheren Harmonischen nicht eindeutig bestimmt werden kann.

Die in Abb. 5.5 (b) eingezeichneten Pfeile markieren analog zu Abb. 5.3 die größten Veränderungen zwischen den Te-Atomen. Daraus resultiert der mit $d_{1,4} = (3,1 \pm 0,1)$ Å verringerte Abstand zwischen den Atomreihen 1 und 4 und die Verschiebung entlang der $[100]$ -Richtung der Atomreihe Nummer 5 (rote und blaue Pfeile).

Die in Abb. 5.3 (b) gelb eingezeichneten Schichten geringerer Zustandsdichte werden im Modell von Abb. 5.5 (b) durch Farbkontraste dargestellt. Die helle Farbe markiert Bereiche hoher Zustandsdichte, die dunkle Farbe Bereiche niedriger Zustandsdichte. Die gezeigte RTM-Messung stimmt im Hinblick auf diese Struktureigenschaften gut mit den zuvor veröffentlichten Daten überein [103, 105].

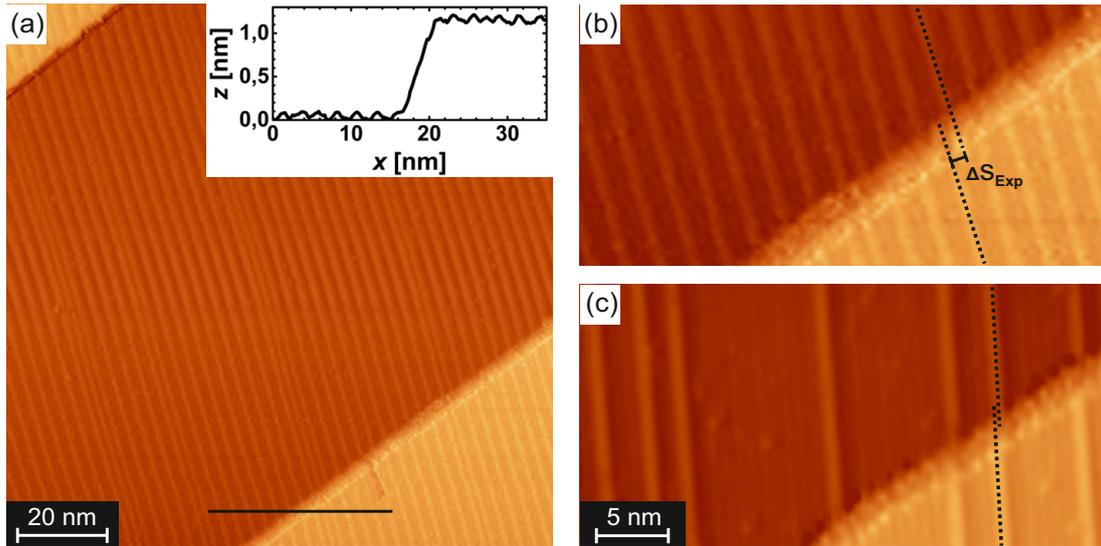


Abbildung 5.6 Topographische RTM-Aufnahmen verschiedener Stufenkanten auf der IrTe₂-Oberfläche. (a) Die Modulation verläuft ungehindert über die im *Inset* gezeigte Doppelstufe mit einer Höhe von $\Delta z \approx 1,1$ nm ($U = 500$ mV, $I = 50$ pA). (b) Im vergrößerten Ausschnitt der Stufenkante ist ein leichter Versatz von Δs_{Exp} sichtbar. Dieser entsteht aufgrund des Winkels $\alpha \approx 31^\circ$ zwischen der Oberflächennormalen und den Zustandsdichteebenen [vgl. mit Abb. 5.3 (b)]. (c) Versatz an einer monoatomaren Stufenkante ($U = 300$ mV, $I = 300$ pA).

Abbildung 5.6 (a) zeigt das Verhalten der Modulation an einer Stufenkante. Im *Inset* ist die eingezeichnete Schnittlinie mit der Stufenhöhe von $\Delta z \approx 1,1$ nm einer Doppelstufe zu sehen. Die Streifen laufen ungestört über den Höhenunterschied in z -Richtung. Da die Bereiche gleicher Zustandsdichte im Festkörper schräg zur Oberfläche verlaufen [vgl. mit Abb. 5.3 (b)], ist in Abb. 5.6 (b) lediglich ein geringer Versatz in der x - y -Ebene zu sehen. Der Winkel zwischen der Oberflächennormalen in $[100]$ -Richtung und den schräg dazu verlaufenden Zustandsdichteebenen beträgt $\alpha \approx 31^\circ$ [103]. Durch eine einfache trigonometrische Betrachtung erhält man für den Versatz der Streifen:

$$\Delta s = \tan(\alpha) \cdot \Delta z \quad (5.1)$$

Der erwartete Versatz für eine Doppelstufe beträgt somit $\Delta s \approx 0,66$ nm, was im Rahmen der Messgenauigkeit mit dem in Abb. 5.6 (b) ermittelten Wert von $\Delta s_{\text{Exp}} = (0,8 \pm 0,2)$ nm übereinstimmt. In Abb. 5.6 (c) ist zum Vergleich der Versatz bei einer monoatomaren Stufe dargestellt. Mit $\Delta s_{\text{Exp}} = (0,3 \pm 0,1)$ nm fällt er erwartungsgemäß etwa halb so groß aus wie bei der Doppelstufe.

5.3.2 Zweiter Phasenübergang bei 180 K

Geht man zu tieferen Temperaturen, so bleibt die Modulation zunächst konstant, bevor bei $T_S \approx 180$ K eine weitere Strukturänderung der Oberfläche erfolgt. Die zuvor komplett mit (5×1) -Streifen bedeckte Oberfläche besteht nun aus einer Mischung von verschiedenen Modulationen.

In Abb. 5.7 (a) ist ein Bereich mit (8×1) -, (11×1) - und (17×1) -Modulationen dargestellt. Die neu entstandenen Strukturen sind, wie in Abb. 5.7 (b) gezeigt ist, immer aus einem

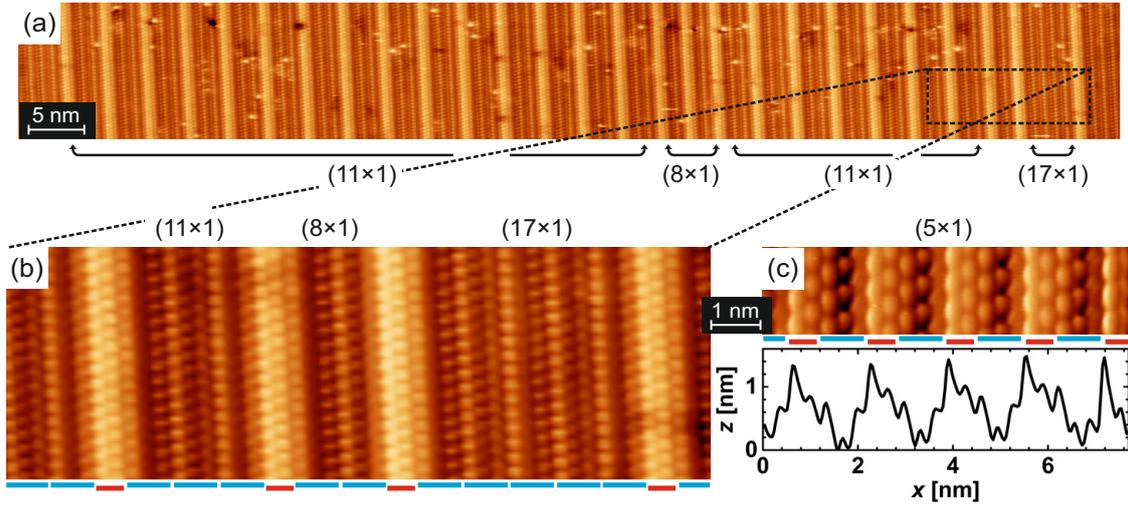


Abbildung 5.7 Topographie der IrTe_2 -Oberfläche bei $T < 180$ K. (a) Überstruktur mit unterschiedlichen Modulationen $[(8 \times 1), (11 \times 1), (17 \times 1)]$ ($U = -30$ mV, $I = 2$ nA). (b) Vergrößerte Darstellung des in (a) eingezeichneten Ausschnitts. Unterteilung der unterschiedlichen Modulationen in rote 2er- und blaue 3er-Atomblöcke. (c) Atomare Auflösung der (5×1) -Struktur bei $T > 180$ K. Die 2er-Blöcke besitzen eine hohe Zustandsdichte, die 3er-Blöcke eine geringe Zustandsdichte (vgl. mit dem Linienprofil entlang der Unterkante der RTM-Aufnahme).

rot markierten 2er- und mehreren blauen 3er-Atomreihen-Blöcken aufgebaut. Sie lassen sich somit als $(p \times 1)$ -Modulationen mit $p = 2 + 3n$ und $n \in \mathbb{N}$ beschreiben. Im reziproken Raum erfolgt die Notation durch den Wellenvektor $q_p = \frac{1}{p}(1, \bar{1}, 0)$.

Abbildung 5.7 (c) zeigt den Aufbau der bereits behandelten (5×1) -Modulation aus jeweils einem 2er-Block von hoher Zustandsdichte und einem 3er-Block von niedriger Zustandsdichte. Die roten 2er-Blöcke mit hoher Zustandsdichte sind folglich in den $(p \times 1)$ -Modulationen reduziert. Sie stellen dabei eine Struktur da, die bei $T_S < T < T_C$ vollständig ausgeprägt ist. Die (5×1) -Modulation weist die maximale Anzahl 2er-Blöcke pro Länge $[(1\bar{1}0)$ -Richtung] auf. Die Dichte der 2er-Blöcke verringert sich dementsprechend am Phasenübergang bei T .

5.3.2.1 Bildung eines (6×1) -Grundzustandes

Beim weiteren Senken der Proben temperatur verringert sich die 2er-Block-Dichte stetig. Dabei entstehen immer größere $(p \times 1)$ -Modulationen, sodass bei $T = 50$ K Regionen mit reiner $3n$ -Modulation auftreten. In Abb. 5.8 (a) betrachten wir eine solche Region auf atomarer Skala. Dabei sieht man deutlich, dass zwischen benachbarten 3er-Blöcken (blau gefärbte Balken) Unterschiede in jeder dritten Atomreihe auftreten (Reihe 3 und 3^*). Diese sind durch die Pfeile markiert und zusätzlich im Liniendiagramm der in y -Richtung gemittelten z -Korrigation sichtbar.

In Abb. 5.8 (b) sind die sichtbaren Verschiebungen der Atome in der (001) -Ebene im Vergleich zur (1×1) -Struktur bei Raumtemperatur dargestellt. Die Atomreihen sind im Anknüpfung an die 3er-Modulation beschriftet. Zum Vergleich wird das hexagonale Gitter der (1×1) -Struktur über die RTM-Aufnahme gelegt. Den Ursprung bilden am linken Bildrand die grünen Kreise in Atomreihe 1. Geht man 6 Atomreihen, also zwei 3er-Blöcke nach rechts, so stimmen die Positionen der Atome wieder mit dem überlagerten Gitter überein.

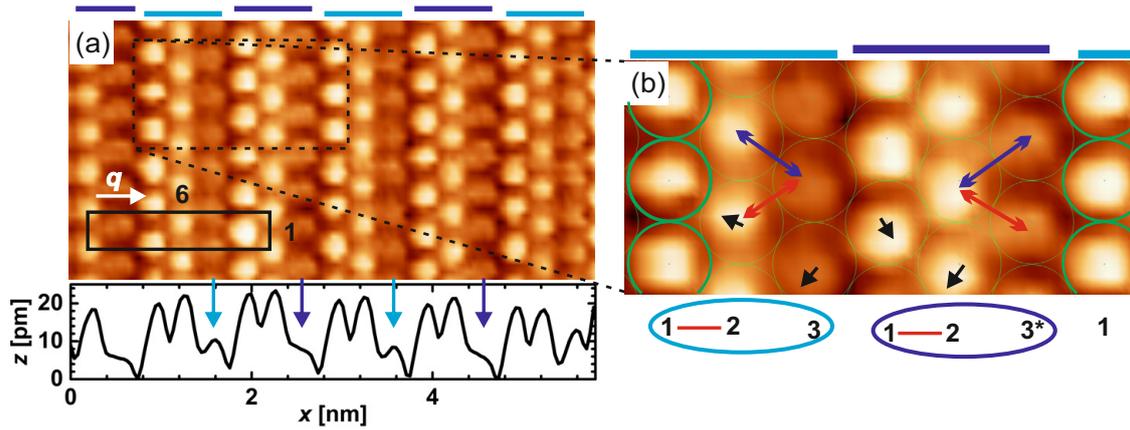


Abbildung 5.8 (a) Atomare Auflösung des (6×1) -Grundzustandes. Die leicht unterschiedlichen 3er-Atomblöcke sind blau markiert. Das in y -Richtung gemittelte Linienprofil zeigt den unterschiedlichen Kontrast der jeweils intensitätsschwachen Atomreihe eines 3er-Blocks. Schwarz markiert ist die (6×1) -Einheitszelle. (b) Vergrößerte Ansicht der lateralen Atomverschiebungen auf der Oberfläche. Ein unverzerrtes, hexagonales Gitter in Überlappung mit den äußersten Atomreihen Nummer 1 ist über die RTM-Aufnahme gelegt. Die schwarzen Pfeile signalisieren die Verschiebung des jeweiligen Atoms im Vergleich zu diesem Gitter. Die Atomabstände zwischen Reihe 1 und 2 sind stark verkürzt, es erfolgt die Bildung von Te-Dimeren. Die Atomreihen Nummer 2 und 3 sind in y -Richtung verzerrt. Daraus resultieren zwei unterschiedliche Atomabstände (blaue und rote Pfeile) [vgl. mit Abb. 5.5 (b)].

Die qualitative Verschiebung der Atome ist durch schwarze Pfeile dargestellt.

Der Abstand zwischen den Reihen 1 und 2 ist um etwa $0,4 \text{ \AA}$ gegenüber dem Atomreihenabstand $d = 3,40 \text{ \AA}$ bei RT verringert, der Abstand zwischen den Reihen 2 und 3 (bzw. 3^*) ist um $0,4 \text{ \AA}$ vergrößert. Zwischen den Atomreihen 1 und 2 sind die kovalenten Bindungen der beteiligten Atome verhältnismäßig stark ausgeprägt und bilden einen Te-Te-Dimer mit geringem Abstand. Desweiteren sind die Atomreihen 3 bzw. 3^* in Relation zur benachbarten Atomreihe 2 nach unten bzw. oben verschoben. Dies passt gut zu der in Abb. 5.3 dargestellten (5×1) -Struktur, bei der eine analoge Verschiebung zwischen den Reihen 5 und 1 auftritt.

Kombiniert man die Strukturinformationen der (5×1) -Modulation mit den zwei unterschiedlichen 3er-Modulationen, so lässt sich das Modell der gemischten $(2 + 3n)$ -Modulationen erweitern. Man erhält also Modulationen der Form $p = (2 + 3n + 3m)$ mit $m := (n - 1, n)$. Die Abfolge der verschiedenen 3er-Blöcke erfolgt abwechselnd. Es entsteht ein Schema der Form $2 - 3 - 3^* - 3 - 3^* \dots$

Der Grundzustand bei tiefen Temperaturen ist somit eine aus zwei 3er-Blöcken bestehende (6×1) -Modulation die im reziproken Raum einen $q = \frac{1}{6}(1, \bar{1}, 0)$ -Wellenvektor ergibt.

Für die folgenden Experimente ist die Unterscheidung zwischen einem 3er- und einem 3^* -Block nicht relevant, sodass aus Gründen der Einfachheit die ursprüngliche Bezeichnung $p = (2 + 3n)$ beibehalten wird.

Unsere Messungen zeigen teilweise variierende Phasenverläufe. Im Speziellen erreichen nicht alle gespaltenen Proben den Grundzustand, sodass sich oftmals gemischte $(2 + 3n)$ -Oberflächen ausbilden. Die unterschiedlichen Phasenverläufe können auf die Probenqualität und den Verlauf der Probertemperatur zurückgeführt werden. Neueste Veröffentlichungen bestätigen diese These und zeigen, dass spezielle Abkühl-Aufwärm-Zyklen die

2er-Block-Dichte verringern können [17, 112]. Dies könnte auch erklären, warum frühere Transportmessungen nur einen Phasenübergang registrierten. In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit zeigen Li *et al.* mit Rastertunnelspektroskopie bei $T = 4,2\text{ K}$ an der kommensurablen $q = \frac{1}{6}(1, \bar{1}, 0)$ -Modulation eine Lücke der Leitfähigkeit von $\Delta U \approx 0,3\text{ V}$ [18]. An der Oberfläche bildet sich durch Gitterveränderungen und Te-Te-Dimerisation somit ein isolierender Grundzustand aus. Dieser kann jedoch nicht die Energielücke aufgrund der LDW sein. Zum einen besitzt das Volumenmaterial von IrTe_2 weiterhin metallischen Charakter [18], zum anderen ist die Dimension der Energielücke deutlich zu groß [113].

5.3.2.2 Statistische Auswertung der temperaturabhängigen Anzahl an Modulationen

Durchläuft man mit einer Probe einen kompletten Kühl- und Heizzyklus, so bleibt die Modulation in der Form $q_n = \frac{1}{2+3n}(1, \bar{1}, 0)$ beim Aufwärmen bis auf RT bestehen. Um die vorerst nur bei ausgewählten Temperaturen erhaltenen Momentaufnahmen zu vervollständigen, wurde eine komplette Messreihe durchgeführt. Besonders im Bereich des zweiten Phasenübergangs bei T_S ist eine statistische Auswertung möglichst großer Oberflächenbereiche hilfreich. Dafür wurden bei jeder eingestellten Temperatur fünf beliebige Oberflächenbereiche aufgenommen, wobei die schnelle Aufnahmerichtung der Bilder parallel zum Wellenvektor q verläuft. Jeder Messpunkt ergibt sich somit durch die Auswertung einer einen Mikrometer langen Strecke entlang des Wellenvektors q .

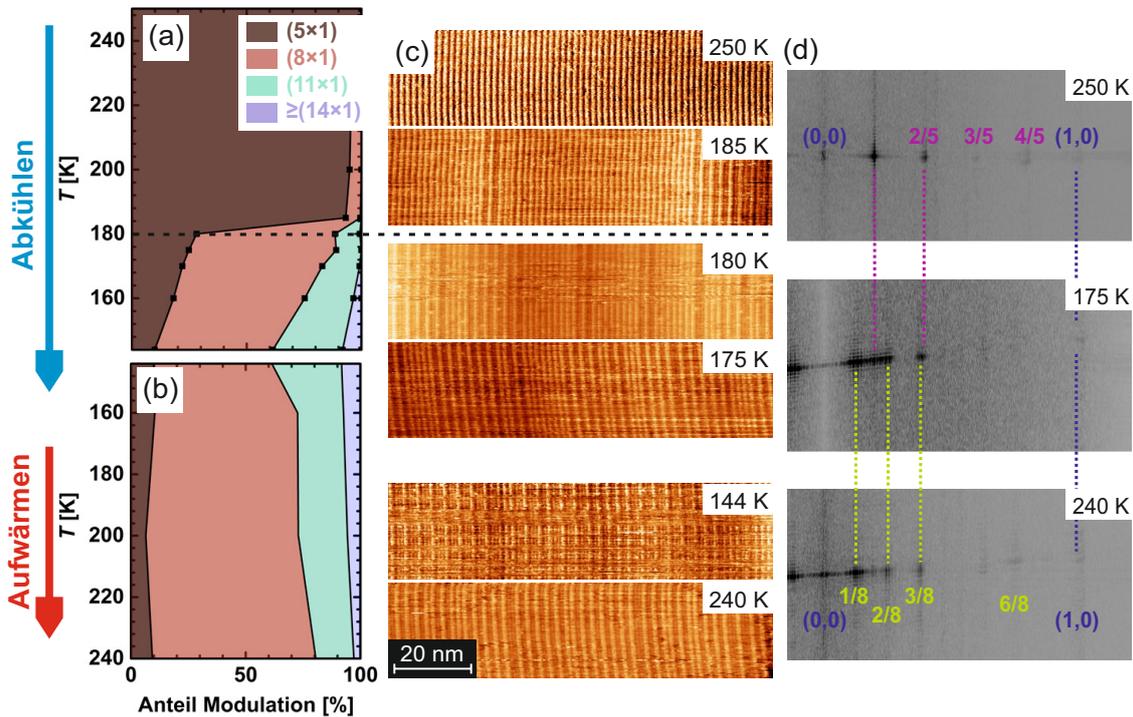


Abbildung 5.9 (a) und (b) Statistische Auswertung der vorhandenen Oberflächenmodulationen bei einem Kühl-Aufwärm-Zyklus im Temperaturbereich $T = 250\text{ K} \rightarrow 144\text{ K} \rightarrow 240\text{ K}$ [vgl. mit $\frac{n}{n_0}$ in Abb. 5.10 (a)]. Entlang der y -Achse kann der Anteil der unterschiedlichen Modulationen abgelesen werden. Die schwarz gestrichelte Linie markiert den Phasenübergang erster Ordnung bei $T_S \approx 180\text{ K}$. (c) Typische RTM-Aufnahmen der Oberfläche bei verschiedenen Temperaturen. (d) FFT-Analyse der in (c) gezeigten Daten.

In Abb. 5.9 (a) ist in Abhängigkeit von der Proben­temperatur der relative Anteil der einzelnen Modulationen in Prozent angegeben. Oberhalb der Übergangstemperatur $T_S = 180$ K besteht die Oberfläche nahezu vollständig aus (5×1) -Modulationen. Es sind nur wenige (8×1) -Modulationen zu sehen. Am Übergang verändert sich die Verteilung innerhalb weniger Kelvin sprunghaft. (5×1) -Modulationen nehmen nur noch 30 % der Oberfläche ein und etwa 65 % sind von (8×1) -Modulationen bedeckt. Die restlichen 5 % der Fläche verteilen sich auf (11×1) - oder größere Modulationen. Das weitere Abkühlen auf $T = 144$ K resultiert in einer stetigen Verringerung des ursprünglichen (5×1) -Anteils auf etwa 10 %. Parallel dazu wächst die Fläche an Modulationen, die größer als (8×1) sind, auf 30 % an. In Abb. 5.9 (b) wird der Verlauf der Modulation beim anschließenden Erwärmen der Probe gezeigt. Das zuvor beobachtete sprunghafte Verhalten bei $T_S = 180$ K fehlt, der Anteil der Modulationen bleibt größtenteils konstant. Lediglich die Anzahl größerer Modulationen verringert sich zugunsten der (8×1) -Modulation. Deren Anteil von 50 % auf 70 % steigt.

In Abb. 5.9 (c) wird die Oberflächenbeschaffenheit in Abhängigkeit des Temperaturverlaufs anhand typischer RTM-Daten dargestellt. Durch die FFT-Analyse der Bilder werden die Modulationen jedes Oberflächenbereichs charakterisiert. Der absolute Anteil einzelner Modulationen kann durch Abzählen bestimmt werden. Letztlich erfolgt die Ermittlung des in den Abbildungen 5.9 (a) und (b) gezeigten relativen Anteils durch die Umrechnung des absoluten Anteils.

Wie bereits anhand Abb. 5.8 besprochen sind die unterschiedlichen Modulationen aus 2er- und 3er-Atomblöcken aufgebaut. Eine weitere Darstellung der Ergebnisse zeigt in Abb. 5.10 (a) die Anzahl an 2er-Blöcken in Abhängigkeit der Proben­temperatur durch das Verhältnis $\frac{n}{n_0}$. n_0 ist dabei die maximale Dichte an 2er-Atomreihen bei reiner (5×1) -Modulation. Sie beträgt folglich

$$n_0 = \frac{1}{d_0} = \frac{1}{1,65 \text{ nm}} = 0,61 \text{ nm}^{-1}. \quad (5.2)$$

Die Dichte fällt dabei am Phasenübergang bei $T_S = 180$ K von ursprünglich 100 % auf 60 %. Durch weiteres Abkühlen auf $T = 144$ K sinkt sie kontinuierlich bis auf 50 %. Nach der Umkehr des Temperaturverlaufs steigt das Verhältnis $\frac{n}{n_0}$ erst leicht an, bevor es bis $T = 230$ K konstant bleibt. Diese Darstellung verdeutlicht das bereits in den Abbildungen 5.9 (a) und (b) gezeigte Hystereseverhalten des Phasenverlaufs.

In Abb. 5.10 (b) sind Transportmessungen an einem IrTe_2 -Kristall gleichen Ursprungs dargestellt. Diese wurden an der Rutgers University, New Jersey/USA in der Gruppe von Prof. Cheng vorgenommen und zeigen einen steilen Metall-Metall-Phasenübergang bei $T_S \approx 180$ K mit ausgeprägter Hysterese. Die Messung beginnt bei 300 K und durchläuft beim Abkühlen einen ersten Phasenübergang bei $T_1 = T_C \approx 275$ K. Erstmals wird auch ein zweiter Phasenübergang bei $T_S \approx 180$ K anhand der Transporteigenschaften von IrTe_2 festgestellt. Der weitere Verlauf des Widerstandes zeigt metallisches Verhalten bis zu T_2 . Beim Aufwärmen der Probe erfolgt kein Phasenübergang bei T_S . Vielmehr entsteht eine ausgeprägte Hysterese und ein Übergang zu den ursprünglichen Transporteigenschaften bei $T_3 \approx 285$ K.

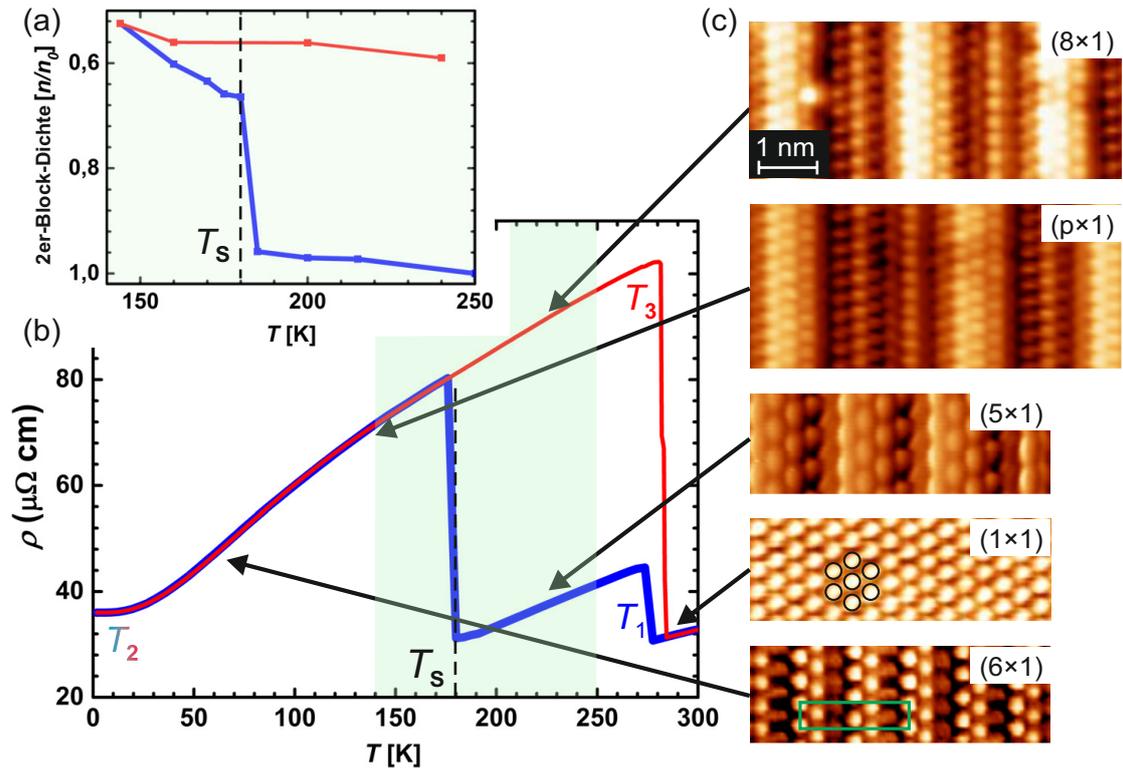


Abbildung 5.10 (a) Verhältnis $\frac{n}{n_0}$ der 2er-Blöcke im Laufe eines Kühl-Aufwärm-Verlaufs von 250 K \rightarrow 144 K \rightarrow 240 K. Bei $T_S \approx 180$ K erfolgt ein Phasenübergang erster Ordnung. (b) Transportmessungen eines Kühl-Aufwärm-Verlaufs von 300 K \rightarrow T_2 \rightarrow 300 K (Rutgers University, New Jersey/USA, Cheng-Gruppe). Zwei Phasenübergänge erster Ordnung ($T_1 = T_C$ und T_S) bestimmen den Widerstandsverlauf. Beim Aufwärmen der Probe tritt eine deutliche Hysterese auf. Der grün markierte Bereich wird in (a) mit der normierten Dichte der 2er-Blöcke verglichen. (c) Momentaufnahmen der Oberflächenmodulation an signifikanten Punkten der Transportmessung. Markierung der hexagonalen (1x1)-Struktur und der (6x1)-Einheitszelle im jeweiligen Oberflächenausschnitt.

Der elektrische Widerstand verhält sich im Temperaturbereich $T = 144$ -250 K analog zum Verhältnis $\frac{n}{n_0}$ der 2er-Blöcke. Zur Veranschaulichung der Zusammenhänge zwischen den Transportmessungen und der Oberflächenmodulation sind in Abb. 5.10 (c) signifikante Momentaufnahmen der IrTe₂-Oberfläche dargestellt. In der (1x1)-Struktur ist die hexagonale Anordnung der Atome und im (6x1)-Grundzustand die Einheitszelle markiert. Die hier gezeigten Messungen bestätigen die Abnahme der in Abb. 5.7 eingeführten 2er-Blöcke. Gleichzeitig nehmen die in den 3er-Blöcken enthaltenen Te-Dimere und dementsprechend auch die in der Ebene darunter liegenden Ir-Dimere zu. Die Ausbildung der Dimere wird in aktuellen Veröffentlichungen als treibende Kraft für die beobachteten Modulationen dargestellt [17, 18, 103, 114].

5.3.3 Dynamik der Phasenübergänge

Der im vorherigen Abschnitt gezeigte Phasenverlauf wirft Fragen bezüglich der Dynamik der Oberflächenveränderung auf. So scheint die Entwicklung des Grundzustandes $q = \frac{1}{6}(1, \bar{1}, 0)$ nach dem Phasenübergang erster Ordnung bei $T_C = 275$ K stetig zu verlaufen [17, 108, 112]. Zusätzlich zeigen ortsspezifische Messungen, im Einklang mit den Ergebnissen von Mizuno *et al.*, unterhalb des ersten Phasenüberganges das Vorhandensein dreier, 120° zueinander orientierter, Domänen [95]. Deren Dynamik wird in diesem Kapitel mit zeit- und temperaturabhängigen RTM-Messungen untersucht.

5.3.3.1 Dynamik des ersten Phasenübergangs

Abbildung 5.11 (a) zeigt eine Domänengrenze am ersten Phasenübergang bei $T = 300$ K. Die erhöhte Übergangstemperatur kommt aufgrund des Temperaturverlaufs zustande. Die Probe wurde zuvor bereits auf 180 K gekühlt, dann auf 340 K erwärmt und letztlich bei 300 K gemessen. Dadurch scheinen modulierte Bereiche bereits bei Temperaturen oberhalb von $T_C = 275$ K zu existieren.

Auf der linken Seite liegt die modulierte (5×1)-Struktur vor, rechts die atomar flache (1×1)-Oberfläche. Um eine solche Domänengrenze zu finden, wird die Probe idealerweise nach dem Spalten schrittweise [$\Delta T = (1 - 2)$ K] an die erwartete Übergangstemperatur T_C angehört. Zwischen zwei Schritten werden Übersichtsaufnahmen erstellt.

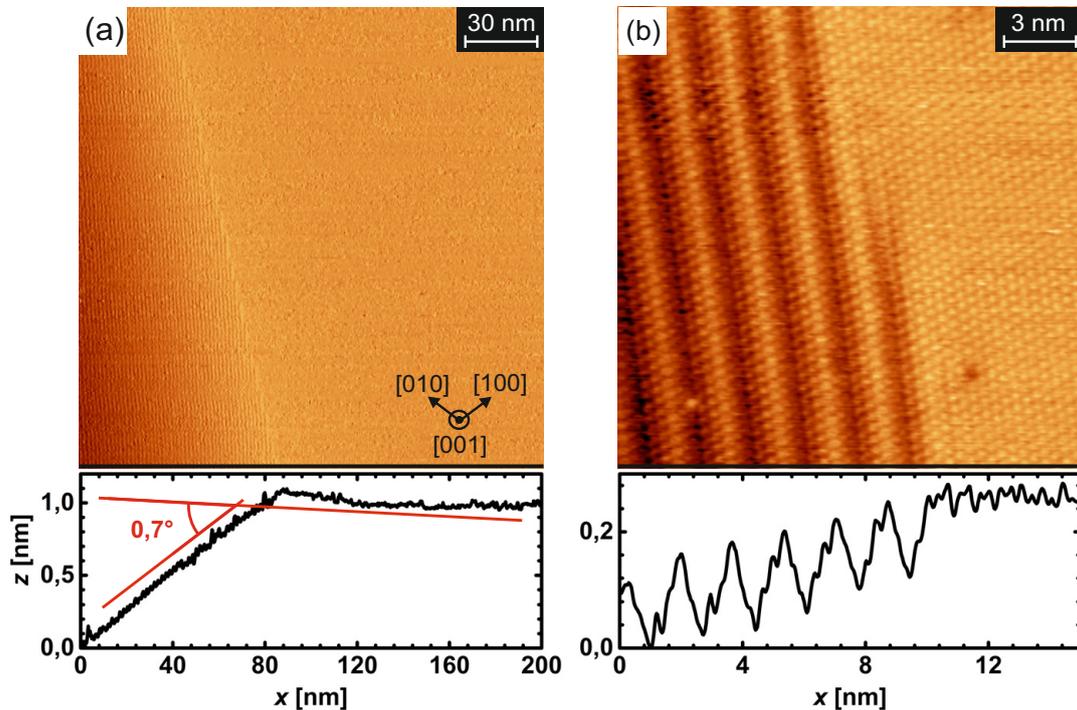


Abbildung 5.11 (a) RTM-Aufnahme der IrTe_2 -Oberfläche bei $T = 300$ K ($U = 300$ mV, $I = 200$ pA). Das dargestellte Linienprofil verläuft entlang des unteren Randes der RTM-Aufnahme. Ein deutlicher Knick mit $\alpha_{\text{Exp}} \approx 0,7^\circ$ tritt zwischen dem rechten und linken Teil des Bildes auf. (b) Die vergrößerte Darstellung zeigt zwei unterschiedliche Domänen ($U = 10$ mV, $I = 2$ nA). Die linke Fläche besteht aus der unterhalb von T_C entstehenden (5×1)-Modulation, die rechte Fläche aus der hexagonalen (1×1)-Struktur bei Raumtemperatur. Die Korrugation der Überstruktur kann aus dem Linienprofil unterhalb der RTM-Aufnahme abgelesen werden.

Die (5×1) -Modulation kann aufgrund der relativ starken Korrugation im Vergleich zur hexagonalen (1×1) -Struktur schnell identifiziert werden. Sobald die Modulation erstmals erscheint justiert man die schnelle Aufnahme richtung parallel zum vorhandenen Wellenvektor. Nun wird mithilfe der Grobpiezosteuerung die Probe solange verschoben, bis man im Aufnahmerahmen die ursprüngliche (1×1) -Struktur abbildet. Zwischen dieser Stelle und der vorherigen Position muss wenigstens eine Domänengrenze liegen. Im Folgendem wird die Probe mit kleineren Schritten in die entgegengesetzte Richtung verschoben. Dadurch kann letztlich die gesuchte Grenze im Aufnahmerahmen zentriert werden.

Die durchschnittliche Domänengröße wird mithilfe der bekannten Schrittweite des Grobpiezos auf mehrere hundert Quadratmikrometer geschätzt. Zwischen den beiden Domänen in Abb. 5.11 (a) entsteht ein deutlicher Knick von $\alpha_{\text{Exp}} \approx 0,7^\circ$. Betrachtet man die von Pascut bestimmte Gitterstruktur bei $T = 220 \text{ K}$ [vgl. Abb. 5.3 (b)] und vergleicht diese mit der bekannten Struktur bei RT, so erhält man einen Kippwinkel von $\alpha \approx 0,3^\circ$ zwischen den beiden Oberflächennormalen an der Domänengrenze. Der experimentell ermittelte Wert liegt zumindest in der Größenordnung des theoretischen Kippwinkels. Die Abweichung lässt sich auf die Vernachlässigung der Grenzstruktur zurückführen. Der theoretische Wert wird durch das Aneinanderfügen der beiden Kristallstrukturen ermittelt, ohne die genauen Strukturverzerrungen an der Grenze zu kennen. Die Domänengrenze mit atomarer Auflösung wird in Abb. 5.11 (b) gezeigt. Kontinuierliche Messungen der Oberfläche bei konstanter Temperatur zeigen keine Veränderung oder Bewegung der Domänengrenze. Diese scheint aufgrund von Probendefekten stabilisiert zu sein.

Daraufhin wurde die Temperatur der Probe in $\Delta T = 0,5 \text{ K}$ Schritten verringert. Trotz der begrenzten Bildqualität wird die Verschiebung der Domänengrenze im Bezug zum markierten Oberflächendefekt in Abb. 5.12 sichtbar. Die Grenzbewegung erfolgt beim Absenken der Temperatur von $T = 294 \text{ K}$ auf $T = 291 \text{ K}$ in den Abbildungen 5.12 (a)–(c). Die Aufnahme von Zwischenschritten mit dem RTM ist nicht möglich, die Bewegung scheint zügig von einem stabilen Zustand in den nächsten zu wechseln.

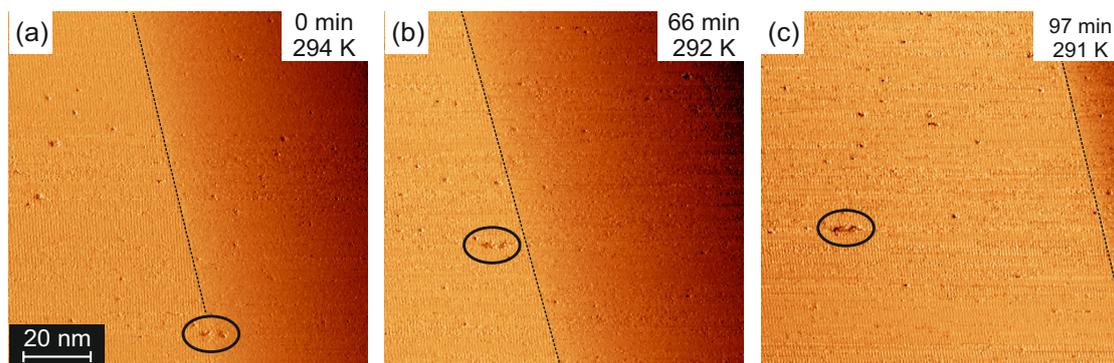


Abbildung 5.12 Ausgewählte RTM-Aufnahmen einer temperaturabhängigen Messreihe des Grenzbereichs zwischen der (1×1) - und (5×1) -Domäne ($U = 300 \text{ mV}$, $I = 200 \text{ pA}$). (a) Die Abbildung zeigt den gestrichelt markierten Grenzbereich bei $T = 294 \text{ K}$. Am unteren Bildende ist ein Oberflächendefekt markiert. (b) und (c) Das Senken der Temperatur auf $T = 292 \text{ K}$ und danach auf $T = 291 \text{ K}$ führt zur unstetigen Ausbreitung der (5×1) -Modulation.

5.3.3.2 Dynamik des zweiten Phasenübergangs

Wendet man das Verfahren zum Auffinden einer Domänengrenze im Temperaturbereich von $T < T_C$ an, so erhält man unterschiedliche Oberflächenstrukturen. Abbildung 5.13 zeigt typische Beispiele der Domänengrenzen für unterschiedliche Temperaturen. Im *Inset* wird der vergrößerte Grenzbereich dargestellt.

In Abb. 5.13 (a) wird eine Modulationsdomänengrenze zwischen zwei unterschiedlich orientierten (5×1) -Bereichen dargestellt. An der Grenze bildet sich ein Knick zwischen den Oberflächennormalen mit $\alpha_1 \approx 0,8^\circ$. Der Winkel, unter dem die Modulationen in der (001) -Ebene aufeinanderstoßen, beträgt $\beta_1 = 60^\circ$. Weitere mögliche Winkel sind dank der dreizähligen Drehsymmetrie der (5×1) -Struktur $\beta_2 = 120^\circ$ und $\beta_3 = 180^\circ$.

Interessanter ist die in Abb. 5.13 (b) gezeigte Grenze zwischen der ursprünglichen (5×1) - und der neu entstandenen $(p \times 1)$ -Modulation. Ordnet man diese Momentaufnahme der Oberfläche dem in Abb. 5.10 gezeigten Phasenverlauf zu, so befindet sie sich im steilen Stück des Übergangs erster Ordnung bei $T_S \approx 180$ K.

Abbildung 5.13 (c) zeigt dementsprechend die Momentaufnahme einer Domänengrenze bei bereits beendetem Phasenübergang, also bei einer tieferen Temperatur als T_S . Die Oberfläche besteht in beiden Bereichen aus $(p \times 1)$ -Modulationen. Auch hier entsteht ein Knick von der Größe $\alpha_2 \approx 0,4^\circ$ zwischen den beiden Oberflächennormalen.

Anhand der in Abb. 5.13 gezeigten Grenzen stellt sich die Frage, inwiefern die Veränderung der Modulation von (5×1) nach $(p \times 1)$ mit den Domänengrenzen verknüpft ist. Erste Messungen zeigen laterale Grenzverschiebungen. Die Dynamik dieser Bewegung steht im Fokus der folgenden Experimente.

Geht man von bestmöglichen Proben und einem optimalem Spaltvorgang aus, so müsste der Phasenübergang erster Ordnung bei T_S beliebig scharf sein. Die in Abb. 5.13 (b) dar-

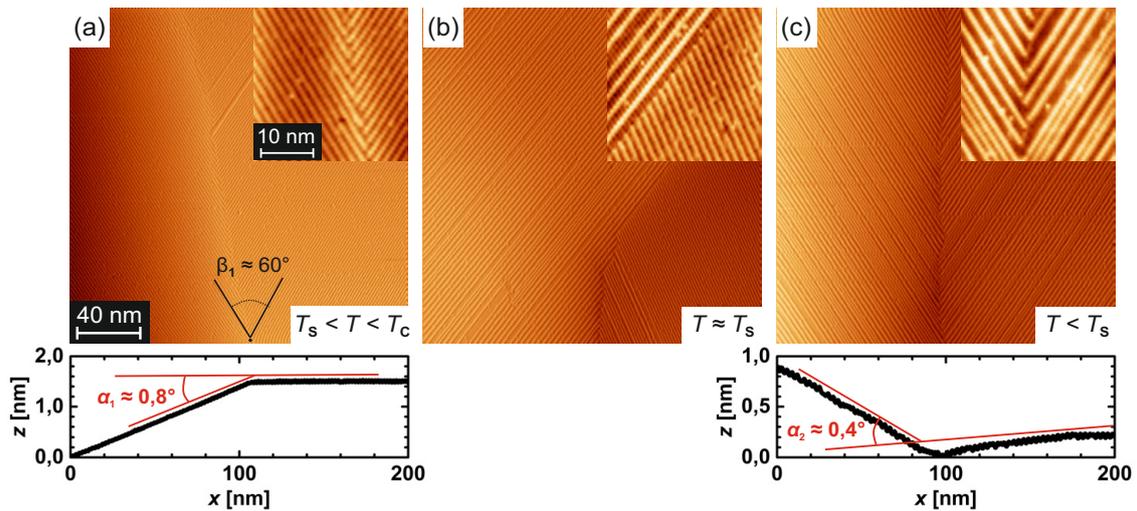


Abbildung 5.13 RTM-Aufnahmen von Domänengrenzen bei unterschiedlichen Temperaturen ($U = 300$ mV, $I = 100$ pA). Im *Inset* wird die Vergrößerung des Grenzbereichs dargestellt. (a) Domänengrenze zwischen zwei (5×1) -Bereichen bei $T_S < T < T_C$. Die Streifen treffen unter $\beta_1 = 60^\circ$ aufeinander. Das Linienprofil vom unteren Rand der RTM-Aufnahme zeigt an der Grenze einen Oberflächenknickeffekt ($\alpha_1 \approx 0,8^\circ$). (b) Domänengrenze zwischen einem (5×1) - und einem $(p \times 1)$ -Bereich bei $T \approx T_S$. (c) Domänengrenze zwischen zwei $(p \times 1)$ -Bereichen bei $T < T_S$. Das Linienprofil vom unteren Rand der RTM-Aufnahme zeigt an der Grenze einen Oberflächenknickeffekt ($\alpha_2 \approx 0,4^\circ$).

gestellte Situation würde also nicht lange genug stabil sein, um sie zu erfassen. Betrachtet man jedoch reale Proben, so kann der Phasenübergang durch Gitterfehler, Störstellen und Ähnliches stabilisiert und folglich im Realraum gezeigt werden. Entzieht man dem System Energie durch das weitere Abkühlen der Probe, so reicht der stabilisierende Einfluss nicht mehr aus und weitere Veränderungen der Struktur finden statt.

Sobald man eine geeignete Stelle gefunden hat, kühlt man die Probe in kleinen Schritten [$\Delta T = (0,5 - 1) \text{ K}$] ab, kompensiert dabei den auftretenden Drift durch die Verschiebung des Aufnahmebereichs und vergleicht die Messergebnisse mit der Ausgangssituation. Sobald eine Veränderung der Domänengrenze oder der Struktur auftritt, stabilisiert man die Temperatur und nimmt kontinuierliche Messreihen auf. Die so begonnene Domänenbewegung setzt sich bei konstanter Temperatur oft noch über Stunden fort, wodurch eine genaue Untersuchung der zugrundeliegenden Mechanismen ermöglicht wird.

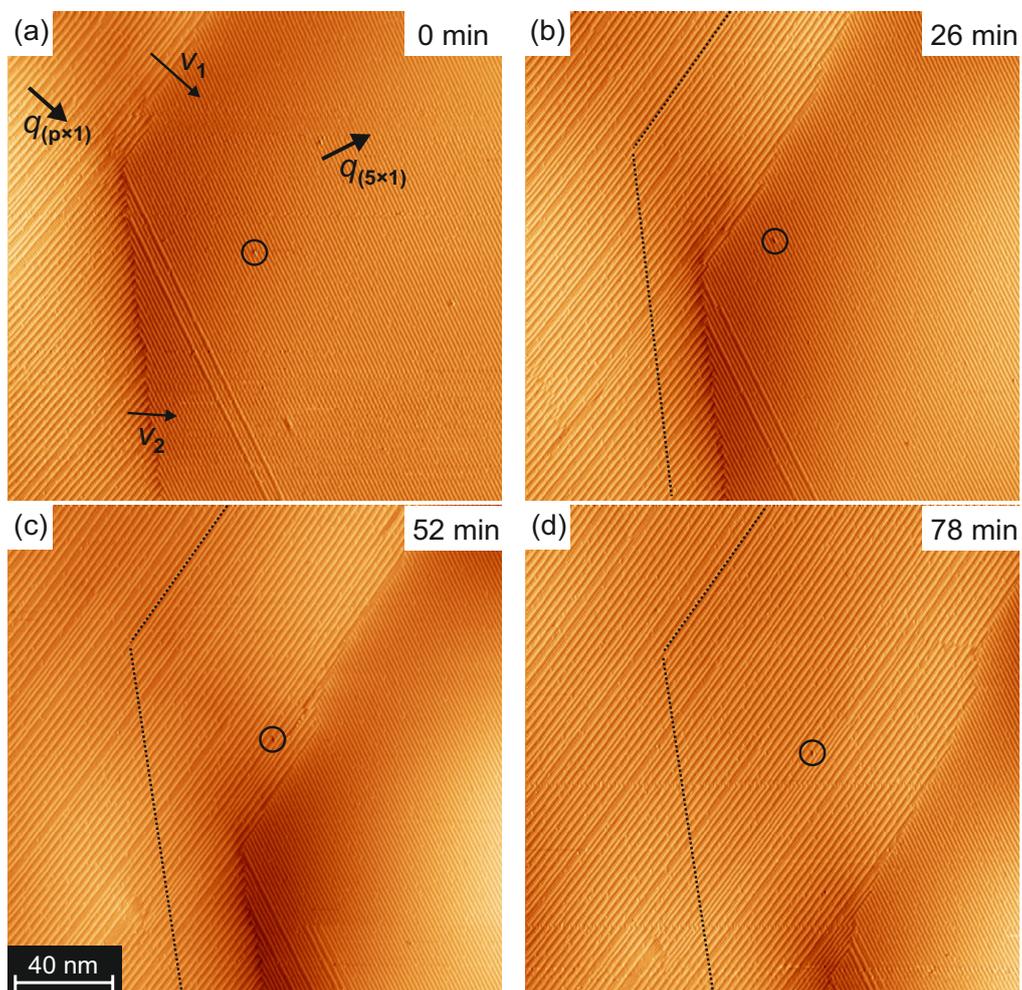


Abbildung 5.14 Ausgewählte RTM-Aufnahmen einer Messreihe bei $T = 180 \text{ K}$ zeigen den Grenzbereich zwischen einer $(p \times 1)$ - und (5×1) -Domäne ($U = 300 \text{ mV}$, $I = 200 \text{ pA}$). (a) Ausgangssituation der Grenzbewegung bei $T = 180 \text{ K}$. Links befindet sich die $(p \times 1)$ -Domäne, rechts die (5×1) -Domäne. Der Wellenvektor $q_{(p \times 1)}$ steht im 60° -Winkel zu $q_{(5 \times 1)}$. Die Ausbreitungsrichtung der Domänengrenze spaltet sich aufgrund eines Knotens im Grenzverlauf in v_1 und v_2 auf. Der Knoten scheint aufgrund der zwei abweichenden Modulationsstreifen in der (5×1) -Domäne zu entstehen. (b)–(d) Die Grenze verschiebt sich einhergehend mit der Reduzierung der (5×1) -Domäne und der gleichzeitigen Vergrößerung der $(p \times 1)$ -Domäne nach rechts. Der ursprüngliche Grenzverlauf ist gestrichelt markiert. Vergleicht man die beiden Ausbreitungsrichtungen v_1 und v_2 , so ist in Richtung v_1 ein deutlich schnelleres Verschieben der Grenze gegeben.

Verschiebung der Domänengrenzen infolge des Abkühlprozesses

Eine dieser Messreihen bei $T = 180$ K, mit einer $(p \times 1)$ -Modulation links und einer (5×1) -Modulation rechts, ist in Abb. 5.14 zu sehen. Zunächst wurde die Domänengrenze bei $T = 190$ K charakterisiert. Im Folgenden wurde die Proben temperatur ohne sichtbare Veränderung der Oberfläche in Kelvin-Schritten auf $T = 181$ K abgesenkt. Die erste Veränderung trat bei $T = 181$ K auf. Daraufhin wurde der Oberflächenbereich in 13minütigen Bildintervallen aufgenommen.

Die Markierung zeigt einen in allen vier Aufnahmen gut sichtbaren Oberflächendefekt. Die $(p \times 1)$ -Modulation breitet sich nach rechts aus, die (5×1) -Domäne wird dadurch verkleinert. In den Abbildungen 5.14 (b)–(d) ist der ursprüngliche Grenzverlauf in Bezug zum markierten Oberflächendefekt eingezeichnet.

Der Vorgang verläuft dabei entlang zweier Richtungen. Im oberen Teil des Bildes steht der Wellenvektor $q_n = \frac{1}{2+3n}$ parallel zur Ausbreitungsrichtung v_1 , im unteren Teil hingegen schließt er mit der Ausbreitungsrichtung v_2 einen Winkel von etwa 30° ein. Vergleicht man die von Abb. 5.14 (a) nach Abb. 5.14 (d) innerhalb von 78 Minuten neu entstandene Fläche von $(p \times 1)$ -Modulationen, so ergibt sich ein Verhältnis von etwa $3 : 1$ zugunsten der parallelen Ausbreitungsrichtung v_1 . Die Ergebnisse zeigen eine starke Abhängigkeit der Ausbreitungsgeschwindigkeit von Temperatur und Beschaffenheit der Probe. Das angegebene Verhältnis der Wachstumsrichtungen ist oft nur schwer mit RTM-Messungen zu erfassen, der gezeigte Trend kann jedoch bei allen Messreihen beobachtet werden.

Methodik der Grenzveränderungen auf atomarer Größenskala

Betrachtet man das Domänenwachstum genauer, so wird der Unterschied zwischen den bereits beschriebenen Ausbreitungsrichtungen deutlich. In Abb. 5.15 (a) verläuft der Wellenvektor q parallel zur Ausbreitungsrichtung v_1 und die einzelnen Modulationsstreifen somit parallel zur Domänengrenze. Der äußerste Streifen bildet die Domänengrenze und wächst sehr schnell. Dabei wird die vorhandene, grün markierte Domänengrenze verschoben. Eine zusätzliche Grenze wird nicht gebildet, wodurch die benötigte Energie gering ist. Der nächste Streifen kann erst wachsen, wenn der vorherige vorausgeeilte ist. Somit entsteht ein Streifen-auf-Streifen-Wachstum mit unstetiger Geschwindigkeit.

In den ersten drei Minuten bewegt sich der Streifen an zwei senkrecht dazu stehenden (5×1) -Modulationen vorbei, in der folgenden Minute hingegen an fünf Modulationen. Von $T = 3$ min auf $T = 4$ min beginnt der nächste Streifen zu wachsen und bildet daraufhin eine neue Domänengrenze. Die Wachstumsgeschwindigkeit eines einzelnen Streifens beträgt in dieser Messreihe somit $v_{\parallel} = 4,0 \pm 1,0 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$.

In Abb. 5.15 (b) treffen die Modulationsstreifen im 30° -Winkel auf die Domänengrenze. Ein Streifen-auf-Streifen-Wachstum tritt hier aus energetischen Gründen nicht auf, da ständig neue Domänengrenzen gebildet werden müssten. Dies ist ersten Bild von Abb. 5.15 (b) rot markiert. Vielmehr wächst ein beliebiger Streifen der Grenze um einen möglichst kleinen Schritt unter Ausbildung zusätzlicher Grenzen weiter. Im Folgenden können die benachbarten Streifen ohne Energiekosten ihre Grenze verschieben und sorgen dadurch

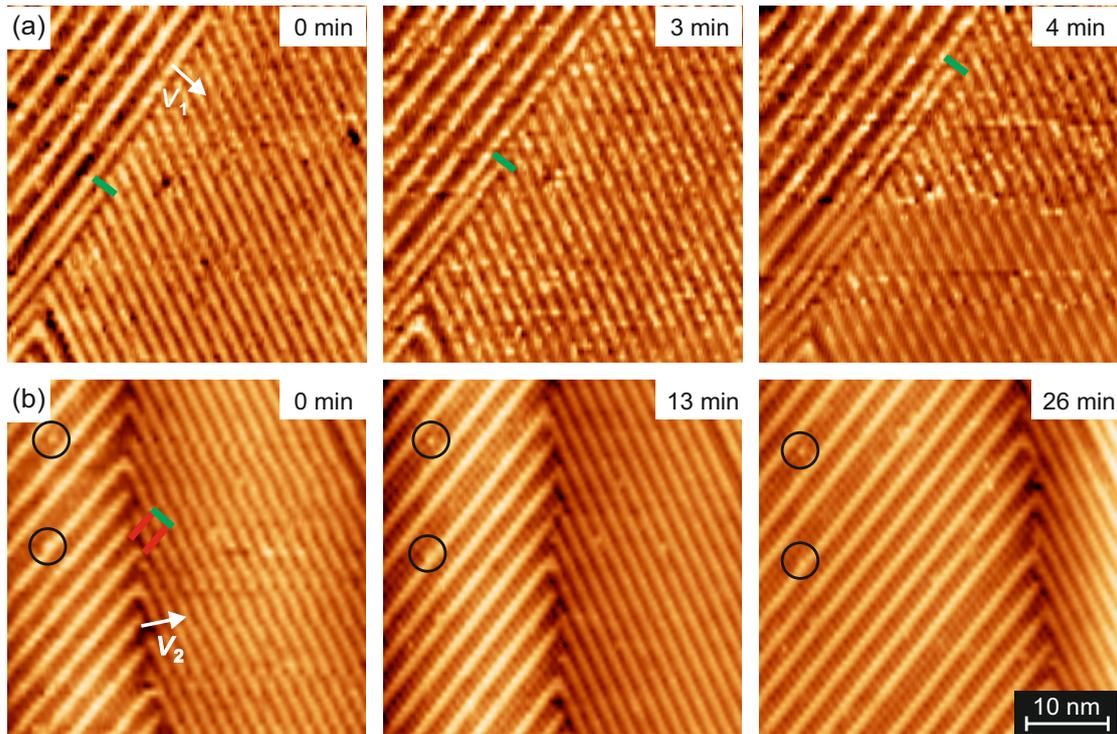


Abbildung 5.15 Ausgewählte RTM-Aufnahmen einer Messreihe bei $T = 180\text{ K}$ zeigen den Mechanismus der Grenzverschiebung zwischen einer $(p \times 1)$ - und (5×1) -Domäne ($U = 300\text{ mV}$, $I = 200\text{ pA}$). **(a)** Verschiebung der Domänengrenze in Richtung v_1 . Dabei zeigt sich ein parallel zur Domänengrenze verlaufendes Streifen-auf-Streifen-Wachstum. In der dargestellten Serie wandert das grün markierte Ende des Streifens entlang 7 der Streifen der im 60° -Winkel dazu orientierten (5×1) -Domäne. Die Wachstumsgeschwindigkeit beträgt $v_{\parallel} = 4,0 \pm 1,0 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ und erfolgt in Bezug auf die Zeit unstetig. **(b)** Verschiebung der Domänengrenze in Richtung v_2 . Dabei zeigt sich ein im 30° -Winkel zur Domänengrenze verlaufendes Streifen-Wachstum. Die Geschwindigkeit der einzelnen Streifen kann mithilfe der beiden markierten Oberflächendefekte auf $v_{30^\circ} = (0,8 \pm 0,5) \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ berechnet werden.

für die beobachtete langsamere Ausbreitung der $(p \times 1)$ -Domäne. In diesem Beispiel liegt die Geschwindigkeit eines Streifens bei $v_{30^\circ} = (0,8 \pm 0,5) \frac{\text{nm}}{\text{min}}$.

Bei den bisher betrachteten Domänen treffen die beteiligten Wellenvektoren unter einem 60° - oder 120° -Winkel untereinander auf. Verlaufen die beiden Wellenvektoren, und damit die Modulationen, parallel zueinander, kann die Lokalisierung der Grenze nicht mehr anhand der unterschiedlichen Streifenrichtungen erfolgen.

In Abb. 5.16 sieht man zusätzlich zum Streifen-auf-Streifen-Wachstum eine solche Phasendomänengrenze. Die unterschiedlichen Modulationen sind innerhalb der drei Domänen mit einem Farbcode unterlegt. Die Grenzen zwischen den Domänen sind weiß gekennzeichnet. Während in den Abbildungen 5.16 (a)–(c) nur eine Bewegung der Grenze zwischen Domäne Nr. 1 und Nr. 2 nach rechts erfolgt, die violett hinterlegte $(p \times 1)$ -Domäne Nr. 3 jedoch stabil bleibt, breitet sich diese in den Abbildungen 5.16 (d)–(f) zügig nach unten aus. Dabei wird Domäne Nr. 1 wieder verkleinert.

Dieses Beispiel zeigt die Komplexität des Phasenübergangs, der mit dem RTM immer nur ausschnittsweise betrachtet werden kann. Der bisher behandelte Mechanismus basiert auf der Verschiebung von Domänengrenzen zwischen Bereichen mit $(p \times 1)$ - und (5×1) -Modulation. Betrachtet man den Kristall makroskopisch, vergrößert sich dadurch die in

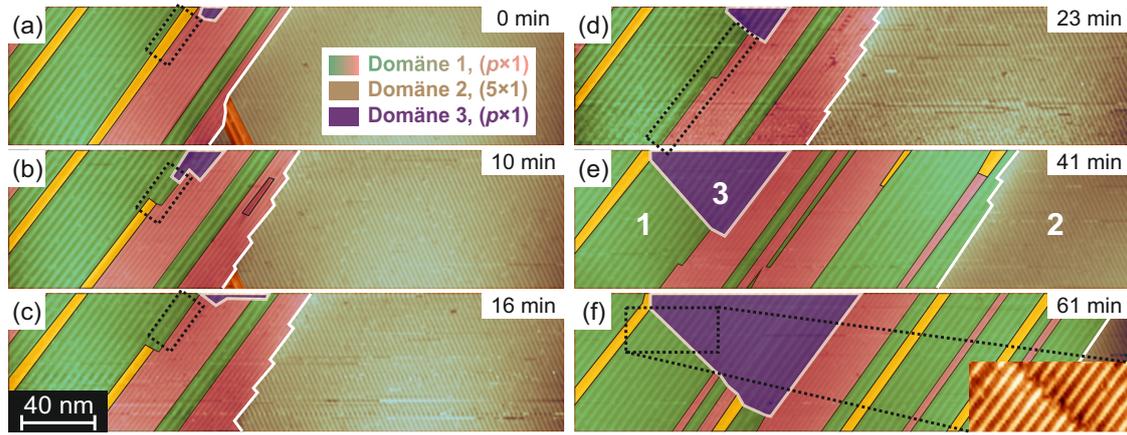


Abbildung 5.16 Ausgewählte RTM-Aufnahmen einer Messreihe bei $T = 180$ K ($U = 300$ mV, $I = 200$ pA). Zur besseren Verständlichkeit wurde ein Farbcode hinterlegt und die Domänengrenzen weiß markiert. Es sind drei verschiedene Domänen im Aufnahmebereich [vgl. Abb. (e)]. (a)–(f) Grenzverschiebung und Vergrößerung der Domäne 1 ($p \times 1$) bzw. Verkleinerung der Domäne 2 (5×1) nach rechts. (a) Der gestrichelt markierte Bereich zeigt einen (11×1) -Streifen angrenzend an mehrere (5×1) -Streifen. (b) Ein kleiner Bereich der Streifen durchläuft eine spontane Umwandlung. Der (11×1) -Streifen und ein (5×1) -Streifen werden zu zwei (8×1) -Streifen. (c) und (d) Die neu gebildeten Modulationen breiten sich entlang der Streifenrichtung aus. (e) und (f) Eine weitere Grenze zwischen den parallel orientierten Domänen 1 und 3 wandert in den Aufnahmebereich. Die beiden Domänen unterscheiden sich durch einen Phasenunterschied [vgl. mit der Topographie im Inset von (f)]. Domäne 3 breitet sich im Folgenden aus und reduziert dadurch Domäne 1.

Abschnitt 5.3.2 vorgestellte Anzahl an Ir- und Te-Dimeren.

Eine weitere Möglichkeit die Modulation zu verändern ist in den Abbildungen 5.16 (a)–(d) gezeigt. Wir betrachten den umrahmten Bereich. Im ersten Bild grenzt eine (11×1) -Modulation an mehrere (5×1) -Modulationen. In Abb. 5.16 (b) hat sich ein kleiner Bereich verändert, ein Teil des (11×1) - und des angrenzenden (5×1) -Streifens sind zu zwei (8×1) -Streifen geworden. Dabei entsteht spontan ein zur ursprünglichen Domäne inkommensurabler Einschluss. Dieser Einschluss bildet für sich einen kleinen Bereich mit Phasendomänengrenzen zur ursprünglichen Domäne. In den Abbildungen 5.16 (c) und (d) breitet sich der entstandene Einschluss entlang der Streifenrichtung weiter aus.

Die Anzahl der beteiligten Atomreihen vor und nach dem spontanen Wechsel der Modulation bleibt dabei immer konstant. Im gezeigten Beispiel werden $(11 + 5)$ Atomreihen zu $(8 + 8)$ Atomreihen umgewandelt. Durch geeignete Umwandlungen können 2er-Atomblöcke in Form von (5×1) -Modulationen verschoben und dadurch sehr große Bereiche des (6×1) -Grundzustandes gebildet werden [z.B. $(11 \times 1) + (11 \times 1) = (17 \times 1) + (5 \times 1)$].

Unter Einbeziehung von genügend Atomreihen ist theoretisch auch die dauerhafte Reduktion der 2er-Blöcke möglich [z.B. $8 \cdot (5 \times 1) = 5 \cdot (8 \times 1)$]. Dies erfordert zur spontanen Veränderung der Modulation einen erhöhten Energiebedarf, da mehr Atomreihen gleichzeitig beteiligt sind und dementsprechend mehr Gitteränderungen ablaufen müssen. Eine solche Umwandlung konnte bisher nicht direkt beobachtet werden, ein Indiz dafür wird aber im Folgenden vorgestellt.

Abbildung 5.17 zeigt eine Messreihe unterhalb von T_S . Aufgrund des limitierten Bildbereichs kann keine konkrete Aussage über das Verhältnis $\frac{n}{n_0}$ der beiden in Abb. 5.17 (a) dargestellten $(p \times 1)$ -Domänen getroffen werden. Die Grenze verschiebt sich von links nach rechts, was durch die beiden farblich markierten Streifen verdeutlicht wird.

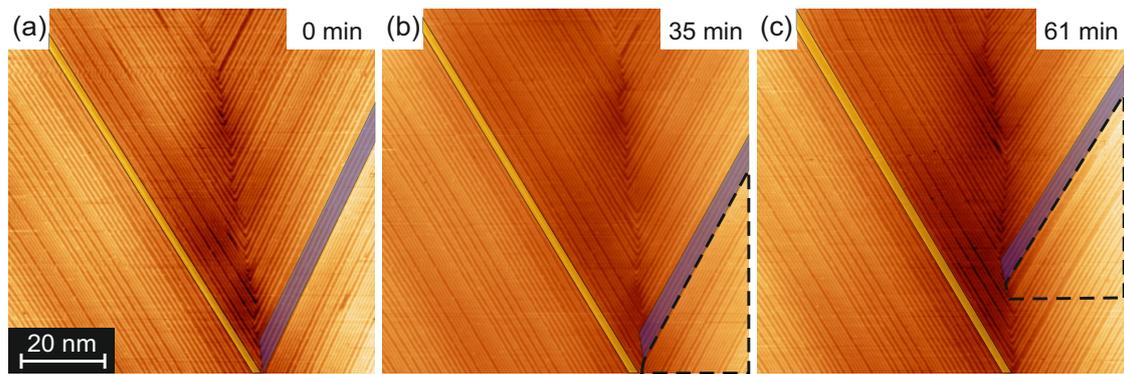


Abbildung 5.17 Ausgewählte RTM-Aufnahmen aus einer Messreihe vom Grenzbereich zwischen zwei $(p \times 1)$ -Domänen bei $T < T_S$. **(a)** Zur Verdeutlichung der Ausbreitungsdynamik ist in jeder Domäne ein markanter Modulationsbereich farblich markiert. **(b)** und **(c)** Verschiebung der Domänengrenze nach rechts. Der gestrichelt markierte Bereich verändert spontan seine Oberflächenmodulation im Zeitfenster zwischen den beiden RTM-Aufnahmen. Dabei verringert sich die Dichte n der 2er-Blöcke und das Verhältnis $\frac{n}{n_0}$.

Von Abb. 5.17 (b) zu Abb. 5.17 (c) tritt zusätzlich zum langsamen Wachstum der Streifen eine größere Veränderung im rechten unteren Teil des Bildbereichs auf. Von oben kommend markiert der farblich hervorgehobene Streifen gleichzeitig die letzte unveränderte Modulation. Eine quantitative Aussage über die Veränderung kann nicht erfolgen, da der Bereich nach unten keine Übereinstimmung mehr mit Abb. 5.17 (b) besitzt. Jedoch ermöglicht die Auswertung der in den Abbildungen 5.17 (b) und (c) markierten Fläche die Berechnung des Verhältnisses $\frac{n}{n_0}$ vor und nach der Veränderung. Die normierte 2er-Block-Dichte sinkt von $\frac{n}{n_0} = 77\%$ in Abb. 5.17 (b) auf $\frac{n}{n_0} = 65\%$ bei Abb. 5.17 (c).

Der in den Abbildungen 5.16 (a)–(c) dargestellte Mechanismus eines spontan entstehenden inkommensurablen Einschlusses stellt eine mögliche Erklärung dieses Vorgangs dar. Eine Bestätigung durch kontinuierliche RTM-Daten konnte aufgrund der zeitlichen Messdauer pro Aufnahme jedoch nicht erbracht werden.

Verhalten der Domänengrenzen bei einer Umkehr des Temperaturverlaufs

Wie in Abb. 5.17 sichtbar wird, bewegt sich die Grenze, selbst wenn beide Domänen aus gemischten $(p \times 1)$ -Modulationen bestehen. Abbildung 5.18 zeigt eine solche Messreihe während der Umkehr des Temperaturverlaufs. Die Proben temperatur wurde dabei solange verringert, bis bei $T = 157\text{ K}$ eine Verschiebung der Domänengrenze nach links auftritt. Daraufhin erfolgte die Stabilisierung der Temperatur und das Wachstum konnte kontinuierlich beobachtet werden [vgl. die Abbildungen 5.18 (a) und (b)]. Nach etwa vier Stunden verlangsamte sich die Dynamik der Grenzbewegung so weit, dass die Temperatur nun schrittweise erhöht werden konnte, ohne die aktuell beobachtete Region aus dem Aufnahmebereich zu verlieren.

In Abb. 5.18 (c) ist die selbe Domänengrenze nach der Erwärmung auf $T = 161\text{ K}$ gezeigt. Innerhalb der nächsten 40 Minuten wurde die Temperatur um weitere vier Grad auf $T = 165\text{ K}$ erhöht. Trotz der Umkehr des Temperaturverlaufs hält das Wachstum der Domänengrenze nach links vorerst noch an (weiß markierter Bereich). Erst 20 Stunden später tritt in Abb. 5.18 (e) die Stabilisierung der Grenze bei $T = 176\text{ K}$ ein. Mit steigen-

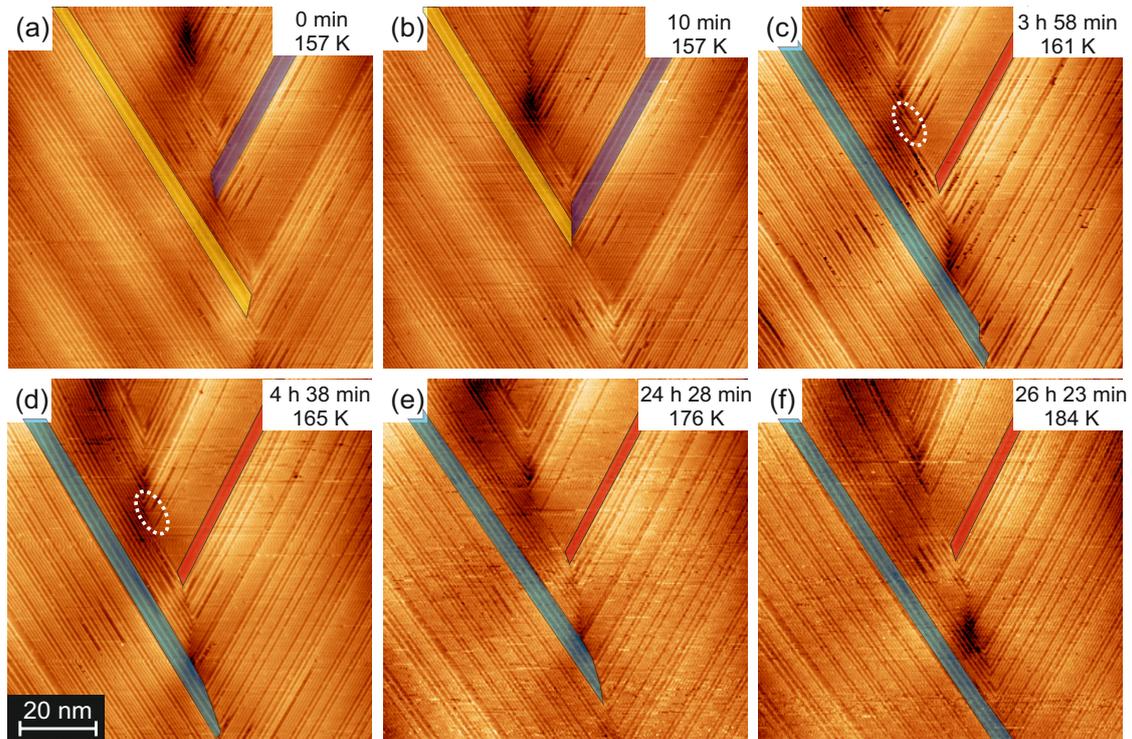


Abbildung 5.18 Ausgewählte RTM-Aufnahmen vom Grenzbereich zwischen zwei ($p \times 1$)-Domänen bei der Umkehr des Temperaturverlaufs. Zur Verdeutlichung der Ausbreitungsdynamik ist in jeder Domäne ein markanter Modulationsbereich farblich markiert. (a) Die Proben­temperatur wird solange gesenkt, bis bei $T = 157\text{ K}$ eine Grenz­bewegung auftritt. (b) Die Domänengrenze verschiebt sich bei konstanter Temperatur nach links. (c) Umkehr des Temperaturverlaufs nach 4 Stunden. (d) Geringfügige Verschiebung der Grenze nach links bei steigender Temperatur (markierter Oberflächenbereich). (e) Stabilisierung der Domänengrenze bei $T = 176\text{ K}$ nach etwa 24 Stunden. (f) Umkehr der Grenzverschiebung bei weiter Erhöhung der Temperatur ($T = 184\text{ K}$, Grenz­bewegung nach rechts).

der Temperatur verläuft das Streifenwachstum nun nach rechts [vgl. Abb. 5.18 (f)]. Dabei tritt zwischen $T = 157\text{ K}$ und $T = 176\text{ K}$ eine deutliche Hysterese auf. Im Gegensatz zum Abkühlen der Probe erfolgt beim Erwärmen keine Ausbreitung der Streifen bei konstanter Temperatur.

5.4 Dimermodell und Diskussion

Durch die vorgestellten RTM-Messungen konnte das Phasendiagramm von IrTe_2 um einen weiteren Phasenübergang erster Ordnung bei $T_S = 180\text{ K}$ erweitert werden. Die beobachteten Modulationen (5×1 , $p \times 1$, 6×1) sind mit 2er- und 3er Atomblocken aufgebaut.

Temperaturabhängige Messungen zeigen den Rückgang der 2er-Blöcke am zweiten Phasenübergang. Zunächst erfolgt bei T_S eine sprunghafte Änderung der Modulation von (5×1) auf ($p \times 1$). Verringert man im weiteren Verlauf die Proben­temperatur, so folgt eine stetige Abnahme der 2er-Blöcke. Am Ende dieses Prozesses steht ein weitgehend aus 3er-Blöcken bestehender (6×1)-Grundzustand, der unabhängig voneinander von weiteren RTM-Gruppen beobachtet wurde [18, 107].

Das Erreichen der reinen (6×1)-Oberfläche scheint durch Energiebarrieren und die Proben­qualität erschwert zu sein. So konnten Pascut *et al.* sowohl den Einfluss der Proben­qualität,

als auch der Temperatur-Historie nachweisen [112]. Schlechter gewachsene IrTe₂-Kristalle enden in einem Zustand höherer 2er-Block-Dichte, ein geeigneter Temperaturverlauf hingegen stabilisiert die Probe in der (8×1)-Modulation.

In einer aktuellen Veröffentlichung werden die 2er-Blöcke als Solitonen bezeichnet [115]. In diesem Zusammenhang ist ein Soliton als lokale Grenze zwischen zwei entkoppelten, eindimensionalen Ladungsdichtewellen mit festem Phasenunterschied zu sehen [116–118]. Im Falle von IrTe₂ herrscht in wissenschaftlichen Kreisen mittlerweile Einigkeit darüber, dass die Modulation keinen reinen LDW-Charakter besitzt. Der in der Veröffentlichung verwendete Terminus Soliton kann Folglich nur zur Anschaulichkeit beitragen, aber kein physikalisches Modell darstellen.

Der Rückgang der 2er-Blöcke geht einher mit einem Anstieg von Te-Dimeren in den 3er-Atomblöcken. Der (6×1)-Grundzustand verfügt somit über die höchste Dichte an Dimeren auf der Oberfläche. Betrachtet man das in Abb. 5.3 vorgestellte Modell der (5×1)-Struktur, so entsteht mit jedem Te-Dimer ein Ir-Dimer in der darunterliegenden Ebene.

Die Ausbildung der Ir-Dimere wird in zahlreichen Veröffentlichungen als treibende Kraft zur Bildung der Ladungsdichtemodulation erachtet [17, 103, 105, 112, 114].

Die in den Messungen beobachtete Zunahme der Te-Dimere und das Erreichen des gesättigten (6×1)-Grundzustandes decken sich mit den Ergebnissen aus den genannten Veröffentlichungen.

6 Eisen auf Rhodium(001)

Als letztes Probensystem werden in der vorliegenden Arbeit ultradünne Eisenschichten auf Rhodium(001) betrachtet. Eisen gehört zur Gruppe der Übergangsmetalle und ist bei Raumtemperatur zusammen mit Cobalt und Nickel als einziges Element ferromagnetisch. Die Magnetisierung entsteht dabei durch die Energieminimierung der 3d-Elektronen. Die 3d-Orbitale der Eisenatome zeigen aufgrund ihres leichten Überlappens eine Austauschwechselwirkung. Aufgrund des Pauli-Prinzips kann dadurch bei einer Gleichrichtung der magnetischen Momente aller 3d-Elektronen die Gesamtenergie minimiert werden, wobei die Energiedifferenz als Austauschenergie bezeichnet wird [119].

Unterhalb der Übergangstemperatur von $T = 1043$ K liegt das Volumenmaterial Eisen in kubisch-raumzentrierter Kristallstruktur als ferromagnetisches α -Eisen, auch Ferrit genannt, vor [119]. Oberhalb dieser Temperatur ist die nicht magnetische γ -Phase mit einer kubisch-flächenzentrierten Kristallstruktur (fcc, engl. *face-centered cubic*) stabil [119].

Für dünne Fe-Schichten zeigen sowohl theoretische Vorhersagen als auch experimentelle Ergebnisse die Möglichkeit der Stabilisierung eines antiferromagnetischen Zustandes durch eine vom Substrat stabilisierte fcc-Kristallstruktur [120, 121]. Die genaue Struktur hängt vom verwendeten Substrat ab. Verwendet man die (001)-Oberfläche von fcc-Rhodium mit einem Nächsten-Nachbar-Abstand von $a_{\text{Rh}} = 0,269$ nm [122], so liegt dieser zwischen den Abständen von bcc- (0,287 nm) und fcc-Eisen (0,253 nm) [23]. Ein System aus ultradünnen Eisenschichten auf Rh(001) stellt somit eine interessante Basis für magnetische Strukturen dar.

Zunächst werden in Kapitel 6.1 die für diese Arbeit relevanten Veröffentlichungen vorgestellt. Darauf folgt in Kapitel 6.2 die Beschreibung der Probenpräparation, die aus der Reinigung des Rhodium-Kristalls und einer anschließenden Aufbringung geeigneter Eisenschichten besteht.

In Kapitel 6.3 werden die durchgeführten Messungen vorgestellt. Dabei wird zunächst in Abschnitt 6.3.1 eine Wachstumsstudie der Fe-Filme auf Rh(001) präsentiert, bevor in Abschnitt 6.3.2 eine erstmals auf (2-4) ML dicken Fe-Filmen beobachtete Ladungsdichtemodulation (LDM) gezeigt wird. In Abschnitt 6.3.3 werden in kurzer Form magnetische Eigenschaften der unterschiedlichen Bedeckungen vorgestellt. Der Zusammenhang zwischen den beobachteten ferromagnetischen Domänen und der LDM wird daraufhin in Abschnitt 6.3.4 besprochen.

Zuletzt werden in Kapitel 6.4 die Messergebnisse im Hinblick auf die physikalische Ursache des elektronischen Signals diskutiert.

6.1 Stand der Forschung

In diesem Kapitel werden die bisher veröffentlichten Ergebnisse über die Struktur, das Wachstum und die magnetischen Eigenschaften von Fe-Filmen auf Rh(001) erläutert. Die Ergebnisse sind größtenteils widersprüchlich, was die Notwendigkeit einer reproduzierbaren Probenpräparation unterstreicht.

Frühe LEED- und AES-Studien von Hezaveh *et al.* berichteten 1986 von pseudomorph gewachsenen fcc-Filmen bis zu einer Dicke von 30 Å, was in etwa 17 ML entspricht [123]. Eine quantitative *I-V*-LEED Studie von Begley *et al.* bestätigte pseudomorphes Lagenwachstum für die ersten 3 ML Eisen [124]. Bedeckungen mit mehr als 7 ML liegen hingegen in einer unter Spannung stehenden tetragonal-raumzentrierten Kristallstruktur (bct, engl. *body-centered tetragonal*) vor.

Nahezu zeitgleich veröffentlichten Egawa *et al.* eine LEED-Studie über das Wachstum von Fe-Filmen bei einer Substrattemperatur von $T = 350$ K während des Aufdampfens [125]. Die so entstandenen Filme liegen bis 20 ML Dicke in einer fcc-Kristallstruktur vor.

Hwang *et al.* zeigten 1999 mittels LEED und magneto-optischer Messungen des Kerr-Effektes bei $T = 80$ K, dass die ersten 6 ML Eisen auf Rhodium pseudomorph zur fcc-Oberfläche wachsen [21]. Jeglicher Ferromagnetismus, sowohl planar zur Ebene, als auch perpendicular zur Oberfläche ist bis einschließlich der sechsten ML unterdrückt. Die erwartete völlig relaxierte bcc-Kristallstruktur von Eisen wird ab 12 ML Filmdicke erreicht. Dazwischen kommt es zu einem strukturellen und magnetischen Phasenübergang.

Hayashi *et al.* bestätigen 2001 mithilfe von RHEED-Messungen (engl. *reflection high energy electron diffraction*) das pseudomorphe Wachstum. Ihre Messungen zeigen dies jedoch bei bis zu 12 ML dicken Eisenfilmen [20]. Ergebnisse mit Röntgenbeugungsmethoden belegen gestauchtes Eisenwachstum auf der Rh(001)-Oberfläche in Richtung der Oberflächennormalen, welches mit zunehmender Schichtdicke relaxiert. Bei 6 ML dicken Fe-Schichten erreicht der Ebenenabstand mit $a = 1,66$ Å sein Maximum und bleibt bei zunehmender Schichtdicke konstant. Aufgrund der Ergebnisse schlagen Hayashi *et al.* einen kontinuierlichen Wechsel von einer tetragonal-flächenzentrierten (001)-Struktur (fct, engl. *face-centered tetragonal*) bei einer Monolage Fe-Bedeckung zu einer verzerrt kubisch-raumzentrierten (110)-Struktur bei Bedeckungen ab 6 Monolagen vor.

Passend dazu stimmen die Ergebnisse der zirkular-magnetischen Röntgendiffraktion (X-MCD, engl. X-ray magnetic circular dichroism) Messungen bei 6 ML Schichtdicke mit den vom Volumenmaterial von Eisen bekannten Werten überein. Bei dieser Bedeckung tritt somit Ferromagnetismus perpendicular zur Ebene und ein Phasenwechsel hin zu einer dem Volumenmaterial ähnlichen bcc-Struktur auf.

Das X-MCD-Signal bei kleineren Bedeckungen enthält keinerlei Anzeichen für eine Magnetisierung der Mono- und Doppellage. Für drei, vier und fünf ML Bedeckung beobachtet man eine planare ferromagnetische Ordnung. Zwischen der 5ten und 6ten ML tritt somit ein Umorientierung der ferromagnetischen Ausrichtung auf.

Eine Schwäche der vorgestellten Experimente liegt in der Einschränkung auf ferromagnetische Signale. Jede Form von Magnetismus mit einer verschwindenden makroskopischen Gesamtordnung nach außen wird in den Ergebnissen nicht berücksichtigt. Somit stellt sich die Frage, ob sich bei ultradünnen Filmen antiferromagnetische Strukturen bilden.

Theoretische Berechnungen von Spišák und Hafner aus dem Jahr 2006 zeigen für die Monolage Fe auf Rh(001) eine starke Hybridisierung der beteiligten d-Bänder an der Grenzschicht, was zu einer planaren antiferromagnetischen Ordnung führt. Ab 2 ML Bedeckung tritt Ferromagnetismus im tetragonal verzerrten Eisenfilm auf [22].

Unabhängig davon bestätigen Berechnungen mit Dichtefunktionaltheorie von Al-Zubi *et al.* für die Monolage Antiferromagnetismus planar zur Ebene. Die genaue Struktur weist eine $c(2 \times 2)$ -Form auf [19].

Diese Ergebnisse zeigen, dass weitere Untersuchungen von ultradünnen Fe-Schichten auf Rhodium mit lateraler, atomarer Auflösung notwendig sind. Takada *et al.* veröffentlichten 2013 eine Arbeit, in der sie LEED, MOKE (Magnetooptischer Kerr-Effekt) und SP-RTM Methoden kombinierten [23]. Darin untersuchen sie Filmdicken bis zu 6 Monolagen Eisen. Das Wachstum der Schichten verläuft zunächst pseudomorph und Lage für Lage. Ab der vierten Lage bilden sich vermehrt Inseln aus, was sowohl anhand von RTM-Aufnahmen, als auch durch das Verwischen des LEED-Signals sichtbar wird. MOKE-Messungen zeigen für eine Monolage Bedeckung erneut kein Signal. Fe-Filme mit zwei und drei ML Dicke weisen eine perpendikulare ferromagnetische Orientierung auf. Ab vier ML Bedeckung wechselte die magnetische Orientierung von perpendikular zu planar.

SP-RTM-Messungen einer Monolage Fe auf Rh(001) ergeben eine komplexe magnetische Struktur mit einer Nettomagnetisierung gleich null. Aufgrund der Ergebnisse mit unterschiedlich magnetisierten Spitzen (planar und perpendikular, vgl. Abschnitt 4.3.4) schlagen Takada *et al.* als Modell eine (2×3) -Struktur vor, wobei die einzelnen Atome einen planaren und einen perpendikularen Anteil besitzen. Um dieses Modell zu untermauern, werden detaillierte theoretische Berechnungen benötigt, die bis jetzt noch ausstehen.

6.2 Probenpräparation

Die Herstellung einer sauberen Rh(001)-Oberfläche ist in der Literatur mit einer Vielzahl von unterschiedlichen Methoden beschrieben. Diese bestehen einheitlich aus sich wiederholenden Zyklen von Kathodenzerstäuben (engl. *Sputtern*) bei Raumtemperatur oder 900 K [23] und anschließendem Heizen der Probe. Die Parameter des Heizvorgangs reichen in den verschiedenen Veröffentlichungen von 900 K [23, 124] bis 1600 K [21] bei einer Dauer von 5 min [20] bis zu einer Stunde [124].

Für die selbst hergestellten Proben variiert die Dauer des in Kapitel 3.1 vorgestellten *Sputter*-Prozesses je nach Grad der Verschmutzung des Rhodium-Kristalls zwischen wenigen Minuten und etlichen Stunden. Dabei werden Ar^+ -Ionen mit Beschleunigungsspannungen von $U = (0,5 - 1)$ keV verwendet und auf die kalte oder heiße Probenoberfläche geleitet. Der Heizvorgang bei $T_{\text{Heiz}} = 1300$ K beträgt einige Minuten.

Zusätzlich sind nach dem bereits in Kapitel 4.1 beschriebenen Vorgehen Kohlenstoff-Verunreinigungen durch Erwärmen in einer Sauerstoff-Umgebung beseitigt worden. Der Gasdruck während des O_2 -Heizens bei $T_{\text{Heiz}} \approx 1070$ K beträgt dabei $p = 2 \cdot 10^{-8}$ mbar. Die entstandenen Kohlenstoffverbindungen können durch Stoßerhitzen auf $T_{\text{SE}} \approx 1300$ K entfernt werden. Je nach Zustand der Rh-Oberfläche, also je nach Anzahl der Kohlenstoff-Atome oder anderer Verunreinigungen, werden die hier beschriebenen Methoden angewen-

det, um eine möglichst saubere Oberfläche zu erhalten.

Ultradünne Eisenfilme werden bei Raumtemperatur mit einem Elektronenstoß-Verdampfer aufgebracht. Die Aufdampfrate beträgt dabei $\frac{dN}{dt} \approx 2 \frac{\text{ÅL}}{\text{min}}$. Die Qualität des Fe-Films hängt von der Reinheit der Rh(001)-Oberfläche und dem Druck während des Aufdampfens ab. Dieser sollte aufgrund von Erfahrungswerten kleiner als $p = 3 \cdot 10^{-10}$ mbar sein.

6.3 Experimentelle Beobachtungen

6.3.1 Wachstumsverhalten der Eisenfilme

Abbildung 6.1 (a) zeigt die Rhodium(001)-Oberfläche nach dem *Sputtern* der Probe bei $T_{\text{Sputter}} \approx 700$ K und dem anschließenden Heizen bei $T_{\text{Heiz}} \approx 960$ K. Die ausgeprägten Versetzungen entlang der Stufen und die hügelartige Bereiche auf den Terrassen können durch eine zu geringe Nachheiztemperatur erklärt werden. Zudem sind in Abb. 6.1 (b) eine Vielzahl kleinerer Kohlenstoff-Verunreinigungen sichtbar, sodass im weiteren Vorgehen der Rh-Kristall zusätzlich in einer O_2 -Umgebung geheizt wird. Die Art der Verunreinigung kann mit Auger-Spektroskopie bestimmt werden. Die dabei entstehenden Signale von Kohlenstoff stimmen mit der Verringerung der Defekte überein [Abb. 6.1 (b)]. Ein Großteil der bisherigen Präparationsmethoden verzichtet auf die Oberflächenbehandlung mit Sauerstoff, einzig Hwang *et al.* erwähnen die Notwendigkeit dieses Verfahrens [21].

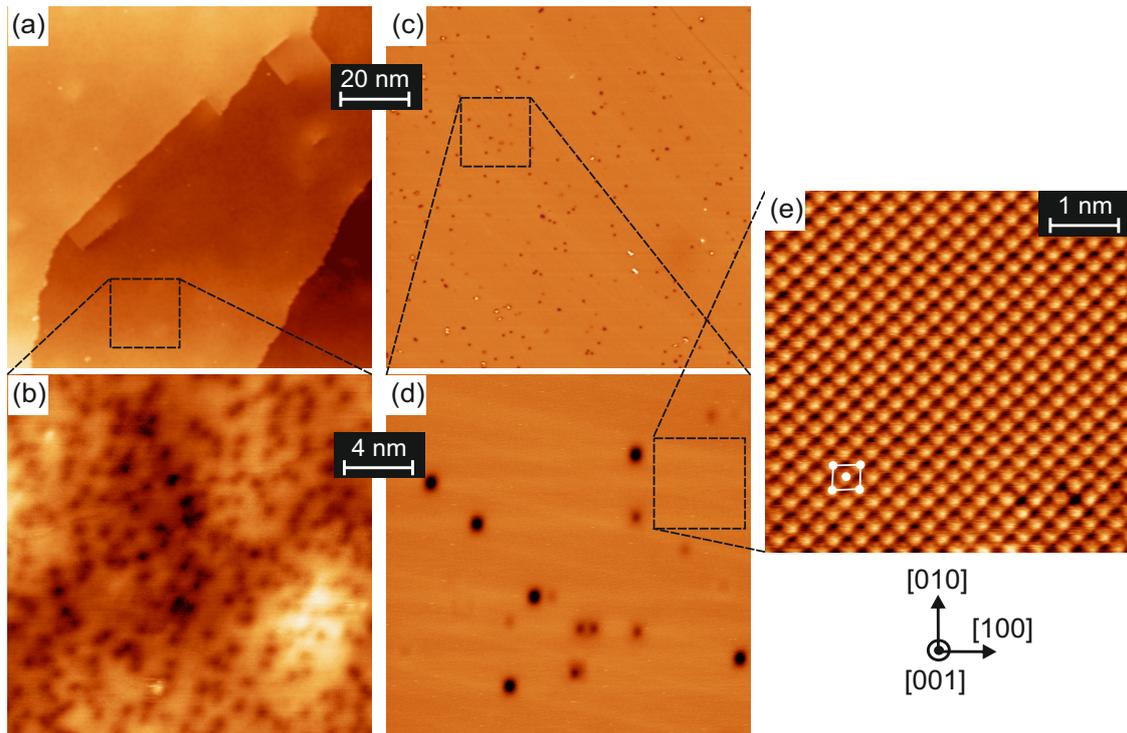


Abbildung 6.1 RTM-Aufnahmen der Rh(001)-Oberfläche. (a) Stufenversetzungen und Oberflächenunebenheiten prägen die Übersichtsaufnahme ($T_{\text{Sputter}} \approx 700$ K, $T_{\text{Heiz}} \approx 960$ K). (b) Vergrößerung des in (a) markierten Bereichs. Kohlenstoff-Verunreinigungen kontaminieren die Oberfläche. (c) Saubere Oberfläche nach wiederholter Präparation ($T_{\text{Sputter}} \approx 700$ K, $T_{\text{Heiz}} \rightarrow 1300$ K). (d) Vergrößerung des in (c) markierten Bereichs. Starker Rückgang der Kohlenstoff-Verunreinigungen durch zusätzliches O_2 -Heizen der Probe. (e) fcc-Kristallstruktur der atomar aufgelösten Rh(001)-Oberfläche mit einem Nächster-Nachbar-Abstand von $a_{\text{Rh}[110]} = (0,26 \pm 0,02)$ nm.

An dieser Stelle wird darauf hingewiesen, dass die in Abb. 6.1 (a) gezeigte Oberfläche stark der von Takada *et al.* gezeigten, sauberen Oberfläche ähnelt (vgl. mit Abb. 2(a) in Ref. [23]).

Die Erhöhung der Heiztemperatur auf bis zu $T_{\text{Heiz}} \approx 1300 \text{ K}$ und wiederholte Präparationsvorgänge unter Sauerstoffatmosphäre erzeugen eine saubere Oberfläche, bei der alle großflächigen Defekte verschwunden sind [vgl. mit Abb. 6.1 (c)]. In Abb. 6.1 (d) ist eine deutliche Verminderung der Verunreinigungen zu sehen. Die Anzahl der Kohlenstoff-Verunreinigungen reduziert sich auf etwa 200 Stück pro $(100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm})$ -Oberflächenbereich, was eine Defektdichte der obersten Rh-Lage von unter 0,2% bedeutet [Unter der Annahme von $13,9 \text{ Atome/nm}^2$ für pseudomorph gewachsenes Eisen auf Rhodium(001)]. Größere, atomar flache Bereiche können nun problemlos gefunden werden. Abbildung 6.1 (e) zeigt die Rh(001)-Oberfläche mit atomarer Auflösung. Es ist eine quadratische Anordnung der Atome zu erkennen. Der Atomabstand in [100]-Richtung wird mittels FFT-Analyse auf $a_{\text{Rh}[100]} = (0,37 \pm 0,02) \text{ nm}$ bestimmt. Daraus ergibt sich ein Nächster-Nachbar-Abstand von $a_{\text{Rh}[110]} = (0,26 \pm 0,02) \text{ nm}$, der gut mit dem Literaturwert von $a_{\text{Rh}} = 0,269 \text{ nm}$ übereinstimmt [122].

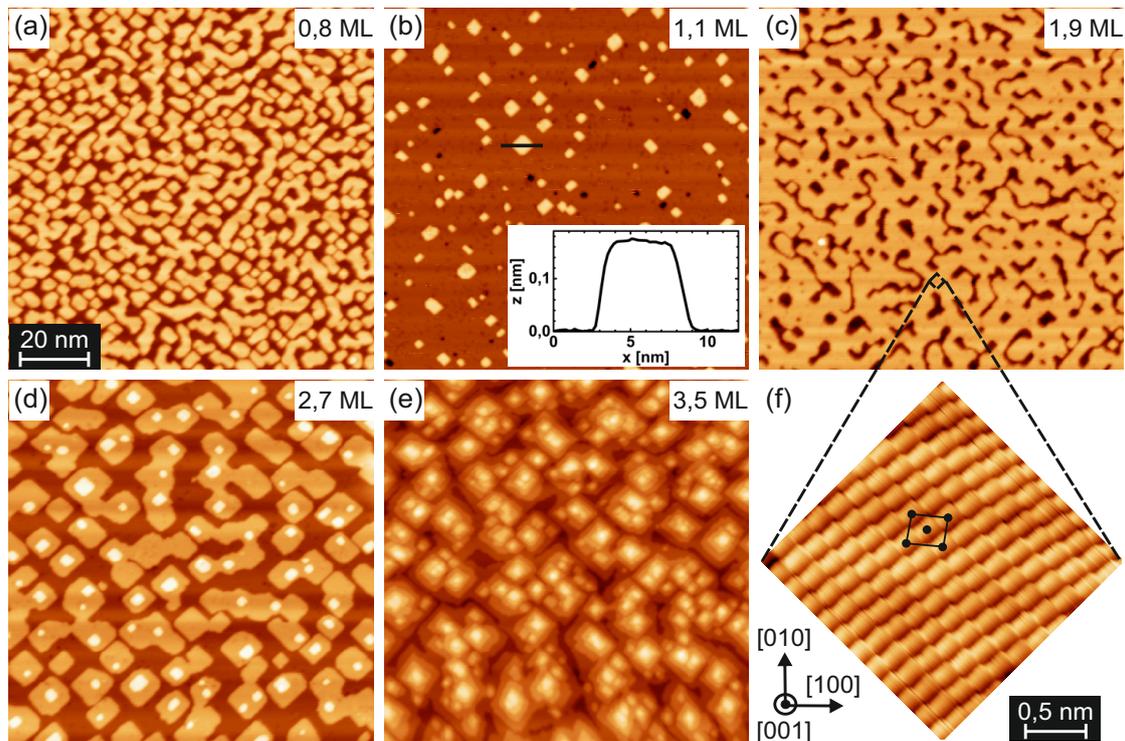


Abbildung 6.2 Topographische RTM-Übersichtsaufnahmen verschiedener Fe-Bedeckungen auf einer Rh(001)-Oberfläche. Für Bedeckungen bis $\theta \approx 2 \text{ ML}$ verläuft das Wachstum nach dem Schema von Stranski-Krastanow. Für $\theta > 2 \text{ ML}$ entstehen hohe Inseln auf der Doppellage Eisen. (a) Eine Vielzahl monoatomarer Inseln dominiert die Topographie bei $\theta \approx 0,8 \text{ ML}$. (b) Nahezu geschlossene Monolage Eisen bei $\theta \approx 1,1 \text{ ML}$. Die zweite Atomlage beginnt an den dicht beieinander liegenden Wachstumskeimen. Die Stufenhöhe beträgt $d_{\text{Fe}} \approx 0,17 \pm 0,01 \text{ nm}$ (vgl. *Inset*). (c) Nahezu vollständig geschlossene Doppellage von Eisen bei $\theta \approx 1,9 \text{ ML}$. (d) Bedeckung der Oberfläche mit drei und vier Monolagen dicken Inseln bei $\theta \approx 2,7 \text{ ML}$. (e) Bedeckung der Oberfläche mit bis zu fünf Monolagen dicken Inseln bei $\theta \approx 3,5 \text{ ML}$. (f) Atomare Auflösung der pseudomorph gewachsenen Fe-Doppellage [$a_{\text{Fe}} = (0,26 \pm 0,1) \text{ nm}$].

Auf die so entstandene, atomar flache Rh(001)-Oberfläche wird bei $T \approx (293-315)$ K Eisen aufgedampft. Eine leicht erhöhte Substrattemperatur resultiert in einem besseren Lagen-Wachstum. Aufdampfparameter größer als $T = 315$ K werden vermieden, um eine Oberflächenrekonstruktion durch die Bildung von Legierungen oder die Diffusion von Eisen-Atomen in den Rhodium-Kristall zu verhindern (Daten hier nicht gezeigt).

In den Abbildungen 6.2 (a)–(e) ist die Probenoberfläche mit unterschiedlichen Bedeckungen $\theta = (0, 8-3, 5)$ ML dargestellt. Eine Monolage ist dabei als geschlossene, pseudomorphe Schicht auf der (001)-Oberfläche von Rhodium zu verstehen. Höhere Bedeckungen werden durch die Auswertung der in den RTM-Aufnahmen sichtbaren Flächen angegeben. Das Wachstum verläuft nach dem Schema von Stranski-Krastanow, wobei kleine Einschränkungen im Hinblick auf das theoretische Modell zu beobachten sind [126]. Die ersten beiden Atomlagen entstehen pseudomorph. Die Wachstumskeime befinden sich im Abstand von wenigen Nanometern, sodass eine Vielzahl kleiner Inseln entsteht. Diese verbinden sich erst kurz vor der vollständigen Bedeckung bei $\theta = 1$ ML oder $\theta = 2$ ML.

Eine unvollständige Mono- oder Doppellage besteht aus einem Geflecht zusammenhängender Inseln [vgl. mit den Abbildungen 6.2 (a) und (c)]. Wird der Oberfläche etwas mehr Material zur Verfügung gestellt, als für die Mono- oder Doppellage benötigt wird, sieht man die hohe Dichte der Wachstumskeime [vgl. mit $\theta = 1, 1$ ML in Abb. 6.2 (b)]. Bei $\theta > 2$ ML beginnt inselartiges Wachstum. In Abb. 6.2 (d) ist bei 2,7 ML bereits deutlich die vierte Atomlage sichtbar und in Abb. 6.2 (e) bei 3,5 ML die fünfte Atomlage. Die Ausbildung von vielen kleinen Inseln erschwert die RTM-Messungen erheblich und der Versuch höhere Bedeckungen zu untersuchen war deswegen nicht erfolgreich.

Die quadratisch angeordnete Fe-Oberfläche auf der Doppellage ist in Abb. 6.2 (f) zu sehen. Um den Einfluss von lateralem Drift zu minimieren, erfolgt die Bestimmung der Gitterkonstanten entlang der schnellen Aufnahme-Richtung [100]. Der Nächste-Nachbar-Abstand beträgt in den Messungen $a_{\text{Fe}} = (0, 26 \pm 0, 1)$ nm und ist somit um 3% größer als der Literaturwert von $a_{\text{Fe(fcc)}} = 0, 253$ nm, stimmt jedoch genau mit dem zuvor gezeigten Wert der sauberen Rh(001)-Oberfläche überein. Die Streckung der Gitterparameter und das daraus resultierende pseudomorphe Wachstum wird durch die abweichende Gitterkonstante des zugrundeliegenden Rh(001)-Gitters verursacht ($a_{\text{Rh}} = 0, 269$ nm).

Bei pseudomorph gewachsenen Schichten mit verzerrten Gitterparametern in der Oberflächenebene bleibt in einfacher Näherung die erwartete Atomanzahl-pro-Volumen $[\frac{N}{V}]$ zum relaxierten Volumenmaterial konstant [23, 127]. Im vorliegenden Fall hat die in der (001)-Ebene gestreckte Eisen fcc-Struktur demzufolge eine Verkleinerung der Abstände in Richtung des [001]-Oberflächenvektors zur Folge. Die Stufenhöhe beträgt bei einer fcc-Struktur in [001]-Richtung

$$d_{\text{Stufe}} = \frac{\sqrt{2} \cdot a_{\text{X(fcc)}}}{2}. \quad (6.1)$$

Für Fe auf Rh(001) ergibt sich als Stufenhöhe $d_{\text{Stufe}} = \frac{\sqrt{2} \cdot a_{\text{Fe(fcc)}}}{2} = 0, 178$ nm. Betrachtet man zum Vergleich die in Abb. 6.2 (b) eingezeichnete Höhenlinie über einer monoatomaren Fe-Insel, so ergibt sich qualitativ im Einklang mit der erwarteten Verkleinerung für die experimentelle Stufenhöhe $d_{\text{Fe}} = (0, 17 \pm 0, 01)$ nm.

6.3.2 Elektronische Struktur

Der nächste Abschnitt befasst sich mit den elektronischen Eigenschaften der untersuchten Eisenfilme. Parallel zu den zuvor behandelten Probensystemen Cr auf W(110) und IrTe₂ findet man ab 2 Monolagen Fe auf Rh(001) eine vergleichbare Modulation.

In Abb. 6.3 wird die Ladungsdichtemodulation auf einer vollständig geschlossenen Doppel-lage gezeigt. Die Streifen verlaufen rechtwinklig zueinander in [100]- und [010]-Richtung. Die Abbildungen 6.3 (a) und (b) wurden in einem zeitlichen Abstand von $\Delta t \approx 4$ min aufgenommen. Die gestrichelt markierten Bereiche zeigen Veränderungen der Modulation. Die Orientierung der Streifen wechselt von der [010]-Richtung in Abb. 6.3 (a) zur [100]-Richtung in Abb. 6.3 (b). Messungen an einem zweiten RTM bei bis zu $T_{\text{RTM}} = 4,2$ K bestätigen dieses Verhalten auch bei tieferen Temperaturen. Der in Abb. 6.3 (a) mit einem Pfeil markierte Bereich zeigt eine Art Schachbrettmuster und deutet auf die Superposition der Modulationen unterschiedlicher Richtungen hin.

Die Auswertung der Periodizität mithilfe einer FFT-Analyse [Inset in Abb. 6.3 (b)] ergibt $\lambda_{[010]} = (1,23 \pm 0,10)$ nm und $\lambda_{[100]} = (1,06 \pm 0,09)$ nm. Die angegebenen Fehler beziehen sich auf die Auswertung der RTM-Aufnahmen. Der Unterschied zwischen den beiden Richtungen entsteht aufgrund von thermischen Drift. $\lambda_{[010]}$ liegt entlang der schnellen Aufnahme- richtung und stellt somit den genaueren Wert dar. Die beiden Wellenvektoren der LDM betragen somit $q_{[100]} = [(0,30 \pm 0,03), 0, 0]$ und $q_{[010]} = [0, (0,30 \pm 0,03), 0]$.

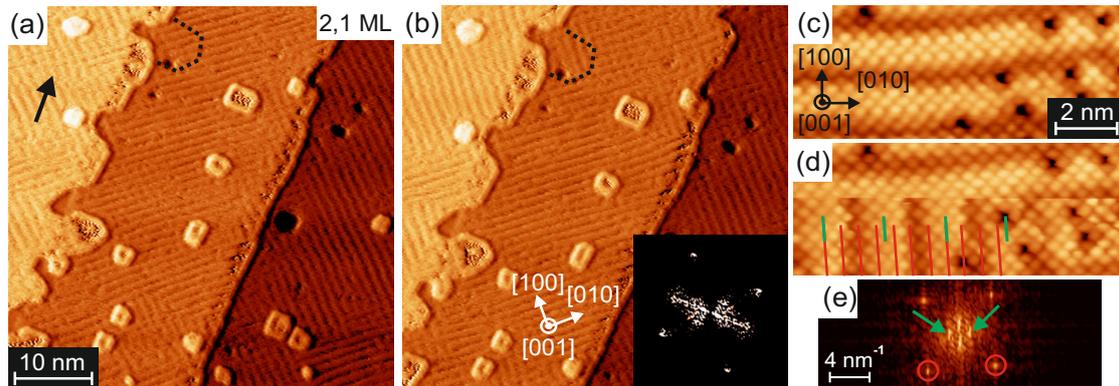


Abbildung 6.3 (a) und (b) Aufeinanderfolgende RTM-Aufnahmen desselben Oberflächenbereichs bei $\theta = 2,1$ ML zeigen eine Modulation mit Streifen entlang der [100]- und [010]-Richtung ($U = 4$ mV, $I = 300$ pA $T = 33$ K). Mithilfe des im *Inset* von (b) gezeigten FFT-Signals erhält man die Periodizität $\lambda_{[010]} = (1,23 \pm 0,10)$ nm und $\lambda_{[100]} = (1,06 \pm 0,09)$ nm. Die Oberflächenmodulation kann aufgrund energetischer Schwankungen wechseln [vgl. den gestrichelt markierten Bereich in (a) und (b)]. Durch eine teilweise Überlagerung der Streifen tritt eine zeitlich instabile Superposition auf [vgl. Pfeil in (a)]. (c) und (d) (Daten dankbar erhalten von Jens Kügel, vgl. mit Ref. [128]) Aufeinanderfolgende RTM-Aufnahmen desselben Oberflächenbereichs zeigen einen Richtungswechsel der LDM mit atomarer Auflösung ($U = -10$ mV, $I = 200$ pA $T \approx 5$ K). Dabei tritt innerhalb der Oberflächenebene keine sichtbare strukturelle Veränderung auf. In (d) wird der Zusammenhang zwischen Ladungsdichtemodulation und atomarer Struktur gezeigt. Die roten Linien markieren dabei jede zweite Atomreihe in [010]-Richtung, die grünen Linien den Mittelpunkt der Streifen. (e) FFT-Signal der RTM-Aufnahme des unteren Bereiches von (d). Die roten Kreise markieren die reziproken Gitterpunkte $(0,1)$ und $(0,\bar{1})$, die grünen Pfeile das von der Ladungsdichtemodulation erzeugte zusätzliche Signal.

In den Abbildungen 6.3 (c) und (d) wird bei $T = 4,2\text{ K}$ eine spontane Veränderung der Modulation mit atomarer Auflösung gezeigt (Daten dankbar erhalten von Jens Kügel, vgl. mit Ref. [128]). Im Hinblick auf die Messgenauigkeit findet der Wechsel der Streifenrichtung ohne erkennbare Veränderung der atomaren Struktur statt. Eine rekonstruktive Neuordnung der Gitterparameter wird somit als Ursache der Modulation ausgeschlossen. Dabei würde die Verschiebung der Atome im Größenbereich von 10-20% liegen [129].

In Abb. 6.3 (c) ist der inkommensurable Zusammenhang zwischen LDM und atomarer Struktur gezeigt. Die roten Linien markieren dabei jede zweite Atomreihe in $[010]$ -Richtung, die grünen Linien den visuellen Mittelpunkt der Streifen. Rein optisch betrachtet erscheint die Modulation in diesem Beispiel kommensurabel zur atomaren Struktur, eine genauere Auswertung erfolgt deshalb durch eine FFT-Analyse [vgl. Abb. 6.3 (e)].

Der rot markierte doppelte Atomreihenabstand beträgt $a_{[010]} = (0,38 \pm 0,01)\text{ nm}$, der grün markierte Abstand zwischen den Streifen $\lambda_{[010]} = (1,25 \pm 0,10)\text{ nm}$. Betrachtet man die beiden Größen, so ergibt sich ein Verhältnis von $\frac{\lambda_{[010]}}{\frac{1}{2}a_{[010]}} \approx 6,6 \pm 0,5$ zwischen den Atomreihen und der LDM. Aufgrund dieses Ergebnisses und weiterer hier nicht gezeigter Messungen, bei denen das Verhältnis von LDW und Kristallstruktur ebenfalls rational, jedoch nicht ganzzahlig, ist, wird von einem inkommensurablen Zusammenhang zwischen der LDW und dem Kristallgitter ausgegangen.

Die in Abb. 6.3 dargestellte LDM erscheint auch auf der dritten und vierten Monolage Fe auf Rh(001). Abbildung 6.4 (a) zeigt die Oberfläche mit einer Bedeckung von $\theta \approx 2,9\text{ ML}$. Es sind Bereiche der zweiten, dritten und vierten Lage zu sehen. Die LDM verläuft wieder entlang der $[100]$ - und $[010]$ -Richtungen. Für höhere Bedeckungen ergibt sich eine größere Periodizität. In Abb. 6.4 (b) ist die in Abb. 6.4 (a) rot markierte Schnittlinie entlang der $[100]$ -Richtung dargestellt, in Abb. 6.4 (c) die grün markierte.

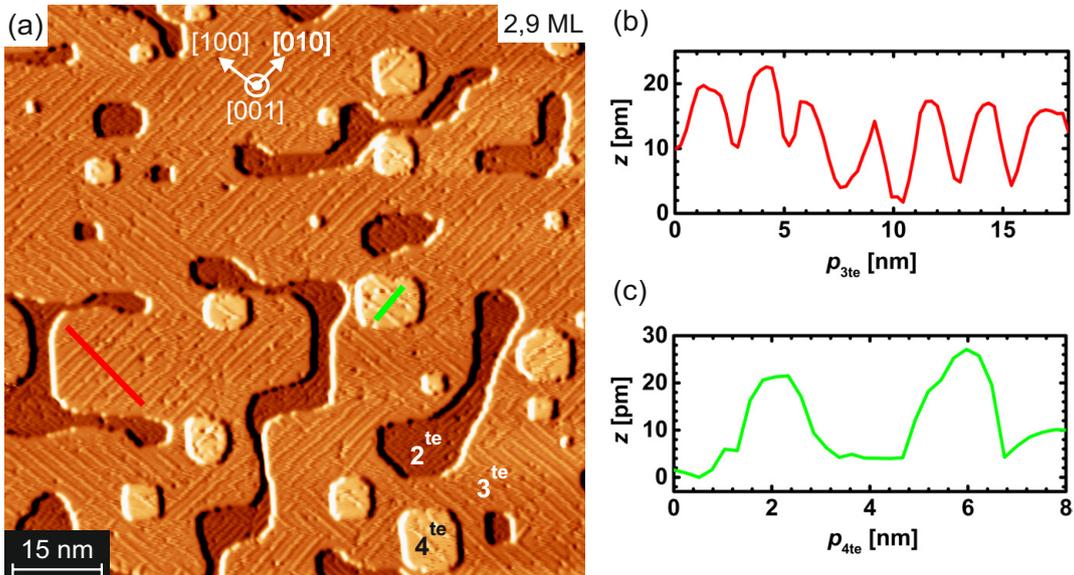


Abbildung 6.4 (a) RTM-Aufnahmen bei $\theta = 2,9\text{ ML}$ ($U = -700\text{ mV}$, $I = 100\text{ pA}$, $T \approx 5\text{ K}$). Zusätzlich zur Modulation auf der Doppellage bilden sich auch auf der dritten und vierten Lage Eisen periodische Streifen entlang der $[100]$ - und $[010]$ -Richtung. (b) und (c) Linienprofil entlang der markierten Wege. Die Korrugation der Modulation beträgt bis zu $z = 20\text{ pm}$. Die Periodizität kann mithilfe der Topographie zu $\lambda_{3te} = (2,5 \pm 0,4)\text{ nm}$ und $\lambda_{4te} = (3,6 \pm 0,6)\text{ nm}$ bestimmt werden.

Die Auswertung erfolgt mithilfe des Linienprofils. Die Abstände der Streifen auf der dritten Lage betragen $\lambda_{3te} = (2,5 \pm 0,4)$ nm und auf der vierten Lage $\lambda_{4te} = (3,6 \pm 0,6)$ nm. Die Vergrößerung der Periodizität λ_x mit zunehmender Schichtdicke x des Fe-Films erinnert an die Vergrößerung des Spin-Spiralen-Vektors bei Fe-Filmen auf Kupfer(001) [130]. Die Spin-Spirale entsteht in diesem Probensystem durch das *Nesting* der Fermi-Flächen. Das Ausschließen einer rekonstruktiven Neuordnung der Gitterparameter, die Analogie zum *Nesting* der Fermi-Flächen bei Fe auf Cu(001) und die gezeigte Superposition der Modulationen deuten auf eine Ladungsdichtewelle als mögliche Ursache der beobachteten LDM. Die folgenden Unterabschnitte zeigen spannungs- und temperaturabhängige Resultate mit denen diese These gestützt wird.

6.3.2.1 Spannungsabhängigkeit der elektronischen Struktur

In Abb. 6.5 (a) wird bei einer Bedeckung $\theta = 2,1$ ML die bereits bekannte LDM der Doppellage bei $U = -5$ mV Tunnelspannung gezeigt. Die Korrugation des Linienprofils im *Inset* von Abb. 6.5 (a) beträgt etwa $\Delta z = 8$ pm. In Abb. 6.5 (b) ist derselbe Oberflächenbereich bei $U = 1$ V dargestellt. Die Korrugation sinkt hierbei unter die Auflösungsgrenze des verwendeten Mikroskops.

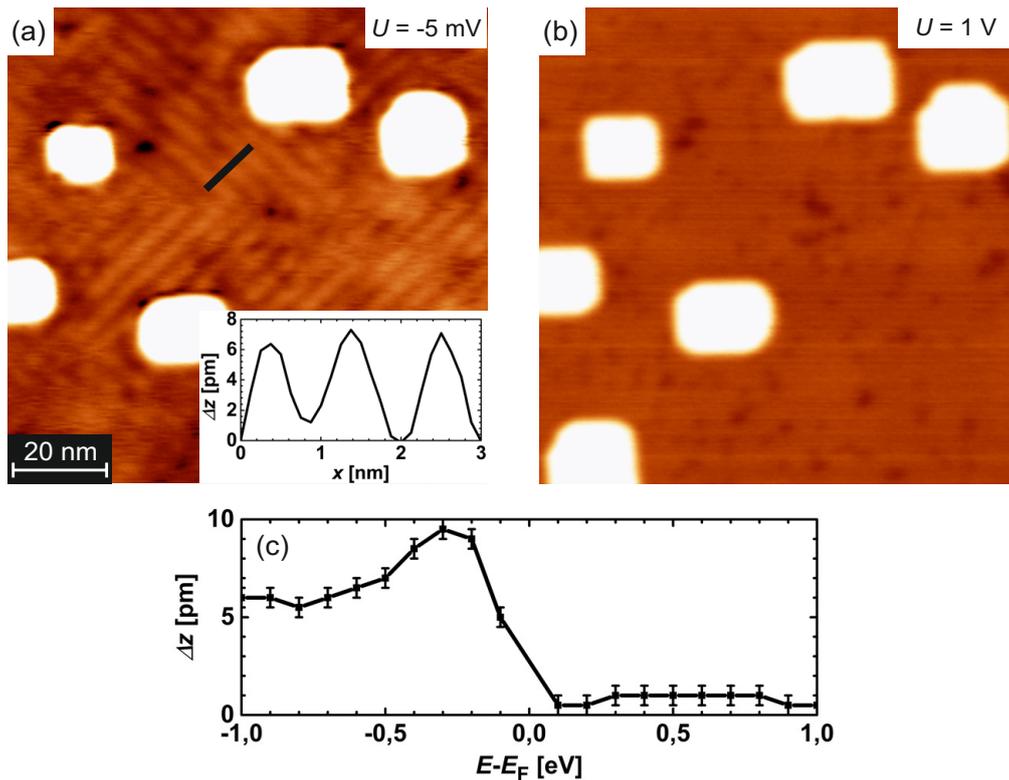


Abbildung 6.5 Ausgewählte RTM-Aufnahmen der Ladungsdichtemodulation bei $\theta = 2,1$ ML. (a) Die Korrugation der Auslenkung beträgt bei negativen Spannungen $\Delta z \approx 8$ pm ($U = -5$ mV, $I = 30$ pA, $T = 33$ K). Im *Inset* ist das schwarz markierte Linienprofil gezeigt. (b) Bei positiven Spannungen sinkt die Korrugation unter die Auflösungsgrenze $\Delta z \approx 2$ pm ab ($U = 1$ V, $I = 30$ pA, $T = 33$ K). (c) (Daten dankbar erhalten von Jens Kügel) Entwicklung der Signalintensität Δz in Abhängigkeit von der angelegten Spannung U . Das Maximum der Intensität wird bei $U_{\max} \approx -0,3$ V erreicht. Bei positiven Spannungen sinkt die Korrugation unter die Auflösungsgrenze der verwendeten Messapparatur ($I = 200$ pA, $T = 5$ K).

Eine spannungsabhängige Messreihe bei $T \approx 5 \text{ K}$ wurde von Jens Kügel durchgeführt. Die Auswertung dieses Experiments ist in Abb. 6.5 (c) dargestellt. Die Modulation erreicht ihr Maximum im Bereich der besetzten Zustände bei $U_{\text{max}} \approx -0,3 \text{ V}$. Im Bereich der unbesetzten Zustände ($U > 0 \text{ V}$) liegt das Signal nahe der Auflösungsgrenze. Die so entstandene Asymmetrie stellt ein weiteres starkes Indiz für den elektronischen Ursprung der Modulation dar.

Das Fehlen der vorgestellten LDM in der Veröffentlichung von Takada *et.al.* kann durch die Verwendung ungünstiger Tunnelspannungen, bei denen das elektronische Signal verschwindet, erklärt werden. Desweiteren zeigt ein Vergleich der Kristalloberfläche einen deutlich höheren Anteil an Verunreinigungen, der eine geringere Qualität der Fe-Filme nach sich zieht [23].

6.3.2.2 Temperaturabhängigkeit der elektronischen Struktur

Ein weiteres Anzeichen für den elektronischen Charakter der Modulation ist die in Abb. 6.6 dargestellte Temperaturabhängigkeit des Signals. Unterhalb der in den Abbildungen 6.6 (a)–(d) gezeigten Oberfläche sind die jeweiligen FFT-Darstellungen des abgeleiteten topographischen Signals dargestellt. Alle Daten wurden im besetzten Zustand bei $U = -1 \text{ V}$ und $I = 30 \text{ pA}$ aufgenommen. Die Abbildungen 6.6 (a) und (c) zeigen die stark ausgeprägte Ladungsdichtemodulation bei $T = 35 \text{ K}$ und $T = 71 \text{ K}$. Bei $T = 53 \text{ K}$ in Abb. 6.6 (b) scheint sie abgeschwächt und bei $T = 130 \text{ K}$ in Abb. 6.6 (d) nahezu vollständig verschwunden zu sein.

Um den Verlauf der Intensität besser beurteilen zu können, ist in Abb. 6.6 (e) die auf eine normierte Signalintensität der gesamten Messreihe von $T_{\text{min}} = 33 \text{ K}$ bis $T_{\text{max}} = 170 \text{ K}$ dargestellt. In den Bereichen von $T = (33-69) \text{ K}$ und $T = (71-85) \text{ K}$ erfolgten die Messungen zusätzlich am identischen Ort. Für jeden Messwert wird die Ableitung der topographischen RTM-Daten mit einer FFT-Analyse ausgewertet und die Signalstärke an den von der Modulation hervorgerufenen Intensitätsmaxima verglichen. Folglich erhält man auch ein Restsignal ohne vorhandene Modulation. In Abb. 6.6 (e) wird deshalb vor der Normierung der kleinste gemessene Wert als y -Versatz abgezogen.

Die Signalstärke besitzt bei $T = 75 \text{ K}$ ein ausgeprägtes Maximum und fällt bei höheren Temperaturen zunehmend ab. Bei tieferen Temperaturen, so verringert sich die Korrugation der LDM. Sie erreicht bei $T = 55 \text{ K}$ ein lokales Minimum, bevor sie für $T < 55 \text{ K}$ wieder ansteigt. Die Messung an der tiefstmöglichen Temperatur $T_{\text{min}} = 33 \text{ K}$ stellt ein lokales Maximum der LDM dar. Betrachtet man den Verlauf, so ist ein weiteres Ansteigen wahrscheinlich. Messungen an einem weiteren RTM-System bei $T = 4,2 \text{ K}$ bestätigen diesen Trend. Die daran durchgeführten Versuche ergeben eine deutlich größere Korrugation der LDM als die hier bei $T = 75 \text{ K}$ zeigte.

Die Umkehr des Temperaturverlaufs bestätigt die Reversibilität des Phasenübergangs zweiter Ordnung. Eine Hysterese kann nicht beobachtet werden. Die Angabe der Phasenübergangstemperatur gestaltet sich aufgrund des lokalen Minimums bei $T = 55 \text{ K}$ schwierig, betrachtet man jedoch nur die Datenpunkte im Bereich von $T = (75-140) \text{ K}$, kann die Übergangstemperatur auf $T_{\text{P}} = (120 \pm 10) \text{ K}$ bestimmt werden.

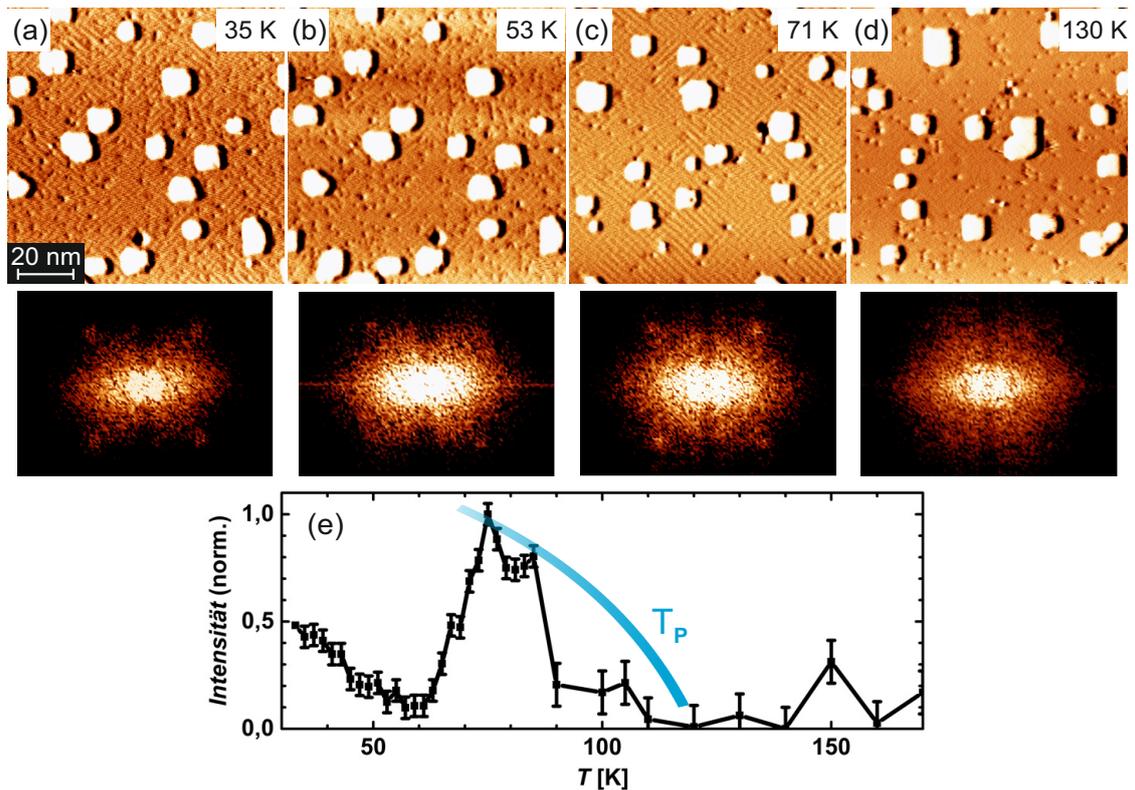


Abbildung 6.6 Ausgewählte RTM-Aufnahmen einer temperaturabhängigen Messreihe der Modulation bei $\theta = 2,2 \text{ ML}$ ($U = -1 \text{ V}$, $I = 30 \text{ pA}$). (a) und (b) Topographie der selben Oberflächenregion bei $T = 35 \text{ K}$ und $T = 53 \text{ K}$. Die Korrugation der Streifen verringert sich mit zunehmender Temperatur. Dies ist auch deutlich am jeweiligen FFT-Signal unterhalb der dargestellten Topographie zu sehen. (c) Die Intensität der Modulation steigt bei $T = 71 \text{ K}$ deutlich an. (d) Bei $T = 130 \text{ K}$ ist das Signal nahezu komplett verschwunden. (e) Entwicklung der normierten FFT-Signallintensität in Abhängigkeit von der Proben temperatur T . Die Korrugation der Streifen erreicht bei $T = 55 \text{ K}$ ein lokales Minimum und bei $T = 75 \text{ K}$ ein lokales Maximum. Beim Erhöhen der Temperatur sinkt das Signal bei $T = 120 \text{ K}$ unter das Auflösungsvermögen, beim Verringern steigt die Signalstärke bis zum Ende der Messreihe bei $T = 31 \text{ K}$ kontinuierlich an. Die Übergangstemperatur beträgt $T_P = (120 \pm 10) \text{ K}$.

Das lokale Minimum der Signalintensität bei $T = 55 \text{ K}$ ist für den Phasenübergang einer Ladungsdichtewelle ungewöhnlich. Eine mögliche Erklärung stellt das Auftauchen einer ferromagnetischen Ordnung in den Fe-Schichten dar. Hayashi *et al.* untersuchten 2004 mit ARPES und SARPES (engl. *Spin and Angle Resolved PhotoEmission Spectroscopy*) magnetische Eigenschaften von Fe-Filmen [131]. Für 3 ML dicke Filme ermitteln sie eine Curie-Temperatur von $T_C \approx 200 \text{ K}$. 2 ML dicke Filme erscheinen für Temperaturen von $T > 100 \text{ K}$ nicht magnetisch. Eine Extrapolation der Daten resultiert in einer Curie-Temperatur von $T_C \approx 80 \text{ K}$ für die Doppellage (vgl. mit Abb. 3 aus Ref. [131]). Die Verschiebung der Fermi-Energie durch das Einsetzen von Ferromagnetismus in der Doppellage Fe auf Rh(001) könnte die Energie-Lücke der Ladungsdichtewelle beeinflussen und somit das lokale Minimum der Modulation erklären.

In einem weiteren Versuch wird die LDM der dritten Lage Eisen im Temperaturbereich von $T = (55-200) \text{ K}$ untersucht. Abbildung 6.7 zeigt diese bei verschiedenen Temperaturen auf der dritten Lage Fe auf Rh(001). Analog zur Doppellage verstärkt sich das elektronische Signal bei einer Erhöhung der Proben temperatur von $T = 55 \text{ K}$ auf $T = 100 \text{ K}$ [vgl. mit den Abbildungen 6.7 (a) und (b)]. Im weiteren Verlauf der Temperaturerhöhung

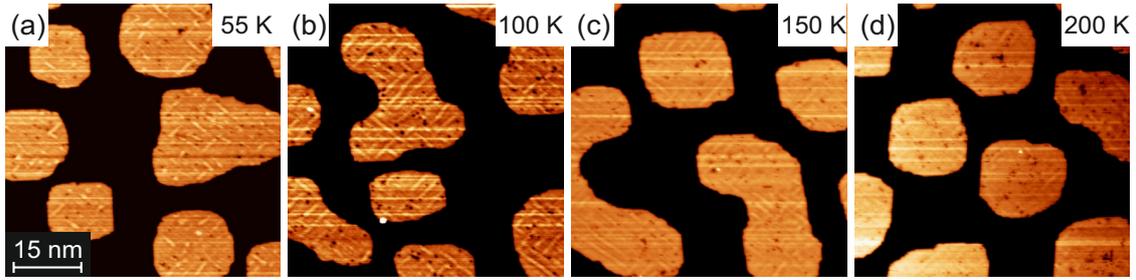


Abbildung 6.7 Ausgewählte RTM-Aufnahmen einer temperaturabhängigen Messreihe der Modulation bei $\theta = 2,6$ ML ($U = -1$ V, $I = 30$ pA). **(a)** Topographie bei $T = 55$ K. Die Korrugation der Streifen auf den Inseln der dritten Lage Fe auf Rh(001) ist sichtbar. **(b)** Nach einer Erhöhung der Proben temperatur auf $T = 100$ K tritt eine qualitative Verstärkung der Modulation auf. **(c)** Bei $T = 150$ K ist eine deutliche Verringerung der Korrugation zu beobachten. **(d)** Bei $T = 200$ K sinkt die Korrugation der Modulation unter die Auflösungsgrenze.

verringert sich die Signalstärke, ist jedoch im Gegensatz zum in Abb. 6.6 (e) dargestellten Intensitätsverlauf bei $T = 150$ K in Abb. 6.7 (c) noch immer deutlich sichtbar. Erst in Abb. 6.7 (d) sinkt die Modulation bei $T = 200$ K unter die Auflösungsgrenze.

Eine qualitative Auswertung der Daten kann aufgrund der limitierten Größe der Inseln mit 3 ML Bedeckung nicht erfolgen. Sowohl die Anwendung einer FFT-Analyse als auch der Vergleich der z -Korrugation scheitern wegen der Probenbeschaffenheiten. Der angestrebte Vergleich mit den Ergebnissen von Hayashi *et al.* gestaltet sich äußerst schwierig, da die elektronische Modulation auf der dritten Lage Eisen im Bereich der Curie-Temperatur $T_C \approx 200$ K verschwindet. Ob die Abschwächung der Ladungsdichtemodulation bei Temperaturen unterhalb des Maximums auf der zweiten und dritten Lage Eisen mit dem beginnenden Ferromagnetismus zusammenhängen, wird im Folgenden untersucht.

6.3.3 Magnetismus von Eisen auf Rhodium(001)

Im diesem Abschnitt werden in Kürze die magnetischen Eigenschaften der ultradünnen Fe-Filme auf Rh(001) behandelt. Die Untersuchung der Proben am in Kapitel 3 vorgestelltem VT-RTM bei Temperaturen $T \geq 50$ K und bei Bedeckungen $\theta = (0,8-3,5)$ ML zeigte keinerlei Hinweise auf eine magnetische Ordnung der Filme. Aus diesem Grund erfolgten Messungen innerhalb der Arbeitsgruppe an zwei Tieftemperatur-RTM ($T_{\min} = 4,3$ K). Dem interessierten Leser wird die ausführliche Darstellung der Ergebnisse in einer eingereichten Veröffentlichung von Jeanette Kemmer empfohlen [132].

Magnetisch sensitive Messungen auf einer Monolage Eisen zeigen eine $c(2 \times 2)$ -Struktur mit einem Nächsten-Nachbar-Abstand von $a_{\text{mag}} = a_{c(2 \times 2)} = \sqrt{2} \cdot a$.

Bei höheren Bedeckungen kann ferromagnetische Ordnung perpendicular zur Oberfläche beobachtet werden. Dies beginnt mit der Bildung homogen magnetisierter Inseln mit zwei unterschiedlichen Orientierungen bei Bedeckungen von $\theta \approx (1,1-1,8)$ ML. Nähert man sich der geschlossenen Doppellage Eisen, so verbinden sich die Inseln [vgl. mit Abb. 6.2 (c)] und es entstehen größere Bereiche magnetischer Domänen. Für Bedeckungen bis $\theta \approx 3,4$ ML kann eine Verkleinerung der Domänen beobachtet werden [132].

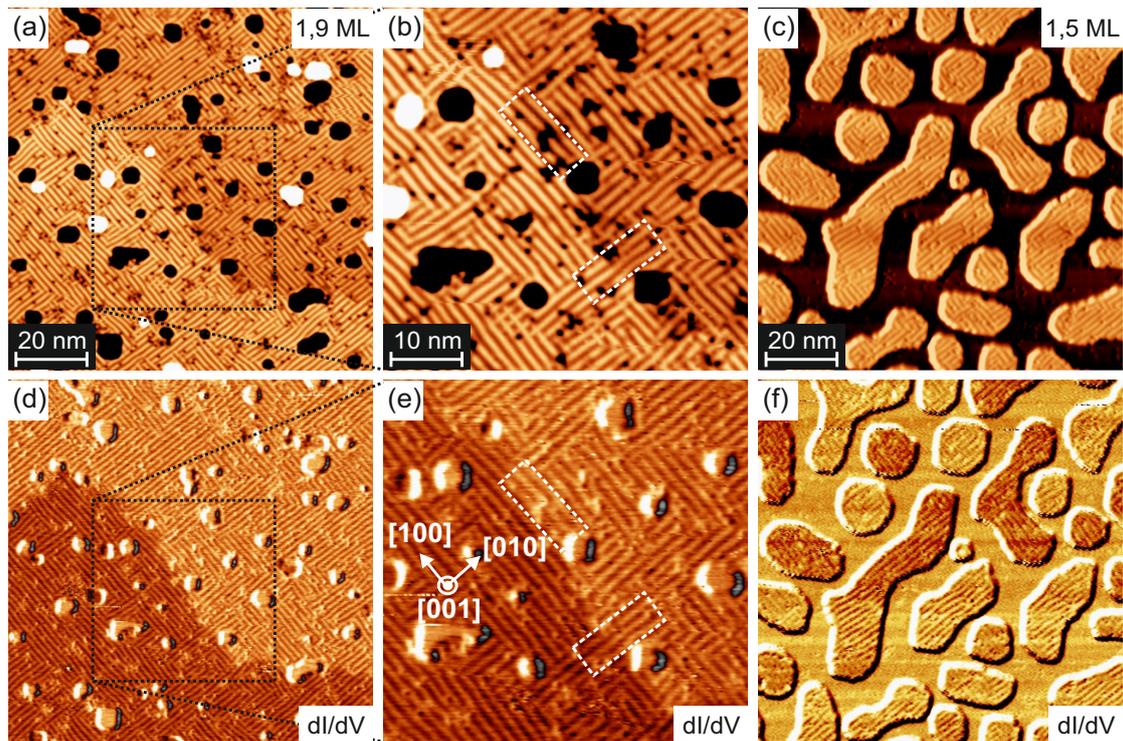


Abbildung 6.8 (Daten dankbar erhalten von Jens Kügel) (a)–(c) Topographische RTM-Aufnahmen mit einer perpendicular magnetisierten Spitze bei verschiedenen Bedeckungen. (d)–(f) Zur Topographie gehöriges $\frac{dI}{dV}$ -Signal der jeweiligen Oberflächenbereiche. (a) und (d) Elektronische Modulation bei $\theta = 1,9$ ML ($U = -700$ mV, $I = 200$ pA, $T = 5$ K). Bereits in der Topographie ist die im $\frac{dI}{dV}$ -Signal sichtbare Domänengrenze zu erkennen. (b) und (e) Vergrößerte Darstellung des in (a) und (d) markierten Bereichs. Die elektronische Modulation verläuft sowohl senkrecht als auch parallel zur magnetischen Domänengrenze. Eine gegenseitige Beeinflussung ist nicht erkennbar (vgl. die weiß gestrichelten Bereiche). (c) und (f) Elektronische Modulation bei $\theta = 1,5$ ML ($U = -1$ V, $I = 200$ pA, $T = 5$ K). Die Ausrichtung des elektronischen Streifenmusters variiert innerhalb einzelner Inseloberflächen. Die magnetische Orientierung hingegen scheint innerhalb der Inseln meist konstant zu sein, kann aber auch wechseln, wie in (f) dargestellt. Ein Zusammenhang zwischen elektrischer Modulation und magnetischer Ausrichtung besteht nicht.

6.3.4 Kausalität zwischen elektronischen und magnetischen Eigenschaften

In diesem Abschnitt wird der Zusammenhang zwischen den elektronischen und magnetischen Eigenschaften der Doppellage Eisen auf Rhodium(001) gezeigt. Besonderen Dank für die Erlaubnis zur Darstellung der Ergebnisse und die gemeinsame Arbeit an diesem intern verzweigten Projekt gilt Jens Kügel und Pin-Jui Hsu [128].

Abbildung 6.8 zeigt die mit einer chrombedampften Wolframspitze gewonnenen topographischen RTM-Daten von Fe-Bedeckungen mit $\theta = 1,9$ ML in den Abbildungen 6.8 (a) und (b) und mit $\theta = 1,6$ ML in Abb. 6.8 (c). In den Abbildungen 6.8 (d)–(f) wird die jeweils zugehörige $\frac{dI}{dV}$ -Karte gezeigt. Diese Karten geben Aufschluss über die magnetische Orientierung der Oberfläche. Wie bereits in Kapitel 6.3.3 besprochen, weist die nahezu vollständig geschlossene Doppellage Fe auf Rh(001) große Domänenbereiche auf, wohingegen geringere Bedeckungen eine homogene magnetische Orientierung innerhalb einer Insel ausbilden. Für die in den Abbildungen 6.8 (a) und (b) gezeigte geschlossene Lage ist die unterschiedliche magnetische Orientierung bereits in der Topographie erkennbar. Für die

inselförmige Oberflächenstruktur wird dagegen eine Auswertung mithilfe des $\frac{dI}{dV}$ -Signals benötigt [vgl. Abb. 6.8 (c) und (f)].

Zusätzlich zum magnetischen Signal ist bei beiden Bedeckungen die zuvor besprochene elektronische Modulation entlang der [100]- und [010]-Richtung sichtbar. Betrachtet man den Verlauf der magnetischen Domänengrenze, so scheint dieser unabhängig von der Kristallorientierung zu sein. Die im vergrößerten Bereich in Abb. 6.8 (b) eingezeichneten Rechtecke markieren jeweils Bereiche mit parallel und senkrecht zur Domänengrenze verlaufender elektronischer Modulation. Der Wechsel der Magnetisierung erfolgt dabei ohne Einfluss auf die elektronische Modulation und der Verlauf der Domänengrenze wird nicht durch die Ausrichtung der gleichzeitig auftretenden Streifen beeinflusst. Die in Abb. 6.8 (c) gezeigten Inseln weisen eine inhomogene Verteilung der elektronischen Modulation innerhalb der Inseln auf. Auch hier lässt sich keine gegenseitige Beeinflussung von magnetischem und elektronischem Signal erkennen.

6.4 Diskussion

Betrachtet man die gezeigten Ergebnisse im Hinblick auf den physikalischen Ursprung der beobachteten Modulation, so sprechen die in Abb. 6.5 (d) gezeigte Spannungsabhängigkeit der Korrugation, der reversible Phasenübergang zweiter Ordnung bei einer Veränderung der Temperatur (vgl. Abb. 6.6) und die thermisch angeregten Fluktuationen der Modulation in Abb. 6.3 einheitlich für einen elektronischen Ursprung. Speziell diese Fluktuationen und das Auftreten einer Art Schachbrettmuster durch die Superposition der wellenförmigen Modulationen unterschiedlicher Richtungen sind charakteristisch für eine periodische Modulation vom Typ der Ladungsdichtewelle.

Wie in den Abbildungen 6.3 (c) und (d) sichtbar wird, kann eine rekonstruktive Neuordnung der Oberflächenatome als Ursprung der Modulation ausgeschlossen werden. Dabei würde die Verschiebung der Atome im Größenbereich von 10-20 % liegen [129]. Vielmehr könnte partielles *Nesting* der quasi-zweidimensionalen metallischen Fermi-Flächen der Fe-Filme die treibende Kraft einer LDW darstellen (vgl. mit den Abschnitten 2.3.2 und 2.3.3) [130]. Dies wurde beispielsweise für Indium auf Kupfer(001) oder Blei auf Germanium(111) gezeigt [56, 133]. Die beobachtete Oberflächenmodulation kann durch die *Nesting*-Bedingung und die daraus entstehende Lücke an der Fermi-Energie erklärt werden. Diese Lücke kann beispielsweise durch eine optische Leitfähigkeitsmessung oder die winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie nachgewiesen werden (vgl. mit Kapitel 2.5). Wie in Kapitel 2.3 gezeigt wurde, tritt bei der Bildung einer LDW ebenfalls eine Gitterverzerrung auf. Diese ist jedoch in der Größenordnung von wenigen Prozent und kann deshalb anhand der in Abschnitt 6.3.2 gezeigten RTM-Messungen nicht beobachtet werden [59, 60]. Temperaturabhängige Beugungsexperimente stellen eine zuverlässige Möglichkeit dar, auch die Gitterverschiebung zu detektieren (vgl. mit Abschnitt 2.3.3).

Am Probensystem Fe auf Rh(001) wurden in dieser Arbeit erstmals gleichzeitig auftretende elektronische und magnetische Phasen im Realraum untersucht. Erste experimentelle Ergebnisse zeigen deren Koexistenz auf ultradünnen Fe-Schichten. Es scheint jedoch keine Kausalität zwischen den beiden Phasen zu existieren. Die in Abb. 6.8 gezeigten magneti-

schen Domänengrenzen verlaufen unabhängig von der LDW.

Die in Unterabschnitt 6.3.2.2 gezeigte Temperaturabhängigkeit der LDM spricht zwar für eine mögliche Wechselwirkung zwischen elektronischer und magnetischer Phase, jedoch konnten die magnetischen Domänen, im Gegensatz zur elektronischen Modulation, nur bei $T = 4,2\text{ K}$ beobachtet werden. Messungen bei $T \geq 50\text{ K}$ zeigten keinerlei magnetischen Kontrast. Ob die Abschwächung der Ladungsdichtemodulation mit dem beginnenden Ferromagnetismus zusammenhängen, muss in weiteren Studien geklärt werden.

7 Zusammenfassung und Fazit

In der vorliegenden Arbeit wurden Ladungsdichtemodulationen an unterschiedlichen Proben-systemen untersucht. Zu diesem Zweck ist in Teil 2 die Funktionsweise der durchgeführten RTM-Messungen erläutert. Zusätzlich dazu wird die Theorie von Ladungs- und Spindichtewellen und Phasenübergängen behandelt.

Den Experimentatoren unter den Lesern gibt Teil 3 einen Umriss des vorhandenen Laborumfeldes und einen Überblick der verwendeten Gerätschaften.

Im Hauptteil der Arbeit werden Messungen an Chrom auf Wolfram(110), dem Volumenmaterial IrTe₂ und Eisen auf Rhodium(001) vorgestellt.

Die in Teil 4 untersuchten Cr-Inseln zeigen bis zu einer minimalen Dicke $d \approx 2,6$ nm eine Ladungsdichtewelle analog der vom Volumenmaterial. Interessanterweise verschwindet diese an Oberflächenbereichen mit $d \approx (3,7-5,3)$ nm lokaler Dicke und es entsteht eine LDW-Lücke. Beim Annähern der lokalen Inseldicke an den modulationsfreien Bereich kann ein Anstieg der LDW-Periodizität beobachtet werden.

Magnetisch sensitive Messungen bestätigen im Bereich der LDW die ebenfalls beim Volumenmaterial auftretende antiferromagnetische Ordnung der Oberflächenatome. Das magnetische Signal verschwindet simultan zur LDW im Bereich der LDW-Lücke. Dies kann durch eine Rotation des Spindichtewellen-Vektors Q erklärt werden. Dieser rotiert von seiner [100]- oder [010]-Orientierung bei sehr dicken Schichten (vgl. Volumenmaterial) in die [110]-Richtung bei abnehmender Inseldicke. Dadurch wird zuerst die LDW-Periodizität vergrößert, bevor bei der kritischen Dicke $d \approx (3,7-5,3)$ nm der Vektor Q in [110]-Richtung steht. In dieser Position befinden sich an der Oberfläche nicht magnetische Knotenpunkte und bilden die LDW-Lücke. Durch die weitere Verkleinerung der Inseldicke rotiert der Vektor Q wieder weg von der [110]-Richtung und produziert den bereits bekannten Verlauf der LDW-Periodizität bis zur minimalen Dicke $d \approx 2,6$ nm. Bei Inseln kleinerer Dicke entsteht eine Moiré-Überstruktur zwischen der W(110)-Oberfläche und dem aufgedampften Chrom.

Die vorgestellten Ergebnisse verbinden bereits bekannte Eigenheiten von Volumenmaterial mit dünnen Schichten. In einem weiteren Schritt kann in Zukunft die magnetische Orientierung an der Oberfläche für die Moiré-Überstruktur bestimmt und das gezeigte Verhalten der LDW auf ähnlichen Substraten, wie Molybdän(110), untersucht werden.

Das in Teil 5 behandelte IrTe₂ durchläuft bei $T_C \approx 275$ K einen Phasenübergang erster Ordnung mit einem gleichzeitigem Wechsel von einer trigonalen zu einer triklinen Raumstruktur. An der Oberfläche bilden sich Ladungsdichtemodulationen mit einer (5×1) -Periodizität. Diese Überstruktur besteht aus 2er- und 3er-Atomreihenblöcken. Messungen bei tieferen Temperaturen zeigen einen weiteren Phasenübergang erster Ordnung bei $T_S \approx 180$ K. Dabei verringert sich die Anzahl der 2er-Blöcke und an der Oberfläche entstehen gemischte $(p \times 1)$ -Modulationen mit $p = (2 + 3n + 3m)$, $m := (n - 1, n)$ und $n \in \mathbb{N}$.

Die Verringerung der 2er-Blöcke geht einher mit der Vergrößerung der Anzahl an Te- und Ir-Dimeren in den energetisch günstigen 3er-Blöcken. Beim weiteren Senken der Proben-temperatur entsteht ein aus zwei geringfügig unterschiedlichen 3er-Blöcken bestehender (6×1) -Grundzustand mit maximaler Dimer-Dichte. Die Veränderung der Überstruktur und der Dimer-Dichte an den beiden Phasenübergängen erfolgt größtenteils durch die Verschiebung von Domänengrenzen.

Durch die vorgestellten Ergebnisse kann das Phasendiagramm von IrTe_2 um einen Übergang erster Ordnung bei $T_S \approx 180 \text{ K}$ erweitert werden. Die energetisch günstige Dimerbildung führt zum vorgestellten (6×1) -Grundzustand. Kontinuierliche RTM-Messungen ermöglichen Einblicke in die lokale Dynamik des Phasenübergangs. Speziell dieses Vorgehen stellt auch für eine Vielzahl von weiteren Probensystemen eine wirkungsvolle Untersuchungsmethode dar.

Im zuletzt vorgestellten Teil 6 der Arbeit werden erstmals elektronische und magnetische Phasen eines $3d$ -Übergangsmetalls gleichzeitig im Realraum abgebildet. Auf der Doppellage Eisen auf Rhodium(001) kann eine Ladungsdichtemodulation in zwei Richtungen mit den Wellenvektoren $q_{[100]} = [(0, 31 \pm 0, 03), 0, 0]$ und $q_{[010]} = [0, (0, 31 \pm 0, 03), 0]$ beobachtet werden. Diese elektronische Modulation scheint aufgrund der spannungsabhängigen Korrugation und des reversiblen Phasenübergangs zweiter Ordnung vom Typ einer Ladungsdichtewelle zu sein. Sie tritt auch bei drei und vier ML dicken Eisenfilmen auf. RTM-Daten zeigen keine direkte gegenseitige Beeinflussung der elektronischen und magnetischen Phasen. Die Grenzen der ferromagnetischen Domänen verlaufen unabhängig von den elektronischen Modulationen. Die ungewöhnliche Verringerung der elektronischen Modulation bei tiefen Temperaturen könnte durch den beginnenden Ferromagnetismus verursacht sein. Dies muss in weiteren RTM-Studien behandelt werden.

Der genaue Ursprung der LDM muss ebenso durch weitere Experimente untersucht werden. Beispielsweise kann die für Ladungsdichtewellen charakteristische Energielücke am Fermi-Niveau mithilfe ARPES oder NMR (engl. *Nuclear Magnetic Resonance*) gezeigt werden. Die in dieser Arbeit dargestellten Resultate stellen eine interessante Grundlage für weitere experimentelle und theoretische Studien zu gekoppelten Phänomenen in der Festkörperphysik dar.

8 Verzeichnisse

Abbildungsverzeichnis

2.1	Modellschema des quantenmechanischen Tunnelprozesses	4
2.2	Magnetische Messungen auf einer gestuften Cr(001)-Oberfläche	7
2.3	Phasendiagramm und Ordnungsparameter eines Phasenübergangs erster und zweiter Ordnung	9
2.4	Eindimensionaler Peierls-Übergang	11
2.5	Fermi-Flächen im eindimensionalen, zweidimensionalen und quasi- ein- dimensionalen Elektronengas	12
2.6	Energielücke einer eindimensionalen Kette mit sinusförmiger Störung	14
2.7	Modell der SDW am eindimensionalen Elektronengas und zugehörige Di- spersionsrelation	16
3.1	Darstellung des Ultrahochvakuum-Systems	20
3.2	Modell der LEED-Apparatur, der Kathodenzerstäubungs-Kanone und der Elektronenstoßheizung	22
3.3	Spitzenpräparation	23
4.1	Mögliche Orientierungen der SDW auf W(110)	25
4.2	W(110)-Oberfläche an verschiedenen Stadien des Reinigungszyklus	26
4.3	Cr-Insel auf der gestuften W(110)-Oberfläche	28
4.4	RTM-Aufnahme und Modell der LDW im Volumenmaterial von Chrom . . .	28
4.5	LDW und antiferromagnetische Ordnung eines Cr-Films auf W(110)	29
4.6	Cr-Insel mit ausgeprägter Moiré-Struktur	31
4.7	Modell der Moiré-Struktur von Chrom auf W(110)	32
4.8	Gleichzeitiges Auftreten von Moiré-Struktur und LDW	33
4.9	LDW in Abhängigkeit der lokalen Inseldicke	34
4.10	LDW-Lücke	35
4.11	Statistische Auswertung der Periodizität von Moiré-Struktur und LDW in Abhängigkeit der lokalen Dicke der Insel	36
4.12	SP-RTM an einer Atomlage Mangan auf W(110)	37
4.13	Planarer Kontrast bei SP-RTM-Messungen an der LDW-Lücke	39
4.14	Perpendikularer Kontrast bei SP-RTM-Messungen an der LDW-Lücke	40
4.15	Temperaturabhängige Entwicklung der LDW-Lücke	41
4.16	Modell zur Erklärung der LDW-Lücke	42
5.1	IrTe ₂ -Spaltproben	45
5.2	Trigonale Struktur bei Raumtemperatur	47

5.3	Trikline Struktur bei 220 K	49
5.4	Elektronenbeugungsmuster und Phasendiagramm von IrTe ₂	50
5.5	Atomare Auflösung der trigonalen und triklinen (001)-Oberfläche	53
5.6	Modulation entlang einer Stufenkante	54
5.7	($p \times 1$)-Modulation unterhalb von $T < 180$ K	55
5.8	(6×1)-Modulation im Grundzustand	56
5.9	Statistische Auswertung der Oberflächenmodulation in Abhängigkeit der Temperatur	57
5.10	Transportmessungen und Oberflächenmodulation in Abhängigkeit der Tem- peratur	59
5.11	Domänengrenze beim ersten Phasenübergang	60
5.12	Dynamik des ersten Phasenübergangs	61
5.13	Verschiedene Varianten von Domänengrenzen	62
5.14	Domänenwachstum am zweiten Phasenübergang	63
5.15	Mechanismus der Grenzverschiebung	65
5.16	Phasendomänengrenze und spontane Umwandlung	66
5.17	Domänengrenze unterhalb vom zweiten Phasenübergang	67
5.18	Dynamik der Domänenbewegung bei Temperaturumkehr	68
6.1	Rhodium (001)-Oberfläche mit unterschiedlicher Sauberkeit	74
6.2	Wachstumsstudie von Eisen auf Rhodium(001)	75
6.3	Streifenförmige Modulation der Doppellage Eisen auf Rhodium	77
6.4	Streifenförmige Modulation der dritten und vierten Lage Eisen auf Rhodium	78
6.5	Korrugation der in Abhängigkeit der Tunnelspannung U_T	79
6.6	Korrugation der Streifen in Abhängigkeit der Proben temperatur T	81
6.7	Korrugation der Streifen in Abhängigkeit der Proben temperatur T auf der Dritten Lage	82
6.8	Zusammenhang zwischen Magnetismus und elektronischer Modulation	83

Liste eigener Publikationen

- ▶ P.-J. Hsu, T. Maurerer, W. Wu, and M. Bode, Observation of a spin-density wave node on antiferromagnetic Cr(110) islands, *Phys. Rev. B.* **87**, 115437 (2013).

- ▶ P.-J. Hsu, T. Maurerer, M. Vogt, J.J. Yang, Y.S. Oh, S.-W. Cheong, M. Bode, and W. Wu, Hysteretic Melting Transition of a Soliton Lattice in a Commensurate Charge Modulation, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 266401 (2013).

- ▶ P.-J. Hsu, J. Kügel, T. Maurerer, and M. Bode, Coexistence of electronic charge modulation and ferromagnetic spin ordering in atomic iron layers, in Arbeit (2015).

- ▶ J. Kemmer, S. Wilfert, J. Kügel, T. Maurerer, P.-J. Hsu, and M. Bode, Growth and magnetic domain structure of ultra-thin Fe-films on Rh(001), eingereicht (2015).

- ▶ T. Maurerer, M. Vogt, P.-J. Hsu, W. Wu, and M. Bode, Temperature-Dependent Evolution of Domain Structures of First Order Transitions in a Periodic Soliton Lattice, in Arbeit (2015).

Literatur

- [1] van Delft, D. und Kes, P.: „The discovery of superconductivity“. *Physics Today* **63.9**, 38. DOI: [10.1063/1.3490499](https://doi.org/10.1063/1.3490499) (2010) (siehe S. **1**).
- [2] Whittier, P. G.: „Means for receiving intelligence communicated by electric waves“. Englisch. US836531A 20.11.1906. 1906 (siehe S. **1**).
- [3] Peierls, R.: „Zur Theorie der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit von Metallen“. *Annalen der Physik* **396.2**, 121–148. DOI: [10.1002/andp.19303960202](https://doi.org/10.1002/andp.19303960202) (1930) (siehe S. **1, 10**).
- [4] Monceau, P., Ong, N., Portis, A. et al.: „Electric Field Breakdown of Charge-Density-Wave Induced Anomalies in NbSe₃“. *Phys. Rev. Lett.* **37**, 602. DOI: [10.1103/PhysRevLett.37.602](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.37.602) (Sep. 1976) (siehe S. **1, 10, 15**).
- [5] Adelman, T. L., Zaitsev-Zotov, S. V. und Thorne, R. E.: „Field-Effect Modulation of Charge-Density-Wave Transport in NbSe₃ and TaS₃“. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5264. DOI: [10.1103/PhysRevLett.74.5264](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.74.5264) (Juni 1995) (siehe S. **1**).
- [6] Tremel, W. und Finck, E. W.: „Ladungsdichtewellen: Elektrische Leitfähigkeit“. *Chemie in unserer Zeit* **38.5**, 326–339. DOI: [10.1002/ciuz.200400221](https://doi.org/10.1002/ciuz.200400221) (2004) (siehe S. **1, 10, 14, 17**).
- [7] Krogmann, K.: „Planare Komplexe mit Metall-Metall-Bindungen“. *Angewandte Chemie* **81.1**, 10–17. DOI: [10.1002/ange.19690810103](https://doi.org/10.1002/ange.19690810103) (1969) (siehe S. **1, 15**).
- [8] Blumenstein, C., Schafer, J., Mietke, S. et al.: „Atomically controlled quantum chains hosting a Tomonaga-Luttinger liquid“. *Nature Physics* **7**, 776–780. DOI: [10.1038/nphys2051](https://doi.org/10.1038/nphys2051) (7. Aug. 2011) (siehe S. **1, 15**).
- [9] Yang, J. J., Choi, Y. J., Oh, Y. S. et al.: „Charge-Orbital Density Wave and Superconductivity in the Strong Spin-Orbit Coupled IrTe₂:Pd“. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 116402. DOI: [10.1103/PhysRevLett.108.116402](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.116402) (März 2012) (siehe S. **1, 45, 48, 50–52**).
- [10] Brouet, V., Yang, W. L., Zhou, X. J. et al.: „Angle-resolved photoemission study of the evolution of band structure and charge density wave properties in RTe₃ (R = Y, La, Ce, Sm, Gd, Tb, and Dy)“. *Phys. Rev. B* **77**, 235104. DOI: [10.1103/PhysRevB.77.235104](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.235104) (Juni 2008) (siehe S. **1, 15, 17**).
- [11] Brouet, V., Yang, W. L., Zhou, X. J. et al.: „Fermi Surface Reconstruction in the CDW State of CeTe₃ Observed by Photoemission“. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 126405. DOI: [10.1103/PhysRevLett.93.126405](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.126405) (Sep. 2004) (siehe S. **1, 15**).
- [12] Fawcett, E.: „Spin-density-wave antiferromagnetism in chromium“. *Rev. Mod. Phys.* **60.1**, 209–283. DOI: [10.1103/RevModPhys.60.209](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.60.209) (Jan. 1988) (siehe S. **1, 15, 16, 25**).

- [13] Braun, K.-F., Fölsch, S., Meyer, G. et al.: „Observation of Charge-Density Wave Domains on the Cr(110) Surface by Low-Temperature Scanning Tunneling Microscopy“. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3500. DOI: [10.1103/PhysRevLett.85.3500](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.3500) (Okt. 2000) (siehe S. [1](#), [28](#), [29](#), [34](#), [35](#), [37](#), [42](#)).
- [14] Rotenberg, E., Freelon, B. K., Koh, H. et al.: „Electron states and the spin density wave phase diagram in Cr(110) films“. *New Journal of Physics* **7.1**, 114. DOI: [doi: 10.1088/1367-2630/7/1/114](https://doi.org/10.1088/1367-2630/7/1/114) (2005) (siehe S. [1](#), [27](#), [28](#), [30](#), [40](#), [43](#)).
- [15] Rotenberg, E., Krupin, O. und Kevan, S D.: „Surface states and spin density wave periodicity in Cr(110) films“. *New Journal of Physics* **10.2**, 023003. DOI: [doi: 10.1088/1367-2630/10/2/023003](https://doi.org/10.1088/1367-2630/10/2/023003) (2008) (siehe S. [1](#), [25](#), [42](#), [43](#)).
- [16] Santos, B., Puerta, J. M., Cerda, J. I. et al.: „Structure and magnetism of ultrathin chromium layers on W(110)“. *New Journal of Physics* **10.1**, 013005. DOI: [doi: 10.1088/1367-2630/10/1/013005](https://doi.org/10.1088/1367-2630/10/1/013005) (2008) (siehe S. [1](#), [16](#), [29](#), [30](#), [34](#), [39](#), [42](#), [43](#)).
- [17] Dai, J., Haule, K., Yang, J. J. et al.: „Hierarchical stripe phases in IrTe₂ driven by competition between Ir dimerization and Te bonding“. *Phys. Rev. B* **90**, 235121. DOI: [10.1103/PhysRevB.90.235121](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.235121) (Dez. 2014) (siehe S. [2](#), [51](#), [57](#), [59](#), [60](#), [69](#)).
- [18] Li, Q., Lin, W., Yan, J. et al.: „Bond competition and phase evolution on the IrTe₂ surface“. *Nature Communications* **5**, 5358. DOI: [doi: 10.1038/ncomms6358](https://doi.org/10.1038/ncomms6358) (Jan. 2014) (siehe S. [2](#), [51](#), [57](#), [59](#), [68](#)).
- [19] Al-Zubi, A., Bihlmayer, G. und Blügel, S.: „Magnetism of 3d transition-metal monolayers on Rh(100)“. *Phys. Rev. B* **83**, 024407. DOI: [10.1103/PhysRevB.83.024407](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.024407) (Jan. 2011) (siehe S. [2](#), [73](#)).
- [20] Hayashi, K., Sawada, M., Harasawa, A. et al.: „Structure and magnetism of Fe thin films grown on Rh(001) studied by photoelectron spectroscopy“. *Phys. Rev. B* **64**, 054417. DOI: [10.1103/PhysRevB.64.054417](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.054417) (Juli 2001) (siehe S. [2](#), [72](#), [73](#)).
- [21] Hwang, C., Swan, A. K. und Hong, S. C.: „Suppression of ferromagnetic order of Fe overlayers on the Rh(001) surface“. *Phys. Rev. B* **60**, 14429. DOI: [10.1103/PhysRevB.60.14429](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.14429) (Nov. 1999) (siehe S. [2](#), [72–74](#)).
- [22] Spisák, D. und Hafner, J.: „Structural, magnetic, and chemical properties of thin Fe films grown on Rh(100) surfaces investigated with density functional theory“. *Phys. Rev. B* **73**, 155428. DOI: [10.1103/PhysRevB.73.155428](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.155428) (Apr. 2006) (siehe S. [2](#), [73](#)).
- [23] Takada, M., Gastelois, P. L., Przybylski, M. et al.: „A complex magnetic structure of ultrathin Fe films on Rh (001) surfaces“. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **329**, 95–100. DOI: [10.1016/j.jmmm.2012.10.010](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.10.010) (2013) (siehe S. [2](#), [71](#), [73](#), [75](#), [76](#), [80](#)).
- [24] Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C. et al.: „Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy“. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57. DOI: [10.1103/PhysRevLett.49.57](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.49.57) (Juli 1982) (siehe S. [3](#)).
- [25] Binnig, G., Quate, C. und Gerber, C.: „Atomic Force Microscope“. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930. DOI: [10.1103/PhysRevLett.56.930](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930) (März 1986) (siehe S. [3](#)).

- [26] Daniel, T. P.: „Spin-polarized electron microscopy“. *Physica Scripta* **38.2**, 291. DOI: [doi:10.1088/0031-8949/38/2/035](https://doi.org/10.1088/0031-8949/38/2/035) (1988) (siehe S. 3).
- [27] Wiesendanger, R.: *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications*. Cambridge University Press (Nov. 1994) (siehe S. 3).
- [28] Chen, C. J.: *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. Oxford University Press (1993) (siehe S. 3, 4).
- [29] Bode, M.: „Spin-polarized scanning tunnelling microscopy“. *Reports on Progress in Physics* **66.4**, 523. DOI: [doi:10.1088/0034-4885/66/4/203](https://doi.org/10.1088/0034-4885/66/4/203) (2003) (siehe S. 4, 7, 8).
- [30] Blab, M.: „Ladungstransportmessungen an Si(111) Oberflächen mit einem Multispitzen-Rastertunnelmikroskop“. Diss. Forschungszentrum Jülich (2014). DOI: <http://darwin.bth.rwth-aachen.de/opus3/volltexte/2014/5251/> (siehe S. 5).
- [31] Bardeen, J.: „Tunnelling from a Many-Particle Point of View“. *Phys. Rev. Lett.* **6**, 57. DOI: [10.1103/PhysRevLett.6.57](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.6.57) (Jan. 1961) (siehe S. 5).
- [32] Tersoff, J. und Hamann, D. R.: „Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope“. *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1998. DOI: [10.1103/PhysRevLett.50.1998](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.1998) (Juni 1983) (siehe S. 5).
- [33] Lang, N. D.: „Spectroscopy of single atoms in the scanning tunneling microscope“. *Phys. Rev. B* **34**, 5947–5950. DOI: [10.1103/PhysRevB.34.5947](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.34.5947) (Okt. 1986) (siehe S. 5).
- [34] Ukraintsev, V. A.: „Data evaluation technique for electron-tunneling spectroscopy“. *Phys. Rev. B* **53**, 11176. DOI: [10.1103/PhysRevB.53.11176](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.11176) (Apr. 1996) (siehe S. 5).
- [35] Horcas, I., Fernández, R., Gómez-Rodríguez, J. M. et al.: „WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology“. *Review of Scientific Instruments* **78.1**, 013705. DOI: [10.1063/1.2432410](https://doi.org/10.1063/1.2432410) (2007) (siehe S. 6).
- [36] Brigham, E. Oran: *The Fast Fourier Transform and Its Applications*. Upper Saddle River, NJ, USA: Prentice-Hall, Inc. (1988) (siehe S. 6).
- [37] Cooley, J. W. und Tukey, J. W.: „An Algorithm for the Machine Calculation of Complex Fourier Series“. English. *Mathematics of Computation* **19.90**, 297–301 (1965) (siehe S. 6).
- [38] Wiesendanger, R.: „Spin mapping at the nanoscale and atomic scale“. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 1495–1550. DOI: [10.1103/RevModPhys.81.1495](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.1495) (Nov. 2009) (siehe S. 6).
- [39] Wiesendanger, R., Güntherodt, H.-J., Güntherodt, G. et al.: „Observation of vacuum tunneling of spin-polarized electrons with the scanning tunneling microscope“. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 247. DOI: [10.1103/PhysRevLett.65.247](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.65.247) (Juli 1990) (siehe S. 7).

- [40] Kleiber, M., Bode, M., Ravlić, R. et al.: „Topology-Induced Spin Frustrations at the Cr(001) Surface Studied by Spin-Polarized Scanning Tunneling Spectroscopy“. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4606. DOI: [10.1103/PhysRevLett.85.4606](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.4606) (Nov. 2000) (siehe S. 7).
- [41] Gebhardt, W. und Krey, U.: *Phasenübergänge und kritische Phänomene: Eine Einführung für Physiker im Hauptstudium*. Friedrich Vieweg (1980) (siehe S. 8, 10).
- [42] Fliebach, T.: *Statistische Physik*. Bd. 5. Heidelberg, Spektrum Akademischer Verlag (2010) (siehe S. 8, 9).
- [43] Ehrenfest, P.: „Phasenumwandlungen im üblichen und erweiterten Sinn, klassifiziert nach den entsprechenden Singularitäten des thermodynamischen Potentials“. *Amsterdam: Proceedings* **36.2** (1933) (siehe S. 9).
- [44] Goldenfeld, N.: *Lectures on Phase Transitions and the Renormalization Group*. Frontiers in physics. Addison-Wesley, Advanced Book Program (1992) (siehe S. 10).
- [45] Schwabl, F.: *Statistische Mechanik*. Springer-Lehrbuch. Physica-Verlag (2006) (siehe S. 10).
- [46] Grüner, G.: „Density Waves In Solids“. *Frontiers in Physics* (2000) (siehe S. 11, 12, 15).
- [47] Monceau, Pierre: „Electronic crystals: an experimental overview“. *Advances in Physics* **61.4**, 325–581. DOI: [10.1080/00018732.2012.719674](https://doi.org/10.1080/00018732.2012.719674) (2012) (siehe S. 11, 13, 15).
- [48] Kohn, W.: „Image of the Fermi Surface in the Vibration Spectrum of a Metal“. *Phys. Rev. Lett.* **2**, 393. DOI: [10.1103/PhysRevLett.2.393](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.2.393) (Mai 1959) (siehe S. 13).
- [49] Grüner, G.: „The dynamics of charge-density waves“. *Rev. Mod. Phys.* **60**, 1129–1181. DOI: [10.1103/RevModPhys.60.1129](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.60.1129) (Okt. 1988) (siehe S. 13).
- [50] Yamaji, K.: „Semimetallic SDW State in Quasi One-Dimensional Conductors“. *Journal of the Physical Society of Japan* **51.9**, 2787–2797. DOI: [10.1143/JPSJ.51.2787](https://doi.org/10.1143/JPSJ.51.2787) (1982) (siehe S. 13, 14).
- [51] Montambaux, G.: „Metal spin-density-wave transition in a quasi-one-dimensional conductor: Pressure and magnetic field effects“. *Phys. Rev. B* **38**, 4788. DOI: [10.1103/PhysRevB.38.4788](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.4788) (Sep. 1988) (siehe S. 14).
- [52] Huang, X. und Maki, K.: „Imperfect nesting in spin-density waves“. *Phys. Rev. B* **46**, 162. DOI: [10.1103/PhysRevB.46.162](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.162) (Juli 1992) (siehe S. 14).
- [53] Mihály, G., Viroztek, A. und Grüner, G.: „Thermal and optical gaps in nearly-one-dimensional compounds“. *Phys. Rev. B* **55**, 13456. DOI: [10.1103/PhysRevB.55.R13456](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.R13456) (Mai 1997) (siehe S. 14).
- [54] Schlenker, C., Dumas, J., Escribe-filippini, C. et al.: „Charge-density-wave instabilities in the low-dimensional molybdenum bronzes and oxides“. *Philosophical Magazine Part B* **52.3**, 643–667. DOI: [10.1080/13642818508240627](https://doi.org/10.1080/13642818508240627) (1985) (siehe S. 15).

- [55] Yeom, H. W., Takeda, S., Rotenberg, E. et al.: „Instability and Charge Density Wave of Metallic Quantum Chains on a Silicon Surface“. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4898. DOI: [10.1103/PhysRevLett.82.4898](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.4898) (Juni 1999) (siehe S. 15).
- [56] Aruga, Tetsuya: „Charge-density waves on metal surfaces“. *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**.35, 8393. DOI: [doi:10.1088/0953-8984/14/35/310](https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/35/310) (2002) (siehe S. 15, 84).
- [57] Overhauser, A. W.: „Spin Density Waves in an Electron Gas“. *Phys. Rev.* **128**.3, 1437–1452. DOI: [10.1103/PhysRev.128.1437](https://doi.org/10.1103/PhysRev.128.1437) (Nov. 1962) (siehe S. 16, 25).
- [58] Bode, M., Heide, M., von Bergmann, K. et al.: „Chiral magnetic order at surfaces driven by inversion asymmetry“. *Nature* **447**.7141, 190–193. DOI: [10.1038/nature05802](https://doi.org/10.1038/nature05802) (2007) (siehe S. 16, 30, 38).
- [59] Wilson, J. A., DiSalvo, F. J. und Mahajan, S.: „Charge-Density Waves in Metallic, Layered, Transition-Metal Dichalcogenides“. *Phys. Rev. Lett.* **32**, 882. DOI: [10.1103/PhysRevLett.32.882](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.32.882) (Apr. 1974) (siehe S. 17, 84).
- [60] Moncton, D. E., Axe, J. D. und DiSalvo, F. J.: „Neutron scattering study of the charge-density wave transitions in $2H - \text{TaSe}_2$ and $2H - \text{NbSe}_2$ “. *Phys. Rev. B* **16**, 801. DOI: [10.1103/PhysRevB.16.801](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.801) (Juli 1977) (siehe S. 17, 84).
- [61] Comès, R., Lambert, M., Launois, H. et al.: „Evidence for a Peierls Distortion or a Kohn Anomaly in One-Dimensional Conductors of the Type $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0.30} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ “. *Phys. Rev. B* **8**, 571. DOI: [10.1103/PhysRevB.8.571](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.8.571) (Juli 1973) (siehe S. 17).
- [62] Grüner, G.: „The dynamics of spin-density waves“. *Rev. Mod. Phys.* **66**, 1–24. DOI: [10.1103/RevModPhys.66.1](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.66.1) (Jan. 1994) (siehe S. 17).
- [63] Omicron NanoTechnology, GmbH: *Omicron Variable Temperature UHV STM V07 Mar 2012*. 65232 Taunusstein, Deutschland (2012) (siehe S. 19).
- [64] Omicron NanoTechnology, GmbH: *Instruments for Low Energy Electron Diffraction and AES V06_Okt02*. 65232 Taunusstein, Deutschland (2002) (siehe S. 20).
- [65] Popp, K. und Stelter, P.: „Stick-Slip Vibrations and Chaos“. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **332**, 1624. DOI: [10.1098/rsta.1990.0102](https://doi.org/10.1098/rsta.1990.0102) (1990) (siehe S. 21).
- [66] Pohl, D. W.: „Dynamic piezoelectric translation devices“. *Review of Scientific Instruments* **58**.1, 54–57. DOI: [10.1063/1.1139566](https://doi.org/10.1063/1.1139566) (1987) (siehe S. 21).
- [67] GmbH, SPECS Zurich: *Nanonis Specs*. Technoparkstr. 1, 8005 Zurich, Switzerland (2011) (siehe S. 21).
- [68] *EFM 3*. FOCUS GmbH. (2014) (siehe S. 22).
- [69] Budzikiewicz, H.: *Massenspektrometrie: eine Einführung*. Wiley-VCH (1998) (siehe S. 22).
- [70] Melmed, A. J.: „The art and science and other aspects of making sharp tips“. *Journal of Vacuum Science & Technology B* **9**.2, 601–608. DOI: [10.1116/1.585467](https://doi.org/10.1116/1.585467) (1991) (siehe S. 23).

- [71] Garnaes, J., Kragh, F., Morch, K. A. et al.: „Transmission electron microscopy of scanning tunneling tips“. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **8.1**, 441–444. DOI: [10.1116/1.576417](https://doi.org/10.1116/1.576417) (1990) (siehe S. 24).
- [72] Zabel, H.: „Magnetism of chromium at surfaces, at interfaces and in thin films“. *Journal of Physics: Condensed Matter* **11.48**, 9303. DOI: [doi:10.1088/0953-8984/11/48/301](https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/48/301) (1999) (siehe S. 25, 29, 43).
- [73] Neel, L.: „Theory of constant paramagnetism.“ *C. R. Acad. Sci.* **203**.304 (1936) (siehe S. 25).
- [74] Shull, C. G. und Wilkinson, M. K.: „Neutron Diffraction Studies of Various Transition Elements“. *Rev. Mod. Phys.* **25**, 100–107. DOI: [10.1103/RevModPhys.25.100](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.25.100) (Jan. 1953) (siehe S. 25).
- [75] Gibbs, D., Mohanty, K. M. und Bohr, J.: „High-resolution x-ray-scattering study of charge-density-wave modulation in chromium“. *Phys. Rev. B* **37**, 562. DOI: [10.1103/PhysRevB.37.562](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.562) (Jan. 1988) (siehe S. 26, 30, 34, 37).
- [76] Hill, J. P., Helgesen, G. und Gibbs, D.: „X-ray-scattering study of charge- and spin-density waves in chromium“. *Phys. Rev. B* **51**, 10336. DOI: [10.1103/PhysRevB.51.10336](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.10336) (Apr. 1995) (siehe S. 26).
- [77] Sonntag, P., Bödeker, P., Thurston, T. et al.: „Charge-density waves and strain waves in thin epitaxial Cr(001) films on Nb“. *Phys. Rev. B* **52**, 7363. DOI: [10.1103/PhysRevB.52.7363](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.7363) (Sep. 1995) (siehe S. 26).
- [78] Young, C. Y. und Sokoloff, J. B.: „The role of harmonics in the first order antiferromagnetic to paramagnetic transition in chromium“. *Journal of Physics F: Metal Physics* **4.8**, 1304. DOI: [doi:10.1088/0305-4608/4/8/023](https://doi.org/10.1088/0305-4608/4/8/023) (1974) (siehe S. 26, 38).
- [79] Bode, M., Krause, S., Berbil-Bautista, L. et al.: „On the preparation and electronic properties of clean W(110) surfaces“. *Surface Science* **601.16**, 3308–3314. DOI: [10.1016/j.susc.2007.06.017](https://doi.org/10.1016/j.susc.2007.06.017) (2007) (siehe S. 26).
- [80] Berlowitz, Paul J. und Shinn, Neal D.: „Growth and atomic structure of chromium overlayers on W(110) and W(100)“. *Surface Science* **209.3**, 345–363. DOI: [10.1016/0039-6028\(89\)90080-0](https://doi.org/10.1016/0039-6028(89)90080-0) (1989) (siehe S. 27).
- [81] Cazacu, A., Murphy, S. und Shvets, I.: „Epitaxial growth of ultrathin Cr films on Mo(110) at elevated temperature“. *Phys. Rev. B* **73**, 045413. DOI: [10.1103/PhysRevB.73.045413](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.045413) (Jan. 2006) (siehe S. 33, 42).
- [82] Kotani, A.: „Theory of the Incommensurate Sinusoidal Spin-Density-Wave in Chromium and Its Alloys“. *Journal of the Physical Society of Japan* **38.4**, 974–980. DOI: [10.1143/JPSJ.38.974](https://doi.org/10.1143/JPSJ.38.974) (1975) (siehe S. 38).
- [83] Bode, M., Heinze, S., Kubetzka, A. et al.: „Structural, electronic, and magnetic properties of a Mn monolayer on W(110)“. *Phys. Rev. B* **66**, 014425. DOI: [10.1103/PhysRevB.66.014425](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.014425) (Juli 2002) (siehe S. 38).
- [84] Sessi, P., Guisinger, N. P., Guest, J. R. et al.: „Temperature and Size Dependence of Antiferromagnetism in Mn Nanostructures“. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 167201. DOI: [10.1103/PhysRevLett.103.167201](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.167201) (Okt. 2009) (siehe S. 38).

- [85] Tsunoda, Y., Mori, M., Kunitomi, N. et al.: „Strain wave in pure chromium“. *Solid State Communications* **14.3**, 287–289. DOI: [10.1016/0038-1098\(74\)90855-2](https://doi.org/10.1016/0038-1098(74)90855-2) (1974) (siehe S. 40).
- [86] Tsunoda, Y., Nakai, Y. und Kunitomi, N.: „Phase relation between SDW and strain wave in chromium“. *Solid State Communications* **16.4**, 443–445. DOI: [10.1016/0038-1098\(75\)90107-6](https://doi.org/10.1016/0038-1098(75)90107-6) (1975) (siehe S. 40).
- [87] Wöhler, L., Ewald, K. und Krall, H. G.: „Die Sulfide, Selenide und Telluride der sechs Platinmetalle“. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **66.11**, 1638–1652. DOI: [10.1002/cber.19330661106](https://doi.org/10.1002/cber.19330661106) (1933) (siehe S. 45).
- [88] *EPO-TEK H20E*. EPOXY TECHNOLOGY. (2014) (siehe S. 46).
- [89] Wilson, J.A. und Yoffe, A.D.: „The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties“. *Advances in Physics* **18.73**, 193–335. DOI: [10.1080/00018736900101307](https://doi.org/10.1080/00018736900101307) (1969) (siehe S. 46).
- [90] Jobic, S., Deniard, P., Brec, R. et al.: „Crystal and electronic band structure of IrTe₂: Evidence of anionic bonds in a CdI₂-like arrangement“. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **598.1**, 199–215. DOI: [10.1002/zaac.19915980119](https://doi.org/10.1002/zaac.19915980119) (1991) (siehe S. 46, 47).
- [91] Rietveld, H. M.: „A profile refinement method for nuclear and magnetic structures“. *Journal of Applied Crystallography* **2.2**, 65–71. DOI: [10.1107/S0021889869006558](https://doi.org/10.1107/S0021889869006558) (Juni 1969) (siehe S. 46).
- [92] Hockings, E. F. und White, J. G.: „The System Iridium-Tellurium“. *The Journal of Physical Chemistry* **64.8**, 1042–1045. DOI: [10.1021/j100837a019](https://doi.org/10.1021/j100837a019) (1960) (siehe S. 46).
- [93] Krull, C.: „Electronic and Magnetic Properties of MePc on Ag(100)“. English. *Electronic Structure of Metal Phthalocyanines on Ag(100)*. Springer Theses. Springer International Publishing (2014), S. 73–113. DOI: [10.1007/978-3-319-02660-2_5](https://doi.org/10.1007/978-3-319-02660-2_5) (siehe S. 47).
- [94] Matsumoto, N., Taniguchi, K., Endoh, R. et al.: „Resistance and Susceptibility Anomalies in IrTe₂ and CuIr₂Te₄“. English. *Journal of Low Temperature Physics* **117.5-6**, 1129–1133. DOI: [10.1023/A:1022546928480](https://doi.org/10.1023/A:1022546928480) (1999) (siehe S. 48).
- [95] Mizuno, K., Magishi, K., Shinonome, Y. et al.: „¹²⁵Te NMR study of IrTe₂“. *Physica B: Condensed Matter* **312313**. The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, DOI: [10.1016/S0921-4526\(01\)01262-5](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(01)01262-5) (2002) (siehe S. 48, 51, 60).
- [96] Fang, A. F., Xu, G., Dong, T. et al.: „Structural phase transition in IrTe₂: A combined study of optical spectroscopy and band structure calculations“. *Sci. Rep.* **3**, 11. DOI: [doi:10.1038/srep01153](https://doi.org/10.1038/srep01153) (2013) (siehe S. 48, 52).
- [97] Kamitani, M., Bahramy, M. S., Arita, R. et al.: „Superconductivity in Cu_xIrTe₂ driven by interlayer hybridization“. *Phys. Rev. B* **87**, 180501. DOI: [10.1103/PhysRevB.87.180501](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.180501) (Mai 2013) (siehe S. 48, 52).

- [98] Kiswandhi, A., Brooks, J. S., Cao, H. B. et al.: „Competition between the structural phase transition and superconductivity in $\text{Ir}_{1-x}\text{Pt}_x\text{Te}_2$ as revealed by pressure effects“. *Phys. Rev. B* **87**, 121107. DOI: [10.1103/PhysRevB.87.121107](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.121107) (März 2013) (siehe S. 48, 52).
- [99] Oh, Y., Yang, J., Horibe, Y. et al.: „Anionic Depolymerization Transition in IrTe_2 “. *Phys. Rev. Lett.* **110**, 127209. DOI: [10.1103/PhysRevLett.110.127209](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.127209) (März 2013) (siehe S. 48, 50–53).
- [100] Ootsuki, D., Pyon, S., Kudo, K. et al.: „Electronic Structure Reconstruction by Orbital Symmetry Breaking in IrTe_2 “. *Journal of the Physical Society of Japan* **82**, 093704. DOI: [10.7566/JPSJ.82.093704](https://doi.org/10.7566/JPSJ.82.093704) (2013) (siehe S. 48, 52).
- [101] Pyon, S., Kudo, K. und Nohara, M.: „Superconductivity Induced by Bond Breaking in the Triangular Lattice of IrTe_2 “. *Journal of the Physical Society of Japan* **81**, 053701. DOI: [10.1143/JPSJ.81.053701](https://doi.org/10.1143/JPSJ.81.053701) (2012) (siehe S. 48).
- [102] Cao, H., Chakoumakos, B., Chen, X. et al.: „Origin of the phase transition in IrTe_2 : Structural modulation and local bonding instability“. *Phys. Rev. B* **88**, 115122. DOI: [10.1103/PhysRevB.88.115122](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.115122) (Sep. 2013) (siehe S. 48, 51–53).
- [103] Pascut, G. L., Haule, K., Gutmann, M. J. et al.: „Dimerization-Induced Cross-Layer Quasi-Two-Dimensionality in Metallic IrTe_2 “. *Phys. Rev. Lett.* **112**, 086402. DOI: [10.1103/PhysRevLett.112.086402](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.086402) (Feb. 2014) (siehe S. 49, 51–54, 59, 69).
- [104] Schwarz, K. und Blaha, P.: „Solid state calculations using {WIEN2k}“. *Computational Materials Science* **28**, 259–273. DOI: [10.1016/S0927-0256\(03\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0927-0256(03)00112-5) (2003) (siehe S. 50).
- [105] Toriyama, T., Kobori, M., Konishi, T. et al.: „Switching of Conducting Planes by Partial Dimer Formation in IrTe_2 “. *Journal of the Physical Society of Japan* **83**, 033701. DOI: [10.7566/JPSJ.83.033701](https://doi.org/10.7566/JPSJ.83.033701) (2014) (siehe S. 50–53, 69).
- [106] Raub, C. J., Compton, V.B., Geballe, T.H. et al.: „The occurrence of superconductivity in sulfides, selenides, tellurides of Pt-group metals“. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **26**, 12, 2051–2057. DOI: [10.1016/0022-3697\(65\)90244-1](https://doi.org/10.1016/0022-3697(65)90244-1) (1965) (siehe S. 51).
- [107] Kim, H. S., Kim, T.-H., Yang, J. et al.: „Structural versus electronic distortions in IrTe_2 with broken symmetry“. *Phys. Rev. B* **90**, 201103. DOI: [10.1103/PhysRevB.90.201103](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.201103) (Nov. 2014) (siehe S. 51, 68).
- [108] Eom, M. J., Kim, K., Jo Y., J. et al.: „Dimerization-Induced Fermi-Surface Reconstruction in IrTe_2 “. *Phys. Rev. Lett.* **113**, 266406. DOI: [10.1103/PhysRevLett.113.266406](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.266406) (Dez. 2014) (siehe S. 51, 60).
- [109] Dupree, R., Warren, W. W. und DiSalvo, F. J.: „ ^{77}Se “. *Phys. Rev. B* **16**, 1001. DOI: [10.1103/PhysRevB.16.1001](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.1001) (Aug. 1977) (siehe S. 52).
- [110] Pfeiffer, L., Walstedt, R. E., Bell, R. F. et al.: „Temperature Dependence of the Orthorhombic Charge-Density-Wave Parameters in $2H\text{-TaSe}_2$ by ^{77}Se Nuclear Magnetic Resonance“. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1162. DOI: [10.1103/PhysRevLett.49.1162](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.49.1162) (Okt. 1982) (siehe S. 52).

- [111] Joseph, B., Bendele, M., Simonelli, L. et al.: „Local structural displacements across the structural phase transition in IrTe₂: Order-disorder of dimers and role of Ir-Te correlations“. *Phys. Rev. B* **88**, 224109. DOI: [10.1103/PhysRevB.88.224109](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.224109) (Dez. 2013) (siehe S. 52).
- [112] Pascut, G. L., Birol, T., Gutmann, M. J. et al.: „Series of alternating states with unpolarized and spin-polarized bands in dimerized IrTe₂“. *Phys. Rev. B* **90**, 195122. DOI: [10.1103/PhysRevB.90.195122](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.195122) (Nov. 2014) (siehe S. 57, 60, 69).
- [113] Varma, C. M. und Simons, A. L.: „Strong-Coupling Theory of Charge-Density-Wave Transitions“. *Phys. Rev. Lett.* **51**, 138–141. DOI: [10.1103/PhysRevLett.51.138](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.51.138) (Juli 1983) (siehe S. 57).
- [114] Glamazda, A., Choi, K.-Y., Lemmens, P. et al.: „Proximity to a commensurate charge modulation in IrTe_{2-x}Se_x (x = 0 and 0.45) revealed by Raman spectroscopy“. *New Journal of Physics* **16.9**, 093061. DOI: [doi:10.1088/1367-2630/16/9/093061](https://doi.org/10.1088/1367-2630/16/9/093061) (2014) (siehe S. 59, 69).
- [115] Hsu, P.-J., Maurerer, T., Vogt, M. et al.: „Hysteretic Melting Transition of a Soliton Lattice in a Commensurate Charge Modulation“. *Phys. Rev. Lett.* **111**, 266401. DOI: [10.1103/PhysRevLett.111.266401](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.266401) (Dez. 2013) (siehe S. 69).
- [116] Brazovskii, S., Brun, C., Wang, Z.-Z. et al.: „Scanning Tunneling Microscope Imaging of Single Electron Solitons in a Material with Incommensurate Charge Density Waves“. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 096801. DOI: [10.1103/PhysRevLett.108.096801](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.096801) (Feb. 2012) (siehe S. 69).
- [117] Kim, T.-H. und Yeom, H. W.: „Topological Solitons versus Nonsoliton Phase Defects in a Quasi-One-Dimensional Charge-Density Wave“. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 246802. DOI: [10.1103/PhysRevLett.109.246802](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.246802) (Dez. 2012) (siehe S. 69).
- [118] Zhang, H., Choi, J.-H., Xu, Y. et al.: „Atomic Structure, Energetics, and Dynamics of Topological Solitons in Indium Chains on Si(111) Surfaces“. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 026801. DOI: [10.1103/PhysRevLett.106.026801](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.026801) (Jan. 2011) (siehe S. 69).
- [119] Kittel, C.: *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg (2006) (siehe S. 71).
- [120] Moruzzi, V. L., Marcus, P. M., Schwarz, K. et al.: „Ferromagnetic phases of bcc and fcc Fe, Co, and Ni“. *Phys. Rev. B* **34**, 1784. DOI: [10.1103/PhysRevB.34.1784](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.34.1784) (Aug. 1986) (siehe S. 71).
- [121] Spisák, D. und Hafner, J.: „Shear Instability of γ -Fe in Bulk and in Ultrathin Films“. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 056101. DOI: [10.1103/PhysRevLett.88.056101](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.056101) (Jan. 2002) (siehe S. 71).
- [122] Arblaster, J.W.: „Crystallographic Properties of Rhodium“. *Platinum Metals Rev.* **41.4**, 184 (1997) (siehe S. 71, 75).
- [123] Hezaveh, A. A., Jennings, G., Pescia, D. et al.: „Quenching of exchange splitting in face centred cubic Fe observed by angle resolved photoemission“. *Solid State Communications* **57.5**, 329–334. DOI: [10.1016/0038-1098\(86\)90101-8](https://doi.org/10.1016/0038-1098(86)90101-8) (1986) (siehe S. 72).

- [124] Begley, A. M., Kim, S. K., Jona, F. et al.: „Growth mode and atomic structure of ultrathin Fe films on Rh001 determined by quantitative low-energy electron diffraction“. *Phys. Rev. B* **48**, 1786. DOI: [10.1103/PhysRevB.48.1786](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.1786) (Juli 1993) (siehe S. [72](#), [73](#)).
- [125] Egawa, C., Tezuka, Y., Oki, S. et al.: „Structures of ultra-thin Fe overlayers on a Rh(001) surface“. *Surface Science Letters* **283**.13, A247. DOI: [10.1016/0167-2584\(93\)90698-I](https://doi.org/10.1016/0167-2584(93)90698-I) (1993) (siehe S. [72](#)).
- [126] Bauer, E.: „Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen. I“. *Zeitschrift für Kristallographie* **110**, 372–394. DOI: [10.1524/zkri.1958.110.1-6.372](https://doi.org/10.1524/zkri.1958.110.1-6.372) (Jan. 1958) (siehe S. [76](#)).
- [127] Fauster, T., Hammer, L., H., K. et al.: *Oberflächenphysik: Grundlagen und Methoden*. München: Oldenbourg Wissenschaftsverlag (2013) (siehe S. [76](#)).
- [128] Hsu, P.-J., Kügel, J., Mauerer, T. et al.: „Coexistence of Periodic Electronic Modulation and Ferromagnetic Spin Ordering in Atomic Iron Monolayer“. in Arbeit. 2015 (siehe S. [77](#), [78](#), [83](#)).
- [129] Toledano, P. und Dmitriev, V.: *Reconstructive phase transitions: in crystals and quasicrystals*. Singapore: World Scientific (1996) (siehe S. [78](#), [84](#)).
- [130] Miyawaki, J., Chainani, A., Takata, Y. et al.: „Out-of-Plane Nesting Driven Spin Spiral in Ultrathin Fe/Cu(001) Films“. *Phys. Rev. Lett.* **104**, 066407. DOI: [10.1103/PhysRevLett.104.066407](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.066407) (Feb. 2010) (siehe S. [79](#), [84](#)).
- [131] Hayashi, K., Sawada, M., Yamagami, H. et al.: „Magnetic Dead Layers Induced by Strain at fct Fe/Rh(001) Interface“. *Journal of the Physical Society of Japan* **73**.9, 2550–2553. DOI: [10.1143/JPSJ.73.2550](https://doi.org/10.1143/JPSJ.73.2550) (2004) (siehe S. [81](#)).
- [132] Kemmer, J., Wilfert, S., Kügel, J. et al.: „Growth and magnetic domain structure of ultra-thin Fe-films on Rh(001)“. Eingereicht. 2015 (siehe S. [82](#)).
- [133] Carpinelli, J. M., Weitering, H. H., Plummer, E. W. et al.: „Direct observation of a surface charge density wave“. *Nature* **381**.6581, 398–400. DOI: [10.1038/381398a0](https://doi.org/10.1038/381398a0) (1996) (siehe S. [84](#)).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- *Prof. Dr. Matthias Bode* für die hervorragenden Forschungsbedingungen die ich in seiner Arbeitsgruppe genoss. Das alltägliche Klima war geprägt von erfreulicher Offenheit und Unterstützung in allen Bereichen. Sowohl in fachlichen als auch technischen Belangen konnte ich jederzeit mit Hilfestellung rechnen.
- *Dr. Pin-Jui Hsu* für seine fachliche Betreuung und die jederzeit angenehme und produktive Zusammenarbeit im Labor. Auch möchte ich ihm für das kontinuierliche Engagement in vielen Diskussionen, mit denen die Beobachtungen in eine sinnvolle Richtung gelenkt wurden, bedanken.
- *Prof. Dr. Weida Wu* für das Teilen seiner Expertise und die Bereitstellung der IrTe₂-Kristalle. Etliche wertvolle Gedankenanstöße sind durch gemeinsame Diskussion entstanden.
- *Matthias Vogt* für die angenehme Zusammenarbeit im Labor und für das Korrekturlesen dieser Arbeit.
- *Martin Schmitt* für die stets gute Zusammenarbeit im Labor und die gemeinsame Erweiterung der Messapparatur.
- *Jeannette Kemmer, Jacob Senkpiel, Oliver Storz* und *Stefan Wilfert* für das Korrekturlesen dieser Arbeit.
- *Stefanie Neumeister* für die Verbesserung der Grammatik und der Ausdrucksweise.
- *Thomas Bathon, Lydia El-Kareh, Jeanette Kemmer, Jens Kügel, Felix Reis, Jacob Senkpiel* und *Oliver Storz* für erleuchtende fachliche Diskussionen, gegenseitige Hilfe zu jeder Zeit und das angenehme Miteinander auch außerhalb der Arbeitszeiten.
- allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Lehrstuhls für das gute Arbeitsklima.
- *Susanne*, dafür dass sie da ist.
- *meiner Familie* für deren geduldige Unterstützung während meines Studiums.