

**Elektronen-Korrelationen
und Elektron-Phonon-Kopplung
in einem nanostrukturierten
Adsorbatsystem**

**Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität
Würzburg**

vorgelegt von
Thordis Michalke
aus Kassel

Würzburg 2004

Eingereicht am: 31. August 2004
bei der Fakultät für Physik und Astronomie

1. Gutachter: Prof. Dr. R. Matzdorf
2. Gutachter: Prof. Dr. E. Umbach
der Dissertation.

1. Prüfer: Prof. Dr. R. Matzdorf
2. Prüfer: Prof. Dr. H. Fraas
Tag der mündlichen Prüfung: 11. Oktober 2004

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Theoretische Grundlagen zu den Experimenten	8
2.1	Photoelektronenspektroskopie	8
2.1.1	Einteilchenbild	9
2.1.2	Korrelationen und Vielteilcheneffekte	11
2.1.3	Kinematik	19
2.2	Rastertunnelspektroskopie	22
2.2.1	Theorie der Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie	23
2.2.2	Elektronische Zustandsdichte niedrigdimensionaler Strukturen	26
2.3	Messungen mit STS und PES im Vergleich	29
3	Experimentelle Durchführung	32
3.1	Photoelektronenspektrometer	32
3.2	Rastertunnelmikroskop	33
3.3	Probenpräparation	35
4	Struktur des selbstorganisierten Adsorbatsystems N/Cu(100)	39
4.1	Cu(100)c(2x2)N in der Literatur	39
4.2	Strukturbestimmung mit LEED und STM	42
5	Rastertunnelspektroskopie an quasi-nulldimensionalen Inseln	45
5.1	Theorie der eingesperrten Elektronen	45
5.1.1	Potentialtopfmodell	46
5.1.2	Modellbildung zur Simulation der STS-Messungen	47
5.2	STS-Messungen an Stickstoff-Inseln	50
5.2.1	Übersicht	50
5.2.2	Quantentrogzustände: Messungen und Simulation	51
5.2.3	Normierung der dI/dV -Spektren	63
5.2.4	Ortsabhängigkeit der Spektren	64
5.2.5	Einfluss der Inselgröße auf die Quantentrogzustände	68

5.2.6	Linienbreiten und Lebensdauern	73
5.2.7	Elektron-Phonon-Kopplung	79
5.3	Zusammenfassung	81
6	Photoelektronenspektroskopie von zweidimensionalen Adsorbatzuständen	83
6.1	Adsorbatzustände	83
6.2	PES-Messungen bei verschiedenen Stickstoff-Bedeckungen	86
6.2.1	Austrittsarbeitsänderung	86
6.2.2	Oberflächenzustand auf Cu(100)	87
6.2.3	Gitterdehnung durch Stickstoff-Adsorption	90
6.2.4	Bedeckungsabhängigkeit eines Adsorbatzustands	91
6.3	Elektronische Struktur des Adsorbatsystems	94
6.3.1	Literatur	94
6.3.2	Zweidimensionale Bandstruktur	94
6.3.3	Theoretische Berechnungen der Bandstruktur	107
6.4	Elektron-Phonon-Kopplung im zweidimensionalen Adsorbatsystem	110
6.4.1	Temperaturabhängigkeit der Linienbreite	110
6.4.2	Einfluss des Realteils der Selbstenergie auf die Linienform	117
6.5	Zusammenfassung	124
7	Zusammenfassung	126
	Summary	128
	Literaturverzeichnis	130
A	Verwendete Akronyme	139
B	Danke	140
C	Veröffentlichungen mit Beteiligung der Autorin	142
D	Lebenslauf	143

Kapitel 1

Einleitung

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) ist seit über 30 Jahren eines der wichtigsten Werkzeuge zur Untersuchung der elektronischen Struktur von Festkörpern und Festkörper-Oberflächen [1]. Sie ermöglicht die Bestimmung der Bandstruktur, die inzwischen auch von theoretischer Seite mittels Lokaler-Dichtenäherung (LDA) berechnet werden kann.

Die erfolgreiche Weiterentwicklung der Photoelektronenspektrometer in den letzten 10 Jahren erlaubt heutzutage eine sehr gute Energie- und Winkelauflösung, und ermöglicht somit einen Zugang zu Korrelationseffekten und Vielteilchenanregungen, wie etwa der Elektron-Elektron-Wechselwirkung oder der Kopplung der Elektronen an das Kristallgitter [2]. Bisher sind solche Effekte über die Messung makroskopischer Materialeigenschaften wie der spezifischen Wärmekapazität, der magnetischen Suszeptibilität oder Transporteigenschaften untersucht worden. Mit der Photoemission erhält man jedoch über die Lebensdauer der im Photoemissionsprozess erzeugten, angeregten Lochzustände einen direkten Zugang zu den Vielteilchenwechselwirkungen einzelner Zustände an bestimmten \mathbf{k} -Raum-Punkten. Die genaue Kenntnis der elektronischen Vielteilchenwechselwirkungen ist eine notwendige Voraussetzung für ein umfassendes Verständnis der makroskopischen Festkörpereigenschaften. Korrelationen und Elektron-Phonon-Kopplung sind nur wenig verstanden und derzeit ein aktuelles Forschungsgebiet in der Festkörperphysik. Sie beeinflussen wesentlich die Eigenschaften komplexer Materialien (z.B. Übergangsmetalloxide, schwere Fermionen-Systeme, selbstorganisierte Nanostrukturen) [3].

Sehr stark sind die Kopplungen der Elektronen untereinander und an die Freiheitsgrade des Gitters in Übergangsmetalloxiden. Durch geringe Variationen ihrer komplexen chemischen Zusammensetzung können ihre elektronischen, magnetischen und strukturellen Eigenschaften gezielt verändert werden. Auf Grund der starken Kopplung treten interessante und anwendungsrelevante Effekte wie Hochtemperatur-Supraleitung, Kolossaler Magnetowiderstand, Ladungs- und Orbitalordnung, etc. auf. Für solche komplexen Systeme stehen bisher keine umfassenden theoretischen Beschreibungen zur Verfügung, die Vorhersagen über die

physikalischen Eigenschaften erlauben. So ist z.B. der Mechanismus der Supraleitung in Cupraten bis heute nicht aufgeklärt.

Aufgrund ihrer Kristallstruktur bilden komplexe Materialien häufig Strukturen niedriger Dimensionalität aus: Schichtkristalle der Ruddlesden-Popper-Serie zeigen auch im Volumen eine zweidimensionale elektronische Struktur [4]. Auch eindimensionale Strukturen können durch Selbstorganisation erzeugt werden. In solchen niedrigdimensionalen Systemen spielen Effekte eine Rolle, die in höherdimensionalen Strukturen nicht beobachtet werden können: Die Ausbildung von Ladungsdichtewellen (Charge Density Waves - CDW) unterhalb einer bestimmten Sprungtemperatur auf Grund der Elektron-Phonon-Kopplung [5], oder die Korrelation wechselwirkender Elektronen zu neuen Quasiteilchen (Spinonen und Holonen) in einer Luttingerflüssigkeit [6]. Sobald die Proben-, Domänen- oder Korngröße eine vergleichbare Größenordnung wie die charakteristischen physikalischen Längen der Elektronen erreichen, z.B. die Wellenlänge der Elektronen oder die Kohärenzlänge der Cooper-Paare in Supraleitern, zeigen sich starke Einflüsse der Dimensionalität auf die physikalischen Eigenschaften.

Daher sind Nanostrukturen an Oberflächen ebenfalls ein spannendes und aktuelles Thema in der Physik. Neben dem Interesse der Grundlagenforschung für ihre physikalischen und elektronischen Eigenschaften, spielt ihre technologische Anwendbarkeit eine immer größere Rolle. Zum Beispiel hängt die Speicherkapazität von Festplatten von der Größe der magnetisch nicht gekoppelten Nano-Partikel in der Speicherschicht ab [7]. Festplatten-Leseköpfe, deren Funktionsweise derzeit auf dem gigantischen Magnetowiderstand (Giant Magneto Resistance - GMR) beruht, benötigen dünne, (quasi-zweidimensionale) metallische Trennschichten zwischen zwei magnetischen Schichten, deren Dicke ebenfalls im Nanometerbereich liegt [8].

Die Rastertunnelspektroskopie ermöglicht orts aufgelöste, lokale Spektroskopiemessungen an den einzelnen Nanostrukturen. Mit ihrer Hilfe können, wie bei der Photoemission, direkt die Lebensdauern von Quasiteilchen gemessen werden. Auch hier erhält man Einblicke in die Auswirkungen der Korrelationen und Kopplungen der Elektronen. Ein großer Vorteil der Rastertunnelspektroskopie gegenüber der Photoemission ist, dass der Einfluss von Defekten in der Oberfläche bei der Messung eliminiert werden kann.

In meiner Arbeit werden die Auswirkungen von Vielteilcheneffekten in einem niedrigdimensionalen Adsorbatsystem untersucht. Ein solches System kann als einfaches Modellsystem zum Verständnis der Vielteilcheneffekte dienen. An quasi-nulldimensionalen Quantenpunkten lässt sich der Einfluss der Dimensionalität und der Strukturgröße auf die Korrelationseffekte und Kopplungsstärken der Elektronen messen.

Das Adsorbatsystem Stickstoff auf Kupfer ($\text{Cu}(100)_c(2 \times 2)_N$) ist hierfür ideal geeignet. Auf der Kupfer-Oberfläche bilden sich selbstorganisierte, quasi-nulldimensionale Adsorbatinseln, deren Größe im Nanometerbereich liegt ($\approx 5 \times 5 \text{ nm}^2$),

und die durch Variation der Bedeckung in geringem Maße verändert werden kann. Mit der Rastertunnelspektroskopie (Kapitel 5) können lokal auf einzelnen Inseln diskrete Eigenzustände eines eingesperrten Adsorbatzustands untersucht werden. Der Einfluss der Größe der Inseln auf die elektronische Zustandsdichte und auf Korrelationseffekte kann somit direkt gemessen werden. Auch der Einfluss der Vielteilcheneffekte, der die Eigenschaften der lokalisierten Eigenzustände bestimmt, wird untersucht.

Die Photoelektronenspektroskopie (Kapitel 6) ermöglicht die Durchführung **k**-Raum-aufgelöster Messungen. Ortsaufgelöste Messungen an einzelnen Inseln sind jedoch nicht möglich. Die bisher unbekannte elektronische Struktur der besetzten Zustände des Adsorbatsystems wird bestimmt und mit theoretischen Vorhersagen verglichen. An einem zweidimensionalen Adsorbatsystem können mit der Photoemission direkt die Lebensdauern der durch den Photoemissionsprozess erzeugten Photolöcher gemessen werden. Über die Lebensdauerermessung werden Korrelationseffekte und insbesondere die Elektron-Phonon-Kopplung untersucht.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen zu den Experimenten

2.1 Photoelektronenspektroskopie

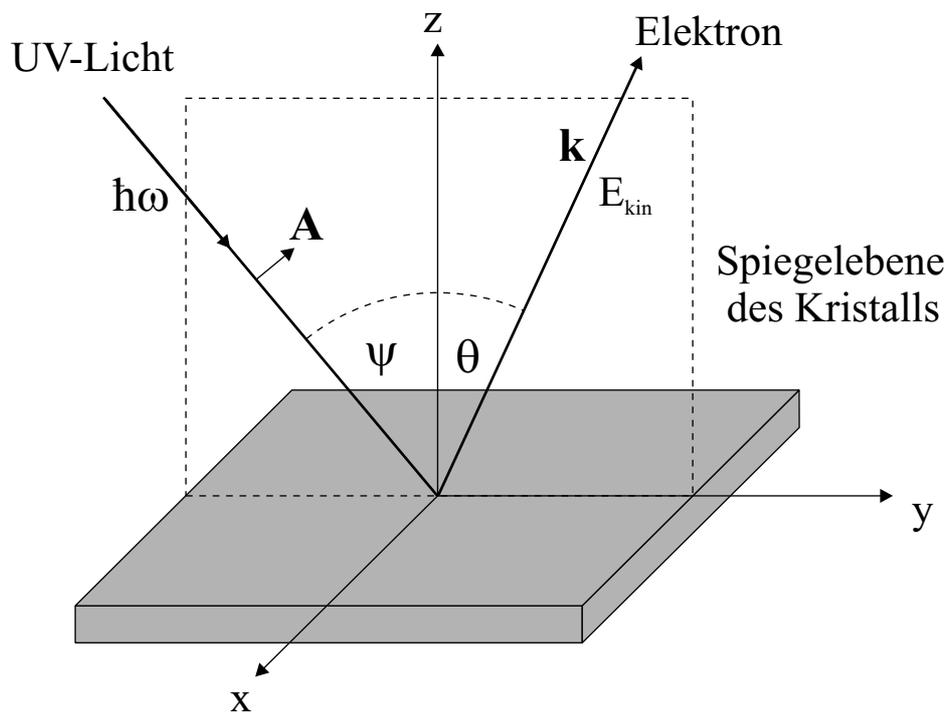


Abbildung 2.1: Skizze eines Photoemissionsexperiments: Die Probe wird mit Licht der Energie $\hbar\omega$ unter der Polarisationsrichtung \mathbf{A} und dem Winkel ψ bestrahlt. Die Elektronen werden nach ihrer kinetischen Energie E_{kin} und dem Emissionswinkel θ detektiert.

Das grundlegende Prinzip der Photoelektronenspektroskopie (PES) beruht auf dem schon 1887 von HERTZ und HALLWACHS entdeckten photoelektrischen Effekt [9]. Erst 1905 konnte EINSTEIN das physikalische Phänomen durch die Einführung von gequantelten Lichtteilchen (Photonen) erklären [10], und erhielt dafür 1921 den Nobelpreis für Physik. Die Photoelektronenspektroskopie (insbesondere die winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie - ARUPS) ist in den letzten Jahrzehnten zu einem der wichtigsten Werkzeuge geworden, um die elektronische Struktur leitfähiger Festkörper, Oberflächen und auch dünner Schichten und Adsorbate zu bestimmen. Hierbei spielt immer mehr nicht nur die eigentliche Bandstruktur des Systems die Hauptrolle, sondern mit zunehmend besserer Energie- und Winkelauflösung sowie Probenpräparation auch die Bestimmung des Einflusses von Vielteilcheneffekten. Das Prinzip eines Photoemissionsexperiments ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Ultraviolettes Licht wird unter einem bestimmten Lichteinfallswinkel ψ auf die zu untersuchende Probe gestrahlt, wodurch Elektronen ausgelöst werden. Diese können mittels eines Elektronenanalysators detektiert werden, wobei ihre kinetische Energie E_{kin} und der Winkel θ , unter dem sie die Probe verlassen, gemessen wird.

2.1.1 Einteilchenbild

Der Photoemissionsprozess lässt sich in der nichtrelativistischen Einteilchennäherung anschaulich darstellen: Dabei betrachtet man das einzelne Elektron als unabhängig von den anderen Valenzelektronen. Es bewegt sich im effektiven Potential der Ionenrümpfe und der restlichen Valenzelektronen des Festkörpers. Für zahlreiche physikalische Eigenschaften liefert dieses Einteilchenbild eine erfolgreiche Erklärung [11]. Wird der Festkörper mit ultraviolettem Licht ($\hbar\omega \approx 5 \text{ eV}$ bis 100 eV) bestrahlt, so kann das Elektron aus dem besetzten Zustand E_i unterhalb der Fermienergie E_F in den unbesetzten Zustand E_f gehoben werden. Ist E_f ausreichend groß, kann das Elektron die Austrittsarbeit Φ_{Probe} überwinden und den Festkörper verlassen. Die kinetische Energie des Elektrons ergibt sich aus der Energieerhaltung:

$$E_{kin} = \hbar\omega + E_i - \Phi_{Probe}. \quad (2.1)$$

Gemessen wird das Elektron allerdings mit der Energie

$$E_{kin} = \hbar\omega + E_i - \Phi_{Analytator}. \quad (2.2)$$

Um im Detektor gemessen zu werden, muss das Elektron auch die Austrittsarbeit des Analysators $\Phi_{Analytator}$ überwinden [12]. Auf Grund der unterschiedlichen Austrittsarbeiten von Probe und Analysator ist die kinetische Energie keine Erhaltungsgröße mehr. Bei Rechnungen mit der kinetischen Energie, z.B. der Bestimmung des Wellenzahlvektors, muss der Unterschied der Austrittsarbeiten berücksichtigt werden. Da Probe und Analysator leitend miteinander verbunden sind, liegen ihre Fermienergien auf gleichem Energieniveau. Die Fermienergie eignet sich daher als Referenzenergie.

Im Einteilchenbild reagiert das restliche System im Festkörper nicht auf die Herausnahme des Elektrons. Das zurückbleibende Photoloch lebt unendlich lange. Außer der Energieerhaltung gilt des Weiteren die Impulserhaltung. Allerdings wird an der Oberfläche des Festkörpers die Translationssymmetrie gebrochen. Der Wellenzahlvektor \mathbf{k}_\perp ist daher keine Erhaltungsgröße. Die Impulserhaltung gilt nur für den Vektor \mathbf{k}_\parallel parallel zur Oberfläche mit zusätzlichem Beitrag eines Gittervektors \mathbf{G}_\parallel des Kristalls:

$$\mathbf{k}_{\mathbf{f}\parallel} = \mathbf{k}_{\mathbf{i}\parallel} + \mathbf{G}_\parallel. \quad (2.3)$$

Die Indizes \mathbf{i} bzw. \mathbf{f} stehen für den Wellenzahlvektor des Anfangszustands (initial state) bzw. des Endzustands (final state). Der Impulsbeitrag durch das Photon kann vernachlässigt werden, da der Photonenimpuls für Energien bis 50 eV klein ist im Vergleich zu den Ausmaßen der Brillouinzone.

Mit Hilfe der Schrödingergleichung für ein Teilchen kann die Wechselwirkung des Elektrons (dargestellt durch die Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r}, t)$) mit dem Vektorpotential $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ des elektromagnetischen Feldes im Festkörperpotential $V(\mathbf{r}, t)$ wie folgt beschrieben werden [1]:

$$H\psi(\mathbf{r}, t) := \left(\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right)^2 + V(\mathbf{r}, t) \right) \psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t). \quad (2.4)$$

Der Hamilton-Operator H kann gemäß eines störungstheoretischen Ansatzes in den ungestörten Anteil H_0 und den Wechselwirkungsoperator H_{int} zerlegt werden:

$$H_{int} \psi(\mathbf{r}, t) := \frac{1}{2m} \left(-2 \frac{e\hbar}{ic} \mathbf{A} \cdot \nabla - \frac{e\hbar}{ic} \nabla \cdot \mathbf{A} + \frac{e^2}{c^2} \mathbf{A}^2 \right) \psi(\mathbf{r}, t). \quad (2.5)$$

Der quadratische Term von \mathbf{A} wird normalerweise vernachlässigt. Dies lässt sich bei den geringen Feldstärken der herkömmlichen Lichtquellen für UV-Licht vertreten. Mit Hilfe der Coulomb-Eichung verschwindet ebenso in translationssymmetrischen Systemen der Term $\nabla \cdot \mathbf{A}$. Allerdings wird diese Symmetrie an der Oberfläche gebrochen, so dass der Divergenzterm nicht ohne weiteres vernachlässigt werden kann. An einigen stark asymmetrischen Photoemissionslinien konnte gezeigt werden, dass diese Asymmetrie quantitativ auf den $\nabla \cdot \mathbf{A}$ -Term zurückgeführt werden kann [13]. Diese Art von Oberflächenemission wurde bisher nur an stark \mathbf{k}_\perp -abhängigen Übergängen, wie den sp-Bändern beobachtet. Im allgemeinen wird $\nabla \cdot \mathbf{A}$ vernachlässigt. Somit reduziert sich der Wechselwirkungsoperator zu einem Term $H_{int} \propto \mathbf{A} \cdot \nabla$. Nach Fermis Goldener Regel ist die Übergangswahrscheinlichkeit w_{fi} von einem Anfangszustand $|i\rangle$ in den Endzustand $|f\rangle$

$$w_{fi} \propto |\langle f | H_{int} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (2.6)$$

Zusätzlich zur Energieerhaltung kann auch die Impulserhaltung explizit eingeführt werden. Mit Hilfe der Dipolnäherung wird die Übergangswahrscheinlichkeit zu

$$w_{fi} \propto |\mathbf{A}_{\mathbf{r}} \langle f | \nabla | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \delta(\mathbf{k}_{\mathbf{f}} - \mathbf{k}_{\mathbf{i}} - \mathbf{G}). \quad (2.7)$$

Hierbei wird berücksichtigt, dass bei typischen Photonenenergien das Vektorpotential räumlich konstant ist gegenüber den Ausmaßen der Einheitszelle. \mathbf{A}_r ist der zeitunabhängige Anteil des Vektorpotentials: $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}_r(\mathbf{r})e^{i\omega t}$. Die gemessene Intensität der Photoelektronen ist somit proportional zum Skalarprodukt aus Vektorpotential und Impulsmatrixelement $\mathbf{P}_{fi} = \langle f | \nabla | i \rangle$:

$$I \propto |\mathbf{A}_r \cdot \mathbf{P}_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \delta(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i - \mathbf{G}). \quad (2.8)$$

Mit Hilfe der sogenannten Spektralfunktion $A(\mathbf{k}, E)$ wird das Photoemissionsspektrum beschrieben. Für das wechselwirkungsfreie Einteilchenbild entspricht die Spektralfunktion einer δ -Distribution an der Stelle $E_i = E_{\mathbf{k}}^0$ [1], wobei $E_{\mathbf{k}}^0$ der Energieeigenwert des Einteilchen-Hamiltonoperators ist:

$$A_0(\mathbf{k}, E) = \delta(E - E_{\mathbf{k}}^0). \quad (2.9)$$

2.1.2 Korrelationen und Vielteilcheneffekte

Im Photoemissionsspektrum beobachtet man jedoch Spektrallinien mit den unterschiedlichsten Linienbreiten. Die intrinsische Linienbreite der Photoemissionsspektren wird durch die Lebensdauer der beteiligten Zustände bestimmt. Diese ist abhängig von der Wechselwirkung der elektronischen Zustände, die im Einteilchenbild vernachlässigt wird [14]. Durch leichte Modifikation des Eielektronenbildes können die Vielteilcheneffekte berücksichtigt werden. Die Energie der Elektronen bzw. Photolöcher im wechselwirkenden Elektronensystem wird um die komplexe Größe $\Sigma(\mathbf{k}, E) = \text{Re}\Sigma + i \text{Im}\Sigma$ korrigiert, die sogenannte Selbstenergie. Der Realteil der Selbstenergie berücksichtigt hierbei die Effekte durch die Ladungsabschirmung, der Imaginärteil den Beitrag durch Streuprozesse, die die Lebensdauer der elektronischen Zustände limitieren. Das modifizierte Elektron bzw. Loch hat eine „renormalisierte Masse“ und wird Quasiteilchen genannt. Ein Quasiteilchen ist ein Elektron bzw. Lochzustand, umgeben von virtuellen Anregungen, die sich kohärent mit dem Teilchen durch den Kristall bewegen.

Die Spektralfunktion beschreibt die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Elektron der Energie E oberhalb (bzw. unterhalb) der Fermienergie E_F dem Vielelektronensystem hinzugefügt (bzw. entfernt) wird. Die Spektralfunktion ist jetzt keine einfache δ -Funktion mehr, sondern eine Verteilungsfunktion der Form [1, 15]:

$$A(\mathbf{k}, E) = \frac{1}{\pi} \frac{\text{Im}(\Sigma(\mathbf{k}, E))}{(E - E_{\mathbf{k}}^0 - \text{Re}(\Sigma(\mathbf{k}, E)))^2 + (\text{Im}(\Sigma(\mathbf{k}, E)))^2}. \quad (2.10)$$

$E_{\mathbf{k}}^0$ ist die Energie des wechselwirkungsfreien Einteilchenzustands (vgl. Gleichung (2.9)).

Beim Photoemissionsprozess sind drei Teilchen mit unterschiedlichen Lebensdauern inner- und außerhalb des Festkörpers beteiligt, dargestellt in Abbildung 2.2. Das Photon, das zur Anregung der beiden Quasiteilchen dient, hat außerhalb

des Festkörpers eine unendlich lange Lebensdauer. Je nach Material und Photonenenergie liegt die typische Eindringtiefe ultravioletter Strahlung in Materie bei etwa 10 nm. Bis zu dieser Tiefe werden Elektron-Loch-Paare kohärent erzeugt. Gemessen werden allerdings nur Photoelektronen, die aus einer oberflächennahen Schicht kommen, da ihre freie Weglänge im Festkörper nur 1–2 nm beträgt (siehe Abschnitt „Photoelektron“). Der kohärent erzeugte Lochzustand hat die gleiche Eindringtiefe wie das Photon, unabhängig von seiner eigenen Lebensdauer.

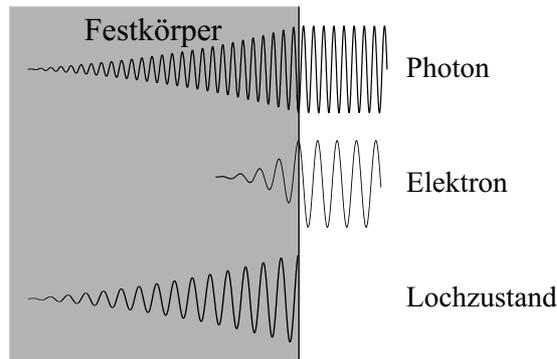


Abbildung 2.2: Darstellung der Wellenfunktion der beteiligten Teilchen beim Photoemissionsprozess: Das Photon lebt außerhalb des Festkörpers unendlich lange, wird aber in den Festkörper hinein gedämpft mit einer typischen mittleren freien Weglänge von 10 nm. Das Photoelektron lebt außerhalb des Kristalls unendlich lange, hat im Kristall aber eine mittlere freie Weglänge von nur 1–2 nm, und kommt daher aus einer oberflächennahen Schicht (invertierter LEED-Zustand). Das Photoloch existiert dagegen außerhalb des Kristalls nicht, wird im Kristall aber als kohärenter Lochzustand erzeugt, und hat damit die gleiche Eindringtiefe wie das Photon.

Photoloch

Ein Photoloch zerfällt typischerweise auf der Femtosekunden-Zeitskala. Die Zerfallsprozesse, die zur endlichen Lebensdauer beitragen, sind im wesentlichen durch die Wechselwirkung mit Elektronen, die Loch-Phonon-Wechselwirkung und Streuung an Defekten bedingt. Die Lebensdauer des Photolochs eines zweidimensionalen Systems lässt sich mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie, aber auch der Rastertunnelspektroskopie direkt messen (vgl. Kapitel 2.3).

Die Lochlebensdauer τ_h ist keine integrale Größe, die alle Vielteilchen-Wechselwirkungen beinhaltet, sondern kann in Einzelbestandteile aufgeteilt werden, so dass man einen quantitativen Zugang zu den einzelnen Wechselwirkungseffekten erhält. Die Linienbreite Γ_h des Photolochs, die der inversen Lebensdauer multi-

pliziert mit \hbar entspricht $(\Gamma = \hbar/\tau)^1$, setzt sich aus drei Anteilen zusammen, die man als physikalisch voneinander unabhängig betrachten kann:

$$\Gamma_h = \Gamma_{e-e} + \Gamma_{e-ph} + \Gamma_{e-d}. \quad (2.11)$$

Hierbei stehen die Indizes $e-e$ für die Elektron-Elektron-Wechselwirkung, $e-ph$ für die Elektron-Phonon-Wechselwirkung und $e-d$ für die Streuung der Elektronenzustände an Defekten im Kristall oder an Verunreinigungen von Adsorbaten.

Elektron-Elektron-Wechselwirkung Die Theorie der Fermi-Flüssigkeiten beschreibt die Selbstenergie für die Elektron-Elektron-Wechselwirkung [16]. Die Selbstenergie ist gegeben durch

$$\Sigma_{e-e}(\mathbf{k}, E) = \alpha E + i\beta E^2. \quad (2.12)$$

Der Imaginärteil der Selbstenergie entspricht dabei gerade der halben inversen Lebensdauer τ_{e-e} des Elektrons, bzw. der inversen Linienbreite Γ_{e-e} :

$$\Gamma_{e-e} = \frac{\hbar}{\tau_{e-e}} = 2 \operatorname{Im}(\Sigma_{e-e}) = 2\beta E^2. \quad (2.13)$$

Um die quadratische Abhängigkeit der Elektronenwechselwirkung von der Energie verständlich zu machen, kann man zunächst beim freien Elektronengas (FEG) ansetzen. Hat ein Elektron nach Anregung eine Energie $E_1 = E_F + \delta E$ und streut an einem Elektron der Energie $E_2 < E_F$, so gilt für die Energien E_3 und E_4 nach dem Stoß die Energieerhaltung: $E_1 + E_2 = E_3 + E_4$ (und die Impulserhaltung) [17]. Die Wahrscheinlichkeit dieses Prozesses ist stark energieabhängig. Mit kleiner werdendem δE wird die Zerfallswahrscheinlichkeit kleiner und die Lebensdauer größer. Für $\delta E = 0$ wird die Lebensdauer bei $T = 0$ K unendlich. Das zur Verfügung stehende Phasenraumvolumen ist Null, da alle Zustände besetzt sind. Mit $\delta E > 0$ wird das Phasenraumvolumen eine Kugelschale der Dicke δE und die Streurrate proportional zu $(\delta E)^2$.

Die quadratische Energieabhängigkeit der Linienbreite gilt aber nur für Systeme mit konstanter, energieunabhängiger Zustandsdichte. Für Kupfer ist das keine gute Näherung. Eine Verbesserung des Modells ist die zusätzliche Berücksichtigung der Ladungsabschirmung. Nach QUINN und FERELL gilt dann für die Lebensdauer von Elektronen und Löchern [15]

$$\tau_{FEG} = 236 r_s^{-5/2} (E - E_F)^{-2} [\text{fs} \cdot \text{eV}^2], \quad (2.14)$$

mit dem von der Elektronendichte n_0 abhängigen Parameter $r_s = (3/(4\pi n_0))^{1/3}$. Für Kupfer ist der Parameter $r_s = 2,67$. Die Abhängigkeit der inversen Lebensdauer von der Energie zeigt Abbildung 2.4.

¹Die Begriffe Lebensdauer und Linienbreite werden in der Literatur häufig äquivalent zueinander benutzt ohne explizite Berücksichtigung der Einheiten. Der häufig verwendete Begriff „Lebensdauerverbreiterung“ spiegelt diese Vermischung wieder. Er beinhaltet die in diesem Zusammenhang äquivalenten Begriffe „Linienverbreiterung“ oder „Lebensdauerverkürzung“.

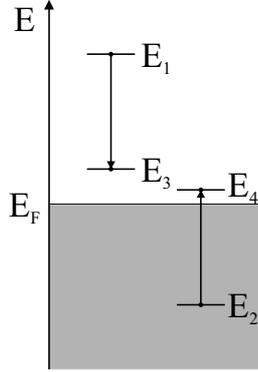


Abbildung 2.3: Streuung eines angeregten Elektrons mit Energie $E_1 > E_F$ mit einem Elektron der Energie $E_2 < E_F$. Für die Energien E_3 und E_4 nach dem Stoß gilt die Energieerhaltung: $E_1 + E_2 = E_3 + E_4$.

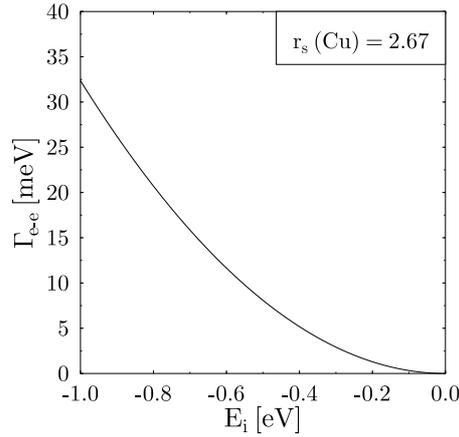


Abbildung 2.4: Die Linienbreite Γ (inverse Lebensdauer) des Photo Lochs wird aufgrund der Elektron-Elektron-Wechselwirkung in Abhängigkeit von der Energie verbreitert. Gezeigt ist das Modell nach QUINN und FERELL für den von der Elektronendichte abhängigen Parameter $r_s = 2,67$ für Kupfer.

Elektron-Phonon-Wechselwirkung Die Elektron-Phonon-Wechselwirkung unterscheidet sich von den anderen beiden Beiträgen zur Lochlebensdauer durch ihre starke Temperaturabhängigkeit. Zwar ist auch die Elektron-Elektron-Wechselwirkung temperaturabhängig, jedoch ist dieser Beitrag vernachlässigbar klein. Nach der Fermi-Liquid-Theorie gilt [16]:

$$\Gamma_{e-e} = 2\beta[(\pi k_B T)^2 + E^2]. \quad (2.15)$$

Für die Konstante β findet man einen Wert von $\beta < 4 \cdot 10^{-5} \text{ meV}^{-1}$. Damit ist der temperaturabhängige Beitrag durch die Elektron-Elektron-Wechselwirkung bei Raumtemperatur mit 0,5 meV sehr gering.

Der Einfluss der Temperaturabhängigkeit der Elektron-Phonon-Kopplung ist wesentlich stärker. Aus der Selbstenergie für die Elektron-Phonon-Wechselwirkung lässt sich die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite berechnen [18]:

$$\begin{aligned} \Sigma_{e-ph}(E, T) &= \int_{-E_F}^{\infty} d\epsilon \int_0^{\omega_{max}} d\omega \alpha^2 F(\omega) \\ &\times \left(\frac{1 - f(\epsilon, T) + n(\omega, T)}{E - \epsilon - \omega + i\delta^\pm} + \frac{f(\epsilon, T) + n(\omega, T)}{E - \epsilon + \omega + i\delta^\pm} \right). \end{aligned} \quad (2.16)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Selbstenergie steckt in den Fermi-Dirac-Verteilungsfunktionen f für die Elektronen bzw. Lochzustände und in der Bose-Einstein-Verteilung n für die Phononen. Die Eliashberg-Kopplungsfunktion $\alpha^2 F(\omega)$ beschreibt die Ankopplung der Elektronenzustände an das Phononenspektrum. Sie beinhaltet die gesamte Physik, die mit der Elektron-Phonon-Wechselwirkung verknüpft ist. $\delta^\pm \equiv \text{sgn}(\omega)\delta$ ist eine infinitesimale Zahl, und $\omega = 0$ entspricht der Fermienergie. Die inverse Lebensdauer Γ eines elektronischen Zustands wird durch den Imaginärteil der Selbstenergie bestimmt:

$$\Gamma_{e-ph} = 2 \text{Im}(\Sigma_{e-ph}). \quad (2.17)$$

Die Temperaturabhängigkeit führt allerdings nicht nur zu einer Verbreiterung der Linien im Photoemissionsspektrum, sondern häufig auch zu einer Verschiebung der Energieposition. Das Bandminimum schiebt dabei meist in Richtung Fermikante. Ursache hierfür ist die thermische Ausdehnung des Kristalls und die damit verbundene Änderung der Gitterkonstanten, wodurch sich die elektronische Struktur leicht verschiebt. In der Nähe der Fermikante tritt auf Grund der Elektron-Phonon-Wechselwirkung eine zusätzliche Renormierung der Bandstruktur auf. Diese Energieverschiebung der Dispersionsrelation, die die Steigung der Dispersionskurve deutlich verringert, wird mit dem Realteil der Selbstenergie beschrieben: $E_i(\mathbf{k}) = E_{\mathbf{k}}^0 + \text{Re}(\Sigma(\mathbf{k}, E))$. Dabei ändert sich die ursprüngliche effektive Masse m^* des Quasiteilchens zu [11]

$$m_r^* = m^*(1 + \lambda). \quad (2.18)$$

Die Eliashberg-Kopplungsfunktion ist die entscheidende Funktion. Über sie werden die interessanten physikalischen Größen wie die Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer und ihre Abhängigkeit von der Bindungsenergie, sowie der Kopplungsparameter λ , der auch „mass enhancement parameter“ genannt wird, bestimmt:

$$\lambda = 2 \int_0^{\omega_{max}} \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega, \quad (2.19)$$

wobei ω_{max} der größten Phononenenergie entspricht, und $\alpha^2 F(\omega)$ geschrieben werden kann als

$$\alpha^2 F(\omega) = \sum_{\mathbf{q}, \nu, f} |g'_{i,f}(\mathbf{q})|^2 \delta(\omega - \omega_\nu(\mathbf{q})) \delta(E_i - E_f). \quad (2.20)$$

Dabei wird über die Elektronen-Endzustände im Endzustandsband f und die Phononenmoden ν mit Wellenzahlvektor \mathbf{q} summiert. Die Eliashbergfunktion entspricht der Phononenzustandsdichte, die mit der Elektron-Phonon-Kopplungsfunktion g gewichtet wird. (Dieser Zusammenhang gilt für die quasielastische Näherung, bei der die Energieänderung des gestreuten Elektrons durch Absorption oder Emission eines Phonons vernachlässigt wird: $\delta(E_i - E_f \pm \omega_\nu(\mathbf{q})) \approx \delta(E_i - E_f)$.) Daher stammt die Notation der Eliashbergfunktion $\alpha^2 F(\omega)$: Sie ist das Produkt von einer effektiven Elektron-Phonon-Kopplung α^2 für Phononen der Energie ω und der Phononenzustandsdichte $F(\omega)$.

Einfache Modelle zur Berechnung von $\alpha^2 F(\omega)$ basieren auf dem Debye-Modell für die Phononendispersion. Dabei gilt es zu beachten, dass je nach Lokalisierung des Zustands an Volumen- oder Oberflächen-Phononen oder an die Rayleigh-Mode gekoppelt werden kann. Unter der Annahme, dass die Kopplungsstärke g an die einzelnen Phononen konstant ist, wird $\alpha^2 F(\omega)$ proportional zur Phononenzustandsdichte [19]. Damit gilt für die Kopplung an dreidimensionale Volumen-Phononen mit einer maximalen Phononenenergie von ω_{DB} (**D**ebye **B**ulk) :

$$\alpha^2 F(\omega) = \lambda \left(\frac{\omega}{\omega_{DB}} \right)^2. \quad (2.21)$$

Für zweidimensionale Oberflächenphononen mit der Debye-Phononenenergie ω_{DS} (**D**ebye **S**urface) ist die Eliashbergfunktion für Prozesse erster Ordnung

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{\lambda \omega}{2 \omega_{DS}}. \quad (2.22)$$

In Adsorbatsystemen können auch optische Phononen an der Oberfläche zum Phononenspektrum beitragen. Dann ist eine einfache Beschreibung des Phononenspektrums das Einstein-Modell [20]. Es existiert nur eine einzige vom Wellenzahlvektor unabhängige Phononenenergie ω_E . Im Einstein-Modell vereinfacht sich Gleichung 2.16 stark, da das Integral über die Phononenenergie durch eine δ -Funktion an der Stelle der Einstein-Phononenenergie ersetzt wird:

$$\Sigma_{e-ph}(E, T) = \int_{-E_F}^{+E_F} d\epsilon \frac{\lambda \omega_E}{2} \left(\frac{1 - f(\epsilon, T) + n(\omega, T)}{E - \epsilon - \omega + i\delta^\pm} + \frac{f(\epsilon, T) + n(\omega, T)}{E - \epsilon + \omega + i\delta^\pm} \right). \quad (2.23)$$

Zusätzlich können die Grenzen für das Integral über alle Elektronenenergien aus Symmetriegründen auf $\pm E_F$ gesetzt werden [21].

2.1 Photoelektronenspektroskopie

An welche Phononen elektronische Zustände koppeln, hängt von ihren Symmetrieeigenschaften und ihrer Lokalisierung ab. Adsorbatzustände könnten z.B. nur an ein ausgewähltes optisches Adsorbatphonon der Energie ω_E koppeln. Abbildung 2.5 zeigt Realteil und Imaginärteil der Selbstenergie für das zweidimensionale Debye- und das Einstein-Modell mit den Parametern $\lambda = 1$, $T = 0$ K und ω_{DS} bzw. $\omega_E = 40$ meV.

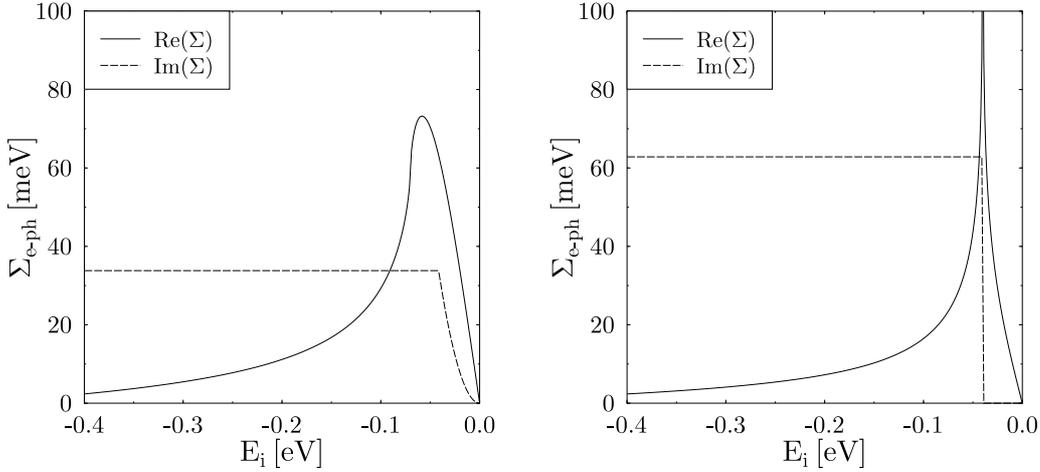


Abbildung 2.5: Realteil und Imaginärteil der Selbstenergie für den Elektron-Phonon-Beitrag. Links für das Debye-Modell, rechts für das Einstein-Modell mit den Parametern $T = 0$ K, $\lambda = 1, 0$, und $\omega_{Debye-S} = 40$ meV bzw. $\omega_{Einstein} = 40$ meV.

Für die Ankopplung von Kupfer-Volumenzuständen an Phononen ist das dreidimensionale Debye-Modell eine gute Beschreibung. Für die Linienbreite erhält man aus dem Imaginärteil der Selbstenergie und Gleichung 2.21 [22]:

$$\Gamma_{e-ph} = 2\pi\hbar \int_0^{\omega_{max}} d\omega \lambda \frac{\omega^2}{\omega_{DB}^2} (1 - f(E_i - \omega) + 2n(\omega) + f(E_i + \omega)). \quad (2.24)$$

Abbildung 2.6 zeigt die Linienbreite für verschiedene Temperaturen in Abhängigkeit von der Bindungsenergie für das 3D-Debye-Modell, mit typischen Parametern für Kupfer $\omega_D = 27$ meV [11] und $\lambda = 0, 15$ [22]. Offensichtlich darf man den Elektron-Phonon-Beitrag auch bei $T = 0$ K aufgrund der Nullpunktsschwingung nicht vernachlässigen. Die Energieabhängigkeit der Linienbreite ist nur für Energien $|E_i| \leq \omega_D$ relevant, also nah an der Fermikante, und bleibt sonst konstant. Die Temperaturabhängigkeit zeigt dagegen einen sehr großen Einfluss.

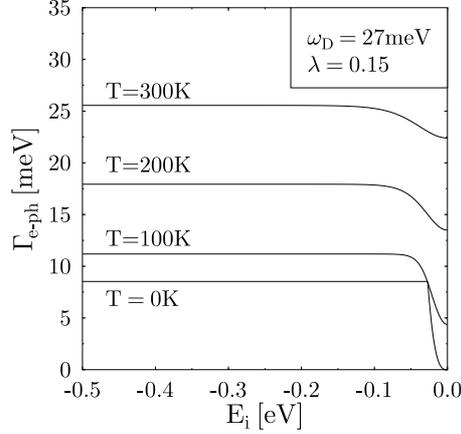


Abbildung 2.6: Die Linienbreite Γ (inverse Lebensdauer) des Photo Lochs wird aufgrund der Elektron-Phonon-Wechselwirkung verbreitert. Dargestellt ist die Linienbreite für verschiedene Temperaturen in Abhängigkeit von der Energie für das dreidimensionale Debye-Modell der Phononen. Für Kupfer beträgt die Debye-Energie $\omega_{DB} = 27 \text{ meV}$ [11] und der Kopplungsparameter $\lambda = 0,15$ [22].

Für hohe Temperaturen $k_B T \gg \omega_{max}$ wird die Temperaturabhängigkeit in beiden Modellen linear:

$$\Gamma_{e-ph}(T) = 2\pi\lambda k_B T \quad (2.25)$$

Elektron-Defekt-Streuung Unter Defekten im Kristall versteht man nicht nur Verunreinigungen chemischer Art, sondern auch Punktdefekte wie unbesetzte Gitterplätze, Versetzungen, atomare Stufen, Verkippungen oder Facettierung. Elektronen streuen an ihnen im Wesentlichen elastisch, also nur unter Änderung ihrer Richtung. Dadurch werden die Photoemissionslinien verbreitert, und ihre Intensität nimmt ab. Da PES-Messungen über einen makroskopischen Bereich der Probe mitteln, ist der Einfluss solcher Defekte nicht vernachlässigbar. Eine Möglichkeit, die Stärke ihres Einflusses zu bestimmen, ist der Vergleich der Linienbreiten von STS- und PES-Messungen bei tiefen Temperaturen.

Inzwischen wurde gezeigt, dass man mit perfekt präparierten Oberflächen mit der PES genauso schmale Linien messen kann wie mit der Rastertunnelspektroskopie [23]. Hierfür sind außer einer sorgfältigen Oberflächenpräparation bei tiefen Temperaturen schnelle Messungen durchzuführen, da die Probe trotz UHV rasch verschmutzt, und sich der Einfluss der Verunreinigungen, insbesondere durch die Lichtquelle, innerhalb von Minuten in der Linienbreite bemerkbar macht [24]. Zusätzlich benötigt man beste Energie- und Winkelauflösung.

Um eine systematische Abschätzung des Einflusses von Defekten zu erhalten, wurden von THEILMANN et al. [25] Korrelationen zwischen SPALEED-Reflex-Profilbreiten (Spot Profile Analysis - LEED) und Photoemissionslinien ermittelt. Es konnte nachgewiesen werden, dass sich die Photoemissionslinien durch die Zunahme von Defekten (breiteren SPALEED-Profilen) asymmetrisch verbreitern. Die Verbreiterung ist dabei abhängig von der Dispersion des Zustands.

Photoelektronen

Die Lebensdauer der Photoelektronen außerhalb des Kristalls ist unendlich lang. Allerdings haben die Elektronen mit typischen Energien von $E_f = 5 - 50$ eV im Kristall eine mittlere freie Weglänge von $1 - 2$ nm. Im Analysator detektierte Photoelektronen kommen folglich aus einer oberflächennahen Schicht der Probe. Die starke Lokalisierung verursacht gemäß der Unschärferelation eine Impulsunschärfe senkrecht zur Oberfläche $\Delta \mathbf{k}_\perp$. Diese Dämpfung des Endzustands (invertierter LEED-Zustand) führt dazu, dass im Photoemissionsexperiment immer über einen Teil der Brillouinzone entlang \mathbf{k}_\perp integriert wird [26].

Wie bisher diskutiert, schlägt das Modell der freien Elektronen eine quadratische Abhängigkeit der Lebensdauer von E_f vor, da sowohl besetzte als auch unbesetzte Zustände zur Streuwahrscheinlichkeit beitragen. Von GOLDMANN et al. wurde experimentell für verschiedenste Metalle ein linearer Zusammenhang für einen Energiebereich von $E_f = 10$ eV bis 50 eV bestimmt [27]:

$$\Gamma_e = 0.13(E - E_F)[eV]. \quad (2.26)$$

Kupfer hat z.B. nur Anfangszustände mit Bindungsenergien $E_i \geq -8,5$ eV. Für Endzustände mit $E_f > 8,5$ eV sind keine besetzten Zustände verfügbar, die zum Streuprozess beitragen. Daher nimmt die Linienbreite dieser Endzustände langsamer als quadratisch mit der Energie zu.

Für kleinere Energien $E_f \leq 4$ eV gilt dieser lineare Zusammenhang nicht. Aber auch die quadratische Energieabhängigkeit der Fermi-Liquid-Theorie eines freien Elektronen-Modells wird durch die Messungen nicht wiedergegeben: Fast alle Experimente mit zeitaufgelöster Zwei-Photonen-Photoemission zeigen eine deutlich längere Lebensdauer der Photoelektronen [14, 28, 29]. Diese Abweichung von der Fermi-Liquid-Theorie wird bei Kupfer hauptsächlich durch die d-Bänder verursacht, die eine maximale Zustandsdichte bei $E = -2$ eV haben, und daher, je nach Energie der Photoelektronen, zu ihrer Abschirmung, also Verlängerung der Lebensdauer, beitragen, als auch neue Streukanäle öffnen.

2.1.3 Kinematik

Um aus der im Photoemissionsexperiment ermittelten Linienbreite die Lebensdauern zu extrahieren, müssen die Beiträge beider Zustände berücksichtigt werden: die Lebensdauer (inverse Linienbreite: $\tau = \hbar/\Gamma$) des Photolochs Γ_h und die

des Photoelektrons Γ_e . Die im Photoemissionsspektrum gemessene Linienbreite Γ_m setzt sich aus beiden Beiträgen zusammen, wobei die Dispersion des Anfangs- und Endzustandsbandes eine entscheidende Rolle spielen. Für näherungsweise lineare Dispersion beider Bänder erwartet man eine lorentzförmige Photoemissionslinie bei Messung im sogenannten EDC-Modus (Energy Distribution Curve - Messung der Intensität in Abhängigkeit von der kinetischen Energie bei festem Elektronenemissionswinkel θ) [30]. In meiner Arbeit sind alle Spektren in diesem Modus gemessen worden. Dann bestimmt sich die Linienbreite zu

$$\Gamma_m = \frac{\frac{\Gamma_h}{|v_{h_\perp}|} + \frac{\Gamma_e}{|v_{e_\perp}|}}{\left| \frac{1}{v_{h_\perp}} \left(1 - \frac{mv_{h_\parallel} \cdot \sin^2 \theta}{\hbar k_\parallel} \right) - \frac{1}{v_{e_\perp}} \left(1 - \frac{mv_{e_\parallel} \cdot \sin^2 \theta}{\hbar k_\parallel} \right) \right|}. \quad (2.27)$$

Hierbei ist v die Gruppengeschwindigkeit von Photoloch h bzw. Photoelektron e parallel (\parallel) bzw. senkrecht (\perp) zur Kristalloberfläche und m die Elektronenmasse. Die Geometrie des Experiments spielt eine entscheidende Rolle, und führt entweder zu einer Verbreiterung oder Schmälerung der gemessenen Linienbreite. So ist es möglich, eine wesentlich schmalere Linie zu messen als die Quasiteilchenlebensdauer vorgibt [31].

Für den Spezialfall $\theta = 0$ (Normalemission) und $|v_{i_\perp}| \ll |v_{f_\perp}|$ gilt:

$$\Gamma_m = \Gamma_h + \frac{|v_{i_\perp}|}{|v_{f_\perp}|} \Gamma_e. \quad (2.28)$$

Das bedeutet, dass für flache Anfangszustandsbänder mit $v_{i_\perp} = 0$ aus der gemessenen Linienbreite direkt die Lochlebensdauer bestimmt werden kann (siehe Abbildung 2.7. Dabei müssen Verbreiterungen durch die endliche Winkel- und Energieauflösung berücksichtigt werden [32]. Flache Anfangszustandsbänder findet man für Volumenzustände an Symmetriepunkten der Brillouinzone. Dies gilt ebenso für zweidimensionale Zustände, die keine Dispersion mit \mathbf{k}_\perp zeigen. Zweidimensionale Zustände sind z.B. Oberflächenzustände, Adsorbatzustände oder Quantentrogzustände in dünnen Filmen.

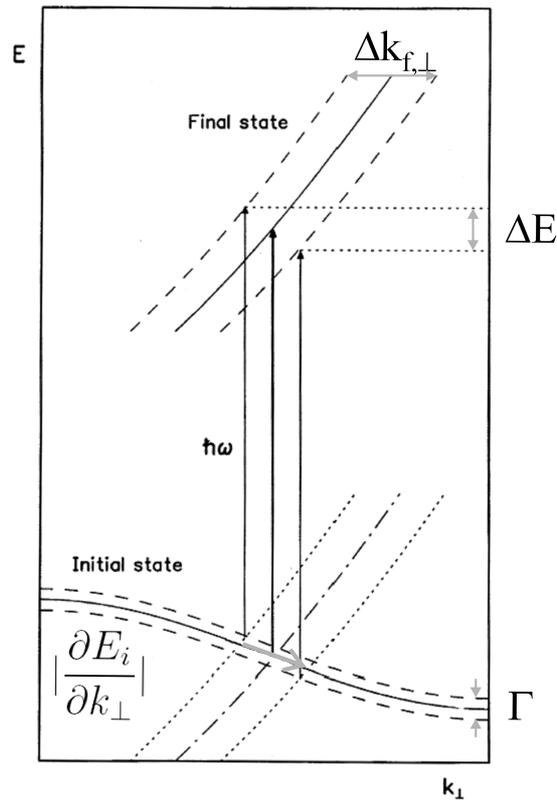


Abbildung 2.7: Die Photoemissionslinie wird mit einer Breite ΔE gemessen. Sie setzt sich zusammen aus den Beiträgen Γ für die Lochlebensdauer und $\Delta k_{f,\perp}$ für die Unschärfe des Photoelektrons, gewichtet mit der Steigung des Anfangszustandsbandes $|i\rangle$. Zur Verdeutlichung ist das Endzustandsband $|f\rangle$ um die Photonenenergie $\hbar\omega$ nach unten verschoben nochmals eingezeichnet (Strich-Punkte). Die Fläche im Kreuzungsbereich zwischen Anfangs- und Endzustandsband zeigt alle zur Photoemissionslinie beitragenden Zustände. Aus [32].

2.2 Rastertunnelspektroskopie

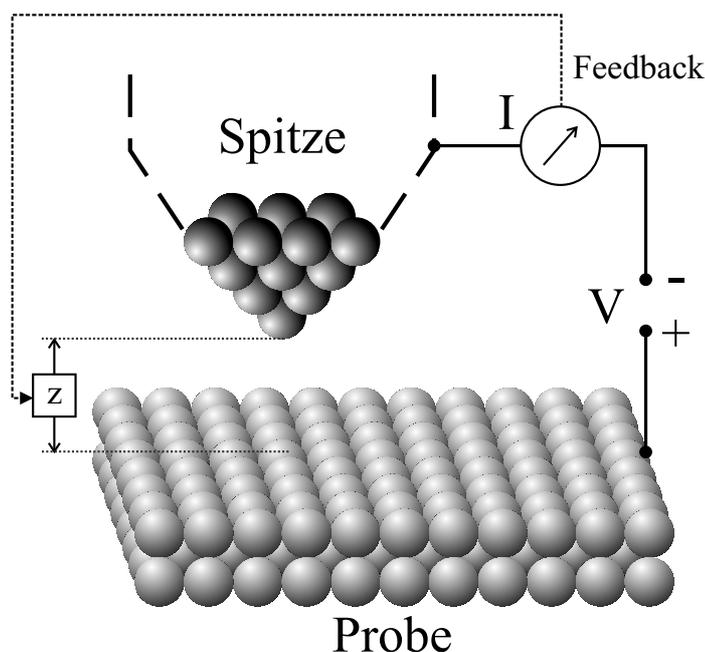


Abbildung 2.8: Skizze eines Rastertunnelexperiments: Eine metallische Spitze wird in einem Abstand z von ca. 1 nm über eine Probe geführt. Aufgrund der angelegten Spannung V kann bei genügend kleinem Abstand ein Tunnelstrom I gemessen werden. Durch Rückkopplung (feedback-loop) wird der Abstand der Spitze von der Probe geregelt, während sie z.B. die Probe in x- und y-Richtung abrastert.

Mit der Erfindung des Rastertunnelmikroskops von BINNIG und ROHRER im Jahr 1981 [33] wurde der Physik ein fantastisches Werkzeug in die Hand gegeben, Oberflächen zu untersuchen und selbst einzelne Atome abzubilden und sogar zu manipulieren. Für diese Erfindung wurden sie 1986 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet. Mit dem Rastertunnelmikroskop lassen sich nicht nur Abbildungen von Oberflächen mit atomarer Auflösung im Realraum gewinnen (STM - Scanning Tunneling Microscopy), sondern auch mit Hilfe der Spektroskopie deren elektronischen Eigenschaften, die lokale elektronische Struktur niedrigdimensionaler Systeme, messen (STS - Scanning Tunneling Spectroscopy). Das Prinzip eines Rastertunnelexperiments ist in Abbildung 2.8 skizziert.

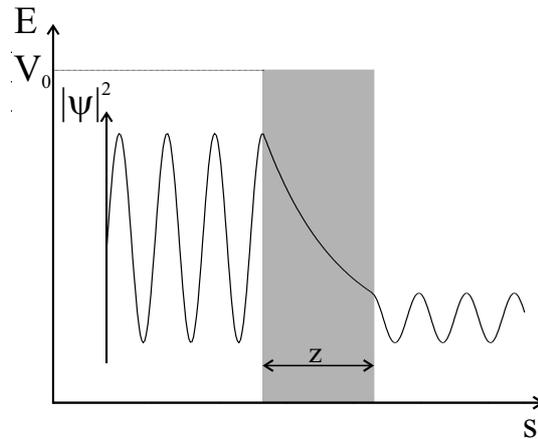


Abbildung 2.9: Quantenmechanischer Tunneleffekt: Ein Elektron bewegt sich in Richtung s auf eine Potentialbarriere der Höhe V_0 zu. Seine kinetische Energie ist kleiner als die Barrierenhöhe. Die Wellenfunktion zeigt, dass seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit hinter der Barriere wesentlich kleiner ist, und in der Barriere exponentiell abnimmt.

2.2.1 Theorie der Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie

Grundlage für die Rastertunnelmikroskopie ist der quantenmechanische Tunnel-effekt, dargestellt in Abbildung 2.9. Elektronen können eine nicht leitende Barriere zwischen zwei Elektroden überwinden, wenn diese Barriere sehr schmal ist, so dass die exponentiell abklingenden Wellenfunktionen der Elektronen beider Elektroden im Bereich der Barriere noch überlappen. Legt man zwischen den beiden Elektroden eine Spannung an, so lässt sich ein makroskopischer Tunnelstrom messen. Seine Größe hängt exponentiell vom Abstand der Elektroden ab. Im STM ist eine der Elektroden als Spitze realisiert. Die Position der Spitze lässt sich mit Hilfe von Piezo-Kristallen auf Bruchteile von \AA genau bestimmen. Entscheidend für die atomare Auflösung ist aber die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand zwischen Probe und Spitze. Das hohe laterale Auflösungsvermögen ist möglich, weil effektiv nur das vorderste Spitzenatom zum Tunnelstrom beiträgt. Abbildung 2.10 illustriert schematisch den Tunnelprozess in einem Energiediagramm. Bis heute gibt es keine allumfassende Theorie zur Beschreibung des Tunnelprozesses in realen Systemen. Die meisten theoretischen Modelle gehen vom elastischen Tunneln einzelner unabhängiger Elektronen aus, inelastische Prozesse bleiben unberücksichtigt. Weitere Näherungen betreffen die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe, Vernachlässigung des elektrischen Feldes zwischen Spitze und Probe, Näherung der elektronischen Struktur der Spitze und der Oberfläche, die Beschreibung der Tunnelbarriere usw. In den meisten Fällen wird die Theorie nach TERSOFF und HAMANN verwendet [34, 35],

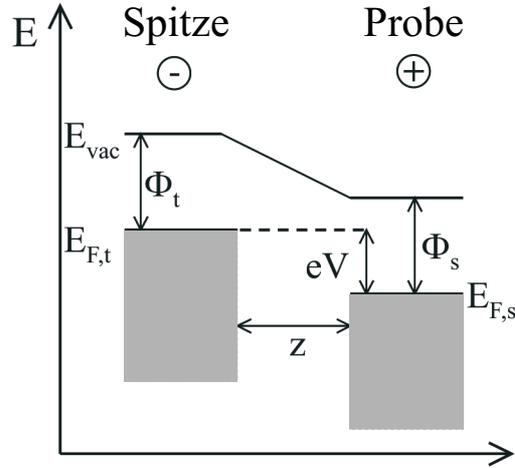


Abbildung 2.10: Schematisches Energiediagramm des Tunnelkontaktes. Zwischen Spitze und Probe mit Abstand z liegt eine Spannung V an, so dass die Fermienergien um eV gegeneinander verschoben sind. Ist der Abstand klein genug, können Elektronen der Energie E die Potentialbarriere aus Φ_t und Φ_s (Austrittsarbeit der Spitze bzw. Probe) überwinden, und von besetzten Zuständen der Spitze in unbesetzte Zustände der Probe tunneln.

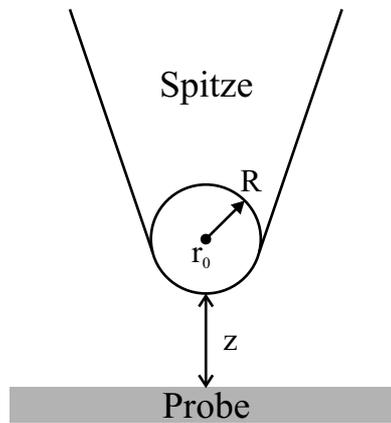


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der Tunnelgeometrie nach TERSOFF und HAMANN [34, 35]. Die Spitze hat ein sphärisches Ende mit Krümmungsradius R am Ort \mathbf{r}_0 mit Abstand z von der Probe.

die eine Modellspitze mit s-förmiger Wellenfunktion für die Elektronenzustandsdichte der Spitze annehmen (Abbildung 2.11). Die Tunnelwahrscheinlichkeit T ist eine exponentielle Funktion des Abstandes z von Spitze t und Probe s , der mittleren Austrittsarbeit ϕ_t und ϕ_s bei einer angelegten Spannung V und der

2.2 Rastertunnelspektroskopie

Energie E der Elektronen:

$$T(z, V, E) \propto e^{-2z\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(\frac{\phi_t+\phi_s}{2}+\frac{eV}{2}-E)}}. \quad (2.29)$$

Der gemessene Tunnelstrom ergibt sich dann als Integral über die Energie von der Fermikante E_F mit $E = 0$ bis zur angelegten Spannung V und den Zustandsdichten ρ_s und ρ_t von Probe und Spitze, wobei $\rho_s(E, r_0) = \rho_s(E) \cdot T(z, V, E)$ [36]:

$$I \propto \int_0^{eV} \rho_t(\pm eV \pm E) \cdot \rho_s(E) \cdot T(z, V, E) dE. \quad (2.30)$$

Für sehr kleine Tunnelspannungen kann das Integral vernachlässigt werden:

$$I \propto \rho_t(\pm eV \pm E) \cdot \rho_s(E) \cdot T(z, V, E) eV. \quad (2.31)$$

Formel (2.30) behält aber nur Gültigkeit für tiefe Temperaturen $\tau = 0K$. Für höhere Temperaturen muss die thermische Verbreiterung mit der Fermi-Verteilung berücksichtigt werden.

$$I \propto \int_0^{eV} \rho_t(\pm eV \pm E) \cdot \rho_s(E) \cdot T(z, V, E)[f(E - eV, \tau) - f(E, \tau)] dE. \quad (2.32)$$

Differentiation des Tunnelstroms (Gleichung (2.30)) nach der Spannung ergibt die differentielle Leitfähigkeit dI/dV :

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dV} &\propto T(z, E_F \pm eV) \rho_s(E_F \pm eV) \rho_t(E_F) \\ &+ \int_{E_F}^{E_F \pm eV} T(z, V, E) \rho_s(E) \frac{\rho_t(E_F \pm eV)}{dV} dE \\ &+ \int_{E_F}^{E_F \pm eV} \frac{dT(z, V, E)}{dV} \rho_s(E) \rho_t(E \pm eV) dE. \end{aligned} \quad (2.33)$$

Für kleine Spannungen und eine konstante Zustandsdichte der Spitze können beide Integrale in Gleichung (2.33) vernachlässigt werden und die differentielle Leitfähigkeit läßt sich vereinfacht schreiben als

$$\frac{dI}{dV} \propto T(z, V, E) \rho_s(E_F \pm eV) \rho_t(E_F). \quad (2.34)$$

Bei großen Spannungen und konstanter Zustandsdichte der Spitze kann nur das erste Integral in Gleichung (2.33) vernachlässigt werden. Unter Annahme beider

Vereinfachungen ist die differentielle Leitfähigkeit im Wesentlichen proportional zur Zustandsdichte der Probe ρ_s multipliziert mit der Tunnelwahrscheinlichkeit T (Gleichung (2.34)). Dieser Zusammenhang ist entscheidend für die Rastertunnelspektroskopie, bei der man mit Hilfe von Lock-In-Technik direkt die Ableitung des Tunnelstroms nach der Spannung misst. So können aus dem dI/dV -Signal Aussagen über die Zustandsdichte der Probe gemacht werden. Lock-In-Technik heisst, dass eine kleine periodische Spannung V_{pp} von ca. 1 bis 100 mV der Tunnelspannung überlagert, und anschließend als Referenzsignal verwendet wird, um die Ableitung der $I(V)$ -Kennlinie zu bestimmen. Die Modulationsfrequenz ist dabei so hoch gewählt, dass der Regelkreis (Feedback-loop), der den Abstand zwischen Spitze und Probe regelt, um den Tunnelstrom konstant zu halten, der periodischen Anregung nicht folgen kann. So können gleichzeitig die Strom-Spannungskennlinie $I(V)$ und die differentielle Leitfähigkeit $dI/dV(V)$ aufgenommen werden. Die aufmodulierte Spannung darf dabei nicht zu groß sein, da sie die dI/dV -Kennlinie verbreitert. Zusätzlich kann man noch die Feedback-loop völlig deaktivieren: Die dI/dV -Kennlinie in Abhängigkeit von der angelegten Spannung wird dann bei festem Abstand gemessen und nicht nachgeregelt (CITS - Current Imaging Tunneling Spectroscopy) [37].

2.2.2 Elektronische Zustandsdichte niedrigdimensionaler Strukturen

Wie in Kapitel 2.2.1 erläutert, wird im Rastertunnelmikroskop in erster Näherung die lokale elektronische Zustandsdichte (Local Density Of States - LDOS) abgebildet. Die Dimensionalität des Systems spielt hierbei eine entscheidende Rolle für die charakteristischen Eigenfunktionen und die Verteilung der Energieeigenwerte. Je weniger Dimensionen ein makroskopisches System hat, desto deutlicher zeigt sich in den Energieeigenwerten - der Zustandsdichte - der Einfluss der Quantenmechanik. Im weiteren wird die Zustandsdichte für ein quasifreies Elektronengas mit der effektiven Masse m^* in Abhängigkeit von der Dimensionalität d (von drei-dimensional bis null-dimensional) des Systems gezeigt. Die Wellenfunktionen der Elektronen können mit einem d -dimensionalen Wellenzahlvektor \mathbf{k} beschrieben werden, der die Randbedingungen erfüllen muss. Die Dispersionsrelation des Elektronengases ist gegeben durch

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*} + E_0, \quad (2.35)$$

wobei E_0 den Fußpunkt der quasifreien Elektronenparabel festlegt. Die Zustandsdichten in Abhängigkeit von der Energie und Dimensionalität sind in Abbildung 2.12 dargestellt.

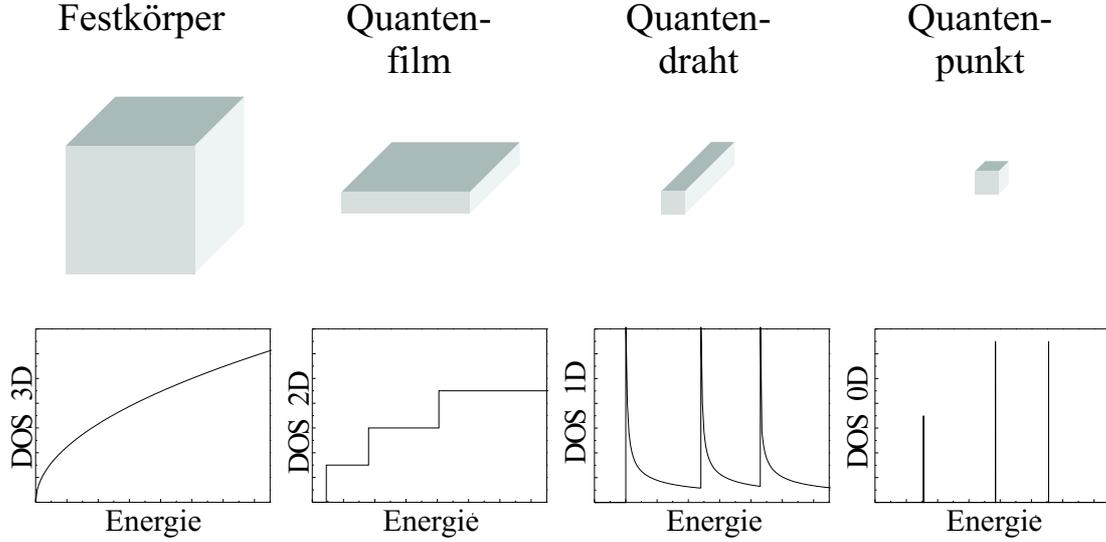


Abbildung 2.12: Zustandsdichte DOS ρ in Abhängigkeit von der Energie für das dreidimensionale Volumen (Festkörper), den zweidimensionalen Quantenfilm, den eindimensionalen Quantendraht und den nulldimensionalen Quantenpunkt.

3D-Zustandsdichte Für den dreidimensionalen isotropen Festkörper der Ausdehnung L in alle drei Raumrichtungen muss die Wellenfunktion die Randbedingungen

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L}, \quad k_y = \frac{2\pi n_y}{L}, \quad k_z = \frac{2\pi n_z}{L} \quad (2.36)$$

erfüllen, wobei n_x , n_y und n_z ganzzahlige Quantenzahlen sind. Jeder Zustand nimmt das Volumen V ein:

$$V_{3D} = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3. \quad (2.37)$$

Die Anzahl der Zustände n_{3D} mit einem bestimmten $|\mathbf{k}|$ erhält man aus dem Volumen der Kugel mit dem Radius $|\mathbf{k}|$ und der Dicke $d\mathbf{k}$ geteilt durch V_{3D} :

$$n_{3D} = \frac{4\pi |\mathbf{k}|^2 d\mathbf{k}}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3}. \quad (2.38)$$

Unter Berücksichtigung eines Faktors Zwei für die Spinentartung und nach Auflösen der Dispersionsrelation nach $|\mathbf{k}|$ erhält man schließlich die Zustandsdichte ρ_{3D} :

$$\rho_{3D} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{E}. \quad (2.39)$$

Sie ist proportional zur Wurzel aus der Energie.

2D-Zustandsdichte Hält man eine Komponente des Wellenzahlvektors fest, so reduziert sich das Problem um eine Dimension. In Analogie zum dreidimensionalen Fall erhält man eine von der Energie unabhängige Zustandsdichte ρ_{2D} :

$$\rho_{2D} = \frac{m^*}{\pi \hbar^2}. \quad (2.40)$$

Ist das Elektron eingesperrt in einem zweidimensionalen Quantentrog (confinement), so erhält man mehrere diskrete Energieeigenwerte E_m in der beschränkten Dimension und für die Zustandsdichte ergibt sich eine Stufenfunktion Θ , wobei über die diskreten Energieeigenwerte aufsummiert wird:

$$\rho_{2D} \propto \sum_m \Theta(E - E_m). \quad (2.41)$$

Sobald die Größe der Strukturen vergleichbar ist mit der Wellenlänge der Elektronen, bilden die Elektronen quantisierte Zustände aus.

1D-Zustandsdichte Für eine eindimensionale Kette, einen Quantendraht, ist die Zustandsdichte proportional zu $1/\sqrt{E}$:

$$\rho_{1D} = \frac{m^{*1/2}}{\pi \hbar} \frac{1}{\sqrt{E}}. \quad (2.42)$$

Unter Berücksichtigung höherer Energieniveaus E_m und E_n für beide eingeschränkten Dimensionen erhält man:

$$\rho_{1D} \propto \sum_{m,n} \frac{1}{\sqrt{E - E_m - E_n}}. \quad (2.43)$$

0D-Zustandsdichte Im nulldimensionalen Quantenpunkt ist \mathbf{k} in allen Raumrichtungen quantisiert. Die Zustandsdichte zeigt dann bei jedem Energieeigenwert nur noch δ -Distributionen:

$$\rho_{0D} \propto \sum_{m,n,l} \delta(E - E_m - E_n - E_l). \quad (2.44)$$

Quasi-nulldimensionale Strukturen lassen sich experimentell mit Hilfe von selbstorganisiertem Inselwachstum (z.B. InGaAs auf einer GaAs-Oberfläche [38]), mittels Lithographie oder durch Manipulation einzelner Atome oder Moleküle auf einer Oberfläche zur Einsperrung eines Oberflächenzustands realisieren [39].

2.3 Messungen mit STS und PES im Vergleich

Im Gegensatz zur Photoelektronenspektroskopie ist die Rastertunnelspektroskopie nicht geeignet, um die elektronische Struktur einer Probe $E(\mathbf{k}_\perp, \mathbf{k}_\parallel)$ vollständig zu bestimmen. Ihr größter Nachteil ist nicht nur die Nichterreichbarkeit von großen Energien, d.h. Spannungen von über 5 eV, sondern die Unbestimmtheit des Wellenzahlvektors. Für das Tunneln eines Elektrons von der Spitze in die Probe (oder umgekehrt) ist nur der Wellenzahlvektor senkrecht zur Tunnelbarriere \mathbf{k}_\perp relevant. Die Tunnelwahrscheinlichkeit T hängt deshalb stark vom Wellenzahlvektor ab. In Gleichung 2.29 sollte man die Energie E der Elektronen deshalb durch $E' = E - E_\parallel = E - (\hbar^2 \mathbf{k}_\parallel^2)/(2m)$ ersetzen. Zustände mit großem \mathbf{k}_\parallel tragen in den meisten Fällen wenig zum Tunnelstrom bei [36]. Ein Vorteil der STS gegenüber PES ist allerdings, dass auch unbesetzte Zustände gemessen werden können. Je nach angelegter Spannung (vergleiche Abbildung 2.10) können Elektronen entweder von besetzten Zuständen in der Spitze (\ominus Pol) in unbesetzte Zustände der Probe (\oplus Pol) tunneln, oder umgekehrt, von besetzten Zuständen der Probe (\ominus) in unbesetzte der Spitze (\oplus). Der angeregte Zustand in der Probe (zusätzliches Elektron bzw. Lochzustand), hat, wie schon in Kapitel 2.1.2 diskutiert, nur eine endliche Lebensdauer und zerfällt nach einer Zeit, die gegeben ist durch den Imaginärteil der Selbstenergie Σ . Im PES-Experiment lässt sich die Lebensdauer durch die Messung der Linienbreite bestimmen, wenn z.B. für Oberflächenzustände der Einfluss des Endzustands eliminiert ist.

Die Lebensdauer von Oberflächenzuständen lässt sich auch aus dem STS-Spektrum gewinnen. Da der Tunnelprozess aber unempfindlich ist gegenüber \mathbf{k} , kann der Oberflächenzustand nur am Fußpunkt der Energieparabel $E(\mathbf{k}_\parallel)$ beobachtet werden. Die Energieverbreiterung durch die endliche Lebensdauer des Elektrons oder Lochs lässt sich aus der Breite des stufenartigen Anstiegs (vergleiche Kapitel 2.2.2 „2D-Zustandsdichte“) bestimmen (Abbildung 2.13). Der elektronische Zustand in der Spitze trägt nicht zur Linienbreite bei, da die Lebensdauer der Spitzenzustände durch kohärentes Tunneln wesentlich länger ist, als die Lebensdauer der niedrigdimensionalen Zustände in der Probe. Der stufenartige Anstieg der Zustandsdichte wird beschrieben durch [40]:

$$\rho(E) = \frac{1}{\Gamma/2} \arctan \frac{E - E_0}{\Gamma/2}. \quad (2.45)$$

Dabei ist E_0 die Energieposition des Oberflächenzustandsbandes und Γ seine intrinsische inverse Lebensdauer. Die Verbreiterung durch die Energieauflösung der Modulationstechnik und die thermische Verbreiterung müssen bei der Analyse der Linienbreite berücksichtigt werden.

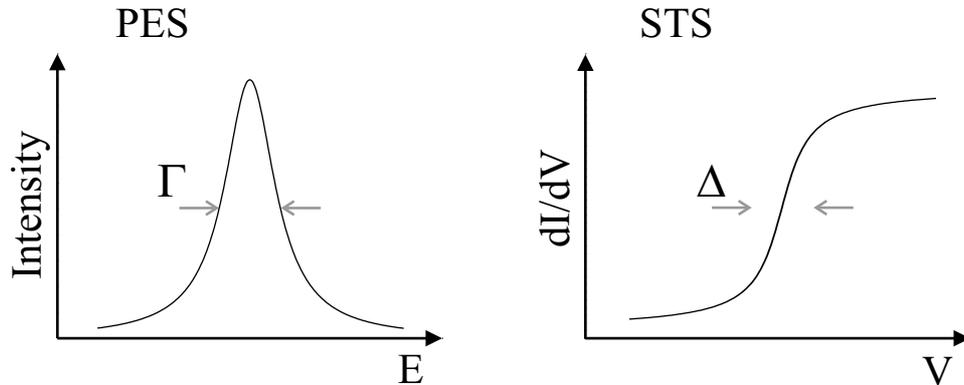


Abbildung 2.13: Lebensdauerbestimmung eines zweidimensionalen Zustands mit PES und STS: die aus dem PES-Spektrum ermittelte Linienbreite Γ entspricht direkt der inversen Lebensdauer des Photolochs. Ebenso kann die Lebensdauer aus der Breite Δ des stufenartigen Anstiegs des dI/dV -Signals im STS-Spektrum bestimmt werden.

Bei der Ermittlung der Energieposition des Zustands zeigt sich ein weiterer Nachteil der Rastertunnelspektroskopie gegenüber der Photoemission: Aufgrund der scharfen Spitze und dem geringen Abstand zwischen Spitze und Probe treten starke elektrische Felder auf, die die Elektronenverteilung des Zustands verzerren und eine Verschiebung der Energieposition zu niedrigeren Energien bewirken (Stark-Effekt) [41]. Bei den Shockley-Oberflächenzuständen der (111)-Oberflächen von Kupfer, Silber und Gold ist diese Energieverschiebung bei typischen Parametern von weniger als 1 V angelegter Spannung und einem Strom von etwa 1 nA 5 bis 20 meV groß [42].

Lange Zeit waren die mit STS ermittelten Linienbreiten wesentlich schmaler, die bestimmte Lebensdauer des Photolochs also deutlich länger, als die aus PES-Messungen gewonnen Linienbreiten. Dies lag hauptsächlich an dem in der PES nicht zu vernachlässigenden Beitrag durch die Loch-Defekt-Streuung. Im PES-Experiment mittelt man über eine relativ große Fläche von mehreren Quadratmillimetern. Im STS-Experiment kann man auf wenige Å genau lokalisiert die Linienbreite messen, so dass sich der Einfluss durch Defekte eliminieren lässt. An einzelnen Beispielen wurde inzwischen gezeigt, dass bei äußerst sorgfältig präparierten Proben und mit hoher Auflösung im Photoelektronenspektrometer die Lochlebensdauern aus PES-Messungen mit denen aus STS-Messungen übereinstimmen [23, 43].

Einzig die Theorie sagte bis zum Jahr 2000 noch deutlich schmalere Linienbreiten vorher. Bei diesen Rechnungen, die sich im Wesentlichen auf die Theorie von QUINN und FERREL stützen (Kapitel 2.1.2, Abschnitt „Elektron-Elektron-Wechselwirkung“), wurde aber ein entscheidender Beitrag vernachlässigt: Die Intrabandübergänge. Die Wahrscheinlichkeit eines Intrabandübergangs ist etwa

2.3 Messungen mit STS und PES im Vergleich

4 mal so groß wie die von Interbandübergängen [43]. Dies liegt an der Symmetrie der Zustände. Einen sp-artigen Shockleyzustand mit Elektronen aus dem selben Band der gleichen Symmetrie aufzufüllen, ist wesentlich einfacher, als mit benachbarten d-Elektronen. Durch den zusätzlichen Beitrag der Intrabandübergänge wird die Lebensdauer deutlich kürzer als bisher vorhergesagt.

Probe	Γ_{PES}	Γ_{STS}	$\Gamma_{Theorie,alt}$	$\Gamma_{Theorie}$
Cu	22,7	24	10,2	21,7
Ag	5,5	6	5,3	7,2
Au	19,7	18	8,6	18,9

Tabelle 2.1: Vergleich der experimentell (mit PES und STS) und theoretisch ermittelten Linienbreiten Γ (in meV) der Shockley-Oberflächenzustände auf den (111)-Oberflächen von Cu, Ag und Au, aus [23, 43].

Kapitel 3

Experimentelle Durchführung

3.1 Photoelektronenspektrometer

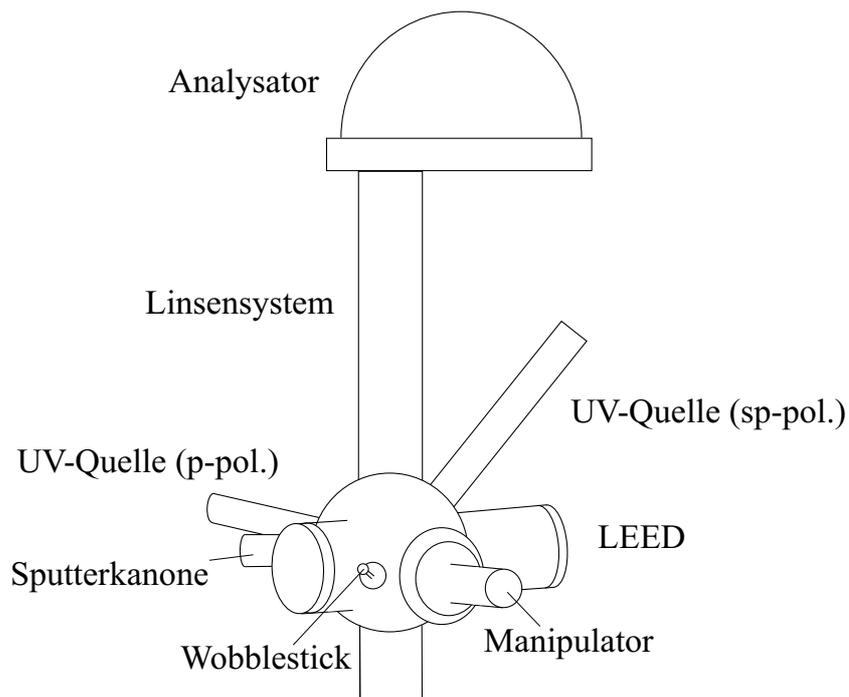


Abbildung 3.1: Skizze der von mir verwendeten Photoemissionsapparatur. Die herausragenden Eigenschaften dieser Anlage sind das Linsensystem, das eine sehr gute Winkelauflösung von bis zu $\Delta\theta = \pm 0,2^\circ$ erlaubt, sowie die Polarisatoren. Sie ermöglichen sowohl Messungen mit s- oder p-polarisiertem Licht, als auch lichteinfallswinkelabhängige Messungen mit p-polarisiertem Licht.

Die in dieser Arbeit benutzte Photoemissionsapparatur (Abbildung 3.1) wurde in der Arbeitsgruppe von A. GOLDMANN aufgebaut und ist in mehreren Diplom- und Doktorarbeiten detailliert beschrieben [44–46]. An dieser Stelle möchte ich deshalb nur kurz die wesentlichen Komponenten der Apparatur nennen:

- Ein Halbkugelanalysator mit einem Radius von 150 mm und einem multi-channel-plate als Elektronendetektor (Energieauflösung bis 25 meV).
- Ein aus drei Elementen bestehendes Linsensystem, mit dessen Hilfe eine Winkelauflösung von bis zu $\Delta\theta = \pm 0,2^\circ$ oder eine Ortsauflösung von etwa 1 nm^2 realisiert werden kann.
- Zwei differentiell gepumpte UV-Gasentladungslampen mit Polarisator: eine der Entladungslampen hat einen festen Lichteinfallswinkel von 45° bezüglich der Analysatorrichtung. Durch Drehen des Polarisators kann der Polarisationswinkel kontinuierlich zwischen $\alpha = 0^\circ$ (p-polarisiertes Licht) und $\alpha = 90^\circ$ (s-polarisiertes Licht) variiert werden. Die andere UV-Lampe liefert ausschließlich p-polarisiertes Licht, allerdings kann hier der Lichteinfallswinkel beinahe beliebig zwischen $\psi = -90^\circ$ und $\psi = +90^\circ$ gewählt werden.
- Ein in alle drei Raumrichtungen verschiebbarer und drehbarer UHV-Manipulator mit heiz- und kühlbarem (bis 150 K) Probenhalter und im Azimuth drehbarer Probenaufhängung.
- Ein LEED-System zur Überprüfung der Probenqualität und der azimuthalen Orientierung der Probe.
- Ein Wobble-Stick zur Drehung der Probe im Azimuth.
- Eine Sputterkanone zur Präparation der Probe.

Die Vakuumkammer wird dreistufig gepumpt über eine Drehschieberpumpe als Vorpumpe und zwei Turbomolekularpumpen. Nach Ausheizen der Anlage lässt sich ein Enddruck von bis zu $9 \cdot 10^{-11}$ mbar erreichen. Das äußere Erdmagnetfeld wird mit Hilfe von 6 Helmholtzspulen in allen drei Raumrichtungen kompensiert. Teile des Linsensystem sind zusätzlich mit μ -Metall abgeschirmt.

3.2 Rastertunnelmikroskop

Das Rastertunnelmikroskop der Firma Omicron (Abbildung 3.2 ist ein LT-STM (Low Temperature - STM). Die Temperatur von Spitze und Probe lässt sich variabel einstellen im Temperaturbereich von 5 K bis 60 K bei Kühlung mit flüssigem Helium (LHe), und 77 K bis 150 K bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff (LN₂). Ein wesentlicher Vorteil dieser Apparatur ist, dass Probe und Spitze immer auf

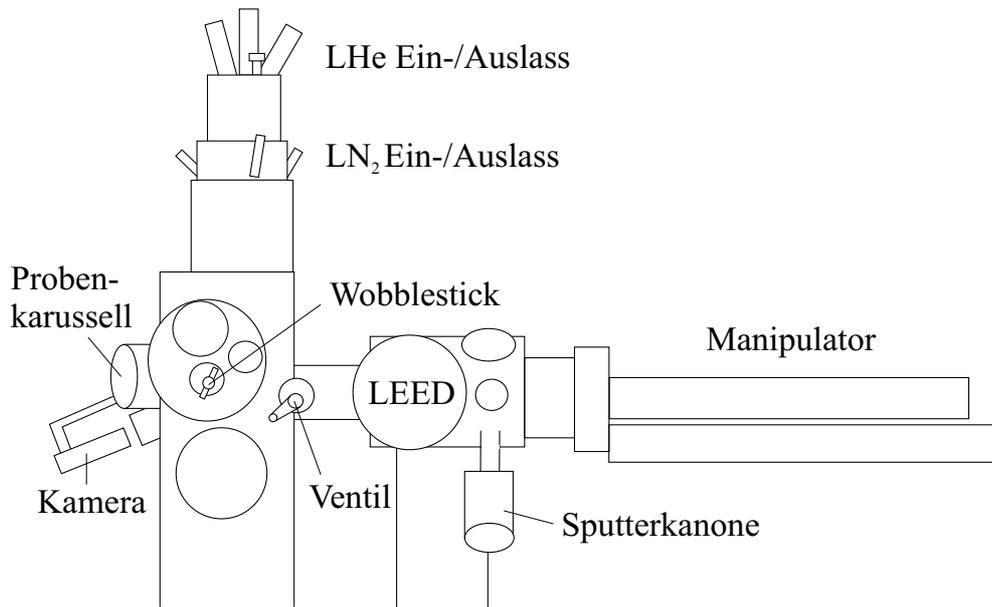


Abbildung 3.2: Skizze des Rastertunnelmikroskops der Firma Omicron.

der gleichen Temperatur gehalten werden, und dadurch keine zusätzliche thermische Drift entsteht. Die wesentlichen Komponenten der Messapparatur sind im Folgenden aufgelistet:

- Das Herzstück bildet das STM mit Probenhalter, Spitzenhalter und umgebenden LHe- und LN₂-Kryostaten. Standardmäßig wird die Probe auf 4,9 K abgekühlt und gemessen.
- Probenkarussell zur Aufbewahrung und Kühlung (LN₂) der Proben.
- Probentransfersystem mit magnetischer Transferstange und kleiner UHV-Kammer zum raschen Einschleusen von Proben, so dass nach einem Probenwechsel kein Ausheizen nötig ist.
- Ein in alle drei Raumrichtungen verschiebbarer (z-Hub = 60 cm) Manipulator mit zwei Drehdurchführungen zur Drehung der Probe um die Manipulatorachse und den Azimuth. Der Probenhalter ist heizbar und kühlbar bis 100 K.
- Sputterkanone zur Probenpräparation.
- LEED-System zur Überprüfung der Probenqualität und der Orientierung der Probe, sowie Messung von LEED-IV-Daten zur Oberflächenstrukturbestimmung.

Die Apparatur besteht aus zwei Messkammern, die durch ein Plattenventil voneinander getrennt werden können. Jede Kammer ist mit einer Titansublimations- und einer Ionengetterpumpe ausgestattet. Über die LEED-Kammer kann die gesamte Anlage mit einer Drehschieberpumpe und einer Turbomolekularpumpe evakuiert werden. Im ausgeheizten und gekühlten Zustand wird der Druck in der STM-Kammer besser als die Bayard-Alpert-Messröhre detektieren kann ($< 3 \cdot 10^{-11}$ mbar), in der LEED-Kammer bis zu $4 \cdot 10^{-10}$ mbar.

3.3 Probenpräparation

Der kommerziell erworbene Kupfer-Einkristall mit einer Oberfläche in (100)-Richtung ist auf $0,5^\circ$ genau geschnitten. Das heisst, dass die Terrassen auf der Kristalloberfläche bei guter Probenpräparation eine Größe von mindestens 20 nm haben. Dies lässt sich leicht mit STM-Aufnahmen bestätigen. Zur Präparation des noch neuen Kristalls sind mehrere Zyklen (bis zu 20) Sputtern bei Energien von 3 keV (einige Minuten bei einem Probenstrom von ca. $0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) und Ausheilen bis zu 800°C notwendig. Erst wenn dadurch alle Schleifspuren und Diamantkörner von der Oberfläche entfernt wurden, reicht ein einziges Mal Sputtern und Ausheilen des Kristalls aus, bevor die Oberfläche ausreichend sauber ist. Mit Hilfe von LEED-Aufnahmen kann die Qualität der Oberfläche überprüft werden. Scharfe LEED-Reflexe zeigen, dass die Oberfläche weitestgehend defektfrei ist und eine geringe Stufendichte aufweist. Nun kann entweder mit Messungen an der sauberen Oberfläche oder mit der weiteren Präparation mit Stickstoff begonnen werden.

Adsorption von atomarem Stickstoff

Zur Adsorption von Stickstoff auf Kupfer muss eine erhebliche kinetische Barriere überwunden werden. Selbst bei extrem hoher Exposition von Kupfer mit Stickstoff-Gas von bis zu 600.000 Langmuir (10^{-2} Torr-Minuten) adsorbiert der Stickstoff weder molekular noch atomar [47]. Stickstoff chemisorbiert auf einer Metalloberfläche nur, indem er vorher dissoziiert. Allerdings ist die benötigte Energie zur Trennung der starken dreifachen Bindung zwischen zwei Stickstoff-Atomen (eine σ - und zwei π -Bindungen) sehr hoch. Zur Dissoziation eines Moleküls werden 10 eV benötigt [48]. (Zum Vergleich: für Sauerstoff oder Wasserstoff sind es 5 eV.) Die Dreifachbindung ist sehr stabil, weshalb Stickstoff ein sehr reaktionsträges Gas ist und als Inertgas verwendet wird.

Prinzipiell kann durch Wechselwirkung mit einer Oberfläche die hohe intrinsische Bindungsenergie gemindert werden, so dass die Dissoziation ermöglicht wird. Für Stickstoff reicht hierbei die Adsorptionenthalpie nicht aus. Der Prozess muss von außen aktiviert werden [49]. Bei meinen Experimenten habe ich die elektronische Anregungsmöglichkeit mit Hilfe einer Sputterkanone genutzt. Dabei wird der Stickstoff in der Kanone mit Elektronen (deren Energie liegt etwa in

der Größenordnung von 80 eV) ionisiert und anschließend mit 200 – 400 eV in Richtung der Probe beschleunigt. Durch die Ionisierung und Anregung einiger Schwingungsgrundzustände der Moleküle ist es möglich, die kinetische Barriere zu überwinden, so dass schließlich einzelne Stickstoff-Atome auf der Kupfer-Oberfläche chemisorbieren. Bei der Chemisorption wird Energie frei, die sogenannte Adsorptionsenthalpie. Adsorptionsenthalpien liegen in einem typischen Energiebereich von 0,4 bis 8 eV pro adsorbiertem Atom [48]. Die Größe der Adsorptionsenthalpie ist nicht nur vom Material (Substrat und adsorbiertes Atom), sondern auch von der Oberflächengeometrie, der Kristallebene und dem Adsorptionsplatz abhängig. Jedes Stickstoff-Atom versucht einen Adsorptionsplatz mit der höchst möglichen Koordinationszahl zu besetzen. Prinzipiell gibt es auch eine andere Präparationsmöglichkeit, die in dieser Arbeit aber nicht verwendet wird: Ammoniak NH_3 kann bei tiefen Temperaturen (100K) auf der Probe adsorbieren. Durch anschließendes Ausheilen bei Raumtemperatur dissoziiert Ammoniak, und Wasserstoff entweicht. Zurück bleibt die mit atomarem Stickstoff bedeckte Oberfläche, die nun noch durch Aufheizen bis 650 K ausgeheilt werden muss [50]. Durch das Aufspüttern des Stickstoffs wird die Oberfläche stark aufgeraut. Um die Rauigkeit wieder auszugleichen, wird die Probe anschließend 20 min bei Temperaturen bis zu 650 K ausgeheilt. Höhere Temperaturen (> 770 K) sollten nicht realisiert werden, da sonst der Stickstoff wieder von der Oberfläche desorbiert [47]. In Abbildung 3.3 sind LEED-Bilder der sauberen Cu(100)-Oberfläche gezeigt. Aus der Schärfe der LEED-Reflexe und dem schwarzen Hintergrund lässt sich auf eine glatte, wohlgeordnete Oberfläche schließen. Nach der Präparation mit Stickstoff (Abbildung 3.4) ist die Hintergrundhelligkeit wesentlich erhöht, die LEED-Reflexe sind deutlich verwuschener. Zusätzlich zu den ehemaligen Kupfer-Hauptreflexen treten neue Reflexe auf: sowohl eine $c(2 \times 2)$ -Überstruktur als auch Zusatzspots um die Hauptreflexe, die auf die Bildung der Stickstoff-Inseln mit langreichweitiger Periodizität hinweisen, sind zu beobachten. Abbildung 3.5 zeigt die Oberflächenbrillouinzone der sauberen und mit Stickstoff bedeckten Cu(100)-Oberfläche in der gleichen räumlichen Orientierung wie die LEED-Aufnahmen. Aufgrund der $c(2 \times 2)$ -Überstruktur entstehen neue Symmetriepunkte in der Oberflächenbrillouinzone entlang der [001]- und [010]-Richtung. In der gleichen Richtung zeigen sich die Überstrukturreflexe durch die Inselbildung der Stickstoff-Atome.

Dieses Ergebnis lässt sich auch mit den STM-Bildern zeigen, siehe Abbildung 3.6. Die STM-Aufnahme der sauberen Kupfer-Oberfläche zeigt Terrassen von mindestens 50 nm Breite. Entgegen der Erwartung ist sie aber auch von Punktdefekten übersät. Die mit Stickstoff bedeckte Oberfläche zeigt, dass die Terrassen im Mittel deutlich kleiner geworden, und dass nur wenige Inseln perfekt quadratisch sind. Die meisten Inseln weisen Defekte an den Rändern auf. Je nach Stickstoffangebot lässt sich die Bedeckung der Oberfläche einstellen. Bei geringem Stickstoffangebot sind die Stickstoff-Inseln im Mittel kleiner, die freien Bereiche zwischen den Inseln größer als bei großem Stickstoffangebot. Der Abstand der Inseln bleibt

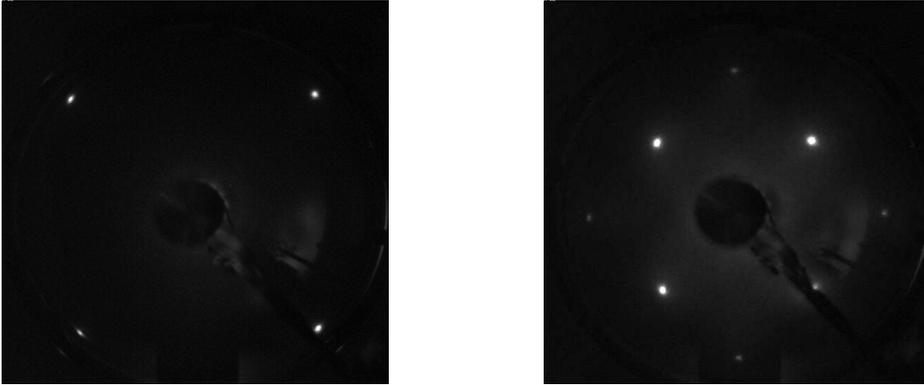


Abbildung 3.3: LEED-Aufnahmen der sauberen Cu(100)-Oberfläche bei Elektronenenergien von 46 eV (links) und 129 eV (rechts).

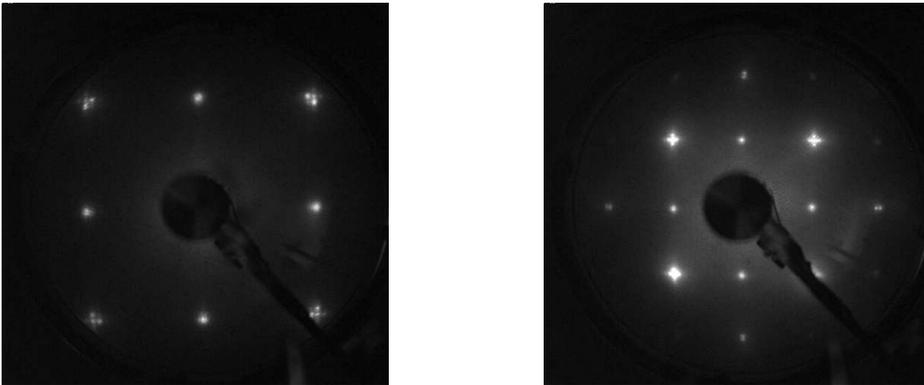


Abbildung 3.4: LEED-Aufnahmen der mit Stickstoff bedeckten Cu(100)-Oberfläche bei Elektronenenergien von 46 eV (links) und 129 eV (rechts). Die $c(2 \times 2)$ -Überstruktur ist deutlich zu erkennen. Außerdem zeigen die ursprünglichen Kupfer-Hauptreflexe zusätzliche Satelliten-Spots aufgrund der stark korrelierten Inselbildung des Stickstoffs.

konstant mit 5,8 nm. Bei sehr großer Bedeckung wachsen die Inseln zusammen. Da dabei große Verspannungen in der Oberfläche auftreten, reißen tiefe Gräben auf, die sich diagonal zu den ehemaligen Inselseiten ausbilden (vergleiche Kapitel 4).

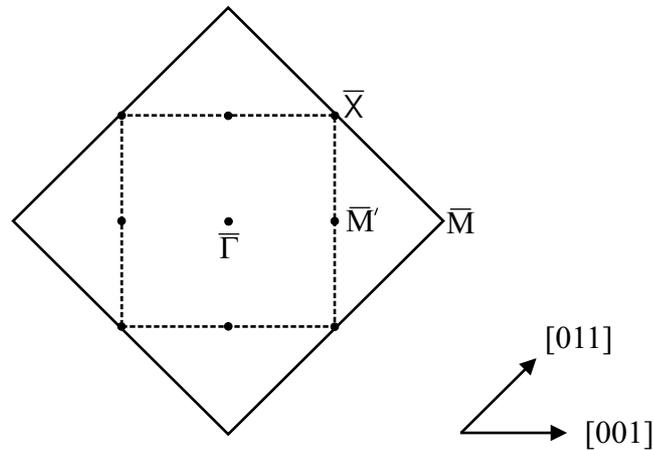


Abbildung 3.5: Oberflächenbrillouinzone der Cu(100)-Oberfläche (durchgezogene Linie) und der $c(2 \times 2)$ -Überstruktur (gestrichelte Linie). Aufgrund der Überstruktur kommt es zur Halbierung der ehemaligen Oberflächen-Brillouinzone, neue Symmetriepunkte \bar{M}' entstehen.

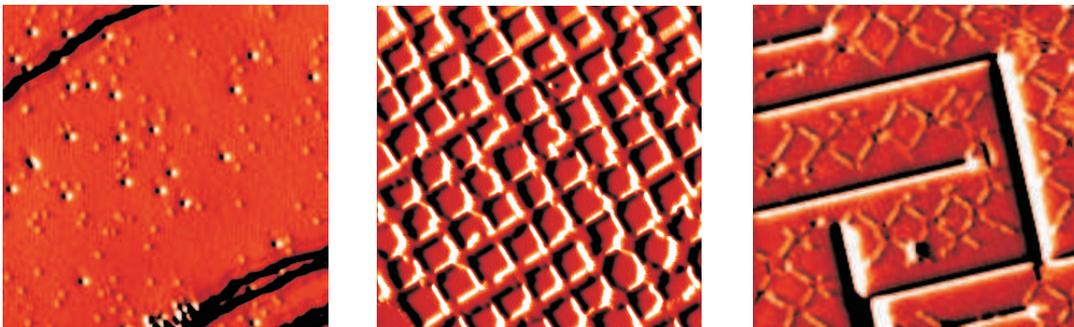


Abbildung 3.6: STM-Strom-Bilder von $50 \times 50 \text{ nm}^2$ Größe. Links ist die saubere Kupfer-Oberfläche gezeigt, die mit vielen Punktdefekten übersät ist. Die anderen Bilder zeigen die mit Stickstoff besputterte Oberfläche bei unterschiedlichen Bedeckungen. Das mittlere Bild zeigt die Stickstoff-Inseln mit einer mittleren Größe von $4,3 \times 4,3 \text{ nm}^2$. Die typische langreichweitige Überstruktur ist deutlich sichtbar. Bei fast voller Bedeckung (0.5 Monolagen, rechts) sind nur noch wenige Stickstoff-Inseln zu sehen. Wo sie zusammengewachsen sind, reißen aufgrund starker Verspannungen tiefe Gräben entlang der [011]-Richtungen in der Oberfläche auf.

Kapitel 4

Struktur des selbstorganisierten Adsorbatsystems N/Cu(100)

4.1 Cu(100)c(2x2)N in der Literatur

Die Oberflächenstruktur des Adsorbatsystems Cu(100)c(2x2)N wird seit fast vier Jahrzehnten diskutiert und ist bis heute nicht eindeutig aufgeklärt. In der Literatur wird über die Adsorption von Stickstoff auf der Cu(100) Oberfläche zum ersten Mal im Jahr 1965 berichtet [47]. Mit Hilfe von LEED-Messungen konnte die c(2x2) Überstruktur identifiziert werden. Erste LEED-IV-Analysen zeigten, dass Stickstoff auf dem Vierfach-Muldenplatz, im Zentrum der Einheitszelle der Kupfer-Oberfläche, chemisorbiert [51]. Allerdings sitzt der Stickstoff nicht im idealen Muldenplatz, sondern etwas oberhalb der äußeren Kupfer-Atomlage. Der Abstand zu den äußeren Kupfer-Atomen wird je nach Veröffentlichung angegeben mit 0,06 Å bis 1,5 Å [51–54]. Zusätzlich kann es zu einer Relaxation der obersten Kupfer-Atomlage gegenüber der zweiten Atomlage kommen. Von MITCHELL et al. [55] wird der Abstand der Kupfer-Atome um 8% größer angegeben als der übliche Volumen-Wert. Das entspricht 0,09 Å, die das Kupfer-Atom der zweiten Lage in das Volumen hinein verschoben werden. Betroffen davon sind aber nur die Atome, die unter den Stickstoff-Atomen sitzen. LEDERER et al. [53] geben an, dass die oberste Kupferlage um 4% nach außen relaxiert, und dass die Atome der zweiten Lage, die sich nicht unter den Stickstoff-Atomen befinden, um 0,1 Å nach außen verschieben. Diese Strukturbestimmungen wurden alle mittels LEED-IV-Analyse durchgeführt.

Mit EXELFS-Messungen (EXTended Energy Loss Fine Structure) wurde die Bindungslänge zwischen Kupfer- und Stickstoff-Atomen zu 1,85 Å bestimmt [56], in Übereinstimmung mit SEXAFS-Messungen (Surface Extended X-ray Adsorption Fine Structure) [53]. Eine mögliche Rekonstruktion der Oberfläche, wie man sie z.B. bei der Adsorption von Sauerstoff auf Cu(110) beobachtet [57], wird bis dato abgelehnt. Im Jahr 1993 wurden von LEIBSLE et al. die Oberfläche zum

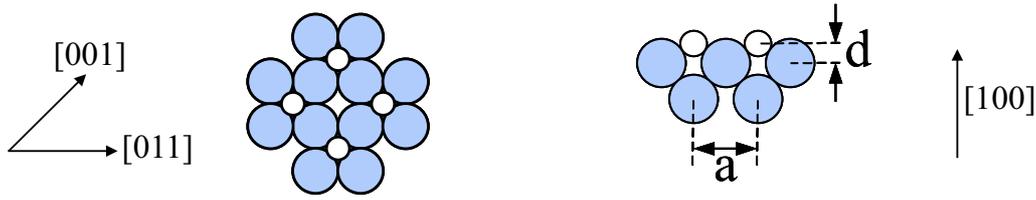


Abbildung 4.1: Links: Aufsicht auf die mit Stickstoff bedeckte Cu(100)-Oberfläche mit den Kristallrichtungen [001] und [011]. Die Stickstoff-Atome sind als kleine, weiße, die Kupfer-Atome mit großen grauen Kreisen dargestellt. Die Stickstoff-Atome sitzen in jedem zweiten Vierfach-Muldenplatz. Rechts: Seitenansicht der Oberfläche. Im idealen Muldenplatz wäre der Abstand d zwischen Kupfer- und Stickstoff-Atomen null. Ohne durch die von den Stickstoff-Atomen induzierten Verspannungen entspräche der Abstand a der Stickstoff-Atome gerade der Gitterkonstante von Kupfer mit $a = 3,61 \text{ \AA}$.

ersten Mal im Realraum mit einem Rastertunnelmikroskop abgebildet. Die Bildung selbstorganisierter, nanostrukturierter Inseln auf der Cu(100)-Oberfläche wurde entdeckt [58]. Die quadratischen Inseln haben eine typische Seitenlänge von $(52 \pm 4) \text{ \AA}$. Mit atomar aufgelösten Bildern lässt sich der Abstand der Stickstoff-Atome zueinander zu $3,8 \text{ \AA}$ bestimmen. Aufgrund dieser Gitterfehlanspassung (Abstand der Muldenplätze entspricht der Gitterkonstante von Cu: $3,61 \text{ \AA}$, siehe Abbildung 4.1) kommt es zu starken Verspannungen in der Oberfläche und schließlich zur Inselbildung. Das Kupfer-Gitter wird sehr stark gedehnt. Eine Insel der typischen Größe von $52 \text{ \AA} \times 52 \text{ \AA}$ besteht aus nur 364 Kupfer-Atome, ohne Stickstoff-Bedeckung würden hier normalerweise 420 Kupfer-Atome hineinpassen. Bei sehr großen Bedeckungen der Oberfläche wachsen die Inseln schließlich zusammen, bilden aber gleichzeitig eine neue Struktur: diagonal zu den quadratischen Inseln, entlang der [011]-Richtungen, brechen Gräben auf. Die starken Verspannungen in der Oberfläche verursachen also zwei Arten von Strukturen, wobei es zwei verschiedene Arten von Verspannungsmechanismen gibt: Für niedrige bis mittlere Bedeckung wächst der Stickstoff aufgrund der inkommensuraten $c(2 \times 2)$ Überstruktur in quadratischen Inseln auf, die durch freie Kupfer-Reihen parallel zu den [001]-Richtungen separiert sind. Bei hohen Bedeckungen mit großen $c(2 \times 2)$ -Stickstoff-Domänen bricht die Oberfläche auf und es bilden sich tiefe Gräben entlang der [011]-Richtungen [50, 59]. Die Inselbildung konnte 1997 mit LEED-Messungen bestätigt werden [60]. Dass es eine langreichweitige Überstruktur der Inseln gibt, also einen typischen mittleren Abstand der Inseln (mit LEED bestimmt zu $58 \text{ \AA} \pm 5 \text{ \AA}$), heisst, dass die Positionen der Inseln nicht zufällig miteinander korreliert sind, sondern eine charakteristische langreichweitige Wechselwirkung zwischen den Stickstoff-Atomen im Vierfach-Muldenplatz existiert [60]. Die Adsorption des Stickstoffs verursacht eine starke Relaxation der Kupfer-Atome tief in den Kristall hinein. Die Versetzungen reichen bis zu 10 Atomlagen tief in das Kristallvolumen [61].

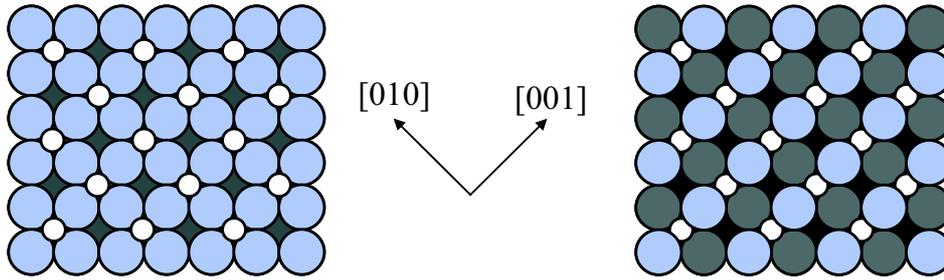


Abbildung 4.2: Zwei Strukturmodelle für das Cu(100)c(2x2)N-System: Weiße Kreise: Stickstoff-Atome, hellgraue: Kupfer-Atome der obersten Lage, dunkelgraue: Kupfer-Atome der zweiten Lage. Das Modell links [62] zeigt die Oberfläche ohne Rekonstruktion, rechts [65] mit Rekonstruktion der obersten Kupfer-Atomlage: Die Atome sind in Reihen abwechselnd nach oben (hellgrau) und nach unten verschoben (mittelgrau).

Trotz aller Studien mit den unterschiedlichsten Methoden ist die exakte Oberflächenstruktur aber bis heute nicht eindeutig bekannt. Mittels Rastertunnelmikroskopie konnten LEIBSLE et al. zeigen, dass sie mit der Spitze die Position der Stickstoff-Atome abbilden, und keine Rekonstruktion der Oberfläche beobachten. Dies beweisen sie nicht nur mit Bildern, die gleichzeitig atomare Auflösung auf der freien Kupfer-Oberfläche und den Stickstoff-Inseln zeigen [62], sondern auch durch zusätzliche Vergleiche bei gleichzeitiger Adsorption von Stickstoff und Schwefel [59] oder Sauerstoff [63], deren Strukturen auf der Cu(100)-Oberfläche bekannt sind. WOODRUFF et al. dagegen zeigen sowohl mittels STM-Aufnahmen als auch mit Photoelektronenbeugung (PhD), dass es aufgrund der Stickstoff-Adsorption sehr wohl eine langreichweitige Rekonstruktion der Kupfer-Atome senkrecht zur Oberfläche gibt. Unter der Annahme, dass die Kupfer-Atome in Reihen abwechselnd aus der Oberfläche heraus bzw. in die Oberfläche hinein verschoben sind, können sie nicht nur ihre PhD-Messungen besser anpassen [64], sondern auch systematische Änderungen an den Inselgrenzen in den STM-Bildern erklären [65]. Hier postulieren sie eine völlig neue Art von Oberflächenrekonstruktion, die die ehemals C_4 -symmetrische Oberfläche zu einer C_2 -Symmetrie reduziert. Allerdings heben sie selbst hervor, dass das beste Fitmodell, das zur Datenanpassung genutzt wurde, nicht notwendigerweise der wahren Struktur entsprechen muss, wenn die wahre Struktur nie als Modell überprüft wurde. Dies ist eine der größten Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Oberflächenstruktur. Zusätzlich können sie zeigen, dass sie mit der Rastertunnelmikroskopspitze nicht die Stickstoff-Atome, sondern die Kupfer-Atome abbilden. Bis heute herrscht Uneinigkeit, welche Interpretation der Daten tatsächlich richtig ist [62, 66, 67], und die Frage wird sich sicherlich erst durch Hinzunahme anderer Analysemethoden als STM klären lassen. In Abbildung 4.2 sind die beiden derzeit diskutierten Strukturmodelle gezeigt.

Für die Bestimmung der elektronischen Struktur wurden vielfältige Messmetho-

den angewendet und theoretische Berechnungen durchgeführt. Die einzigen Photoemissionsmessungen an diesem Adsorbatsystem haben TIBBETTS et al. 1977 durchgeführt [68]. Es wurden Adsorbatpeaks bei Bindungsenergien von 1,2 eV und 5,6 eV unterhalb der Fermikante identifiziert. Diese Adsorbatpeaks entsprechen aufgespaltenen Adsorbat-Orbitalen mit bindendem Anteil unterhalb der Kupfer-d-Bänder (5,6 eV) und antibindendem oberhalb (1,2 eV). Mit Röntgenabsorptions- (XAS) und -emissionsspektroskopie (XES) kann die partielle Zustandsdichte des Stickstoffs direkt gemessen werden. Der Vorteil ist hier, dass man die verschiedenen Beiträge der individuellen Atome trennen kann - im Gegensatz zur Photoemission. WIELL et al. bestätigten 1994 die Ergebnisse der nicht winkelaufgelösten Photoemissionsmessungen [69]. Durch Veränderung des Lichteinfallswinkels können hier sogar die Symmetrien der einzelnen Orbitalbeiträge in p_z und p_{xy} -Anteile getrennt werden [70]. Aufgrund einer starken Hybridisierung der Stickstoff-2p-Orbitale und Kupfer-3d-Orbitale sind die Zustände allerdings sehr breit. Trotzdem gibt es zumindest von theoretischer Seite erste Berechnungen der DOS mittels Dichtefunktionaltheorie [71], sowie die Bestimmung der Bandstruktur [70] (siehe Kapitel 6.3.1).

Mit diesem Adsorbatsystem lassen sich auch andere selbstorganisierte Nanostrukturen erzeugen: Wird ein stark gestufter Cu(100)-Kristall zur Präparation mit Stickstoff genutzt, so bilden sich keine Inseln sondern Streifen aus Stickstoff, die parallel oder senkrecht zu den Stufen ausgerichtet sein können [72]. Das Adsorbatsystem kann auch als Substrat zur Erzeugung weiterer Nanostrukturen genutzt werden: Eisen wächst zwischen den Stickstoff-Inseln ebenfalls in Inseln auf, und zwar bis zu einer Höhe von 10 Atomlagen [73]. Auch Silber wächst in Nanostrukturen zwischen den Inseln auf, allerdings in Streifen entlang der [001] bzw. [010] Richtung [74]. Der Verlauf der Streifen lässt sich anschließend mit der Rastertunnelmikroskop-Spitze manipulieren [75].

4.2 Strukturbestimmung mit LEED und STM

In Abbildung 3.6 wurden STM-Bilder der Kupfer-Oberfläche bei unterschiedlicher Stickstoffbedeckung gezeigt. Typischerweise sind alle Topographie- und Strom-Bilder bei $V = \pm 1,0$ V und $I = 1,0$ nA aufgenommen worden. Das entspricht einem Tunnelwiderstand von $R = 1$ G Ω . Die Stickstoff-Inseln sind als Vertiefung mit kleinerem z gegenüber der freien Oberfläche zu erkennen (Abb. 4.3 links). Der typische gemessene Höhenunterschied beträgt $\Delta z = 0,5$ Å (Abb. 4.4). Für eine mittlere Bedeckung (Bild 3.6, Mitte) sind die Inseln im Mittel $4,3 \times 4,3$ nm² groß, mit einer Standardabweichung von etwa $\pm 0,5$ nm für die Seitenlänge. Die Größe der Insel wurde bei halber Höhenänderung von $z_{N-Insel}$ auf den Wert z_{Cu} bestimmt (siehe Abb. 4.4). Der mittlere Abstand der Inseln beträgt dagegen $(5,8 \pm 0,5)$ nm. Dieser Wert stimmt mit den Ergebnissen aus LEED-Messungen von SOTTO et al. [60] überein.

Eigene LEED-Messungen ergeben ebenfalls einen mittleren Abstand der Stickstoff-Inseln von $(5,8 \pm 0,7)$ nm. Dies ergibt sich aus der Auswertung des Abstands zweier Überstruktur-Reflexe, der einem Bruchteil vom Abstand der Kupfer-Hauptreflexe entspricht. Der Abstand der Kupfer-Hauptreflexe ist im Realraum bekannt: er entspricht der Gitterkonstanten von Kupfer $a = 3,61$ Å. Im Realraum ermittelt man den Abstand zweier Inselreflexe zu $d = 8,3$ nm $\pm 1,0$ nm. Den mittleren Abstand der Inseln erhält man mit $d/\sqrt{2} = 5,8$ nm. Wenn sich, wie mit dem STM gemessen, die Gitterkonstante von Kupfer durch die Adsorption des Stickstoffs vergrößert, was mit den LEED-Daten nicht absolut bestimmt werden kann, so wird der Abstand der Stickstoff-Inseln, der aus den LEED-Messungen ermittelt wurde, entsprechend um den gleichen Faktor größer.

Bei größerer Bedeckung füllen die Stickstoff-Inseln ihren maximal möglichen Platz aus, bevor durch ihr Zusammenwachsen Gräben aufreißen (Abb. 4.3 rechts). Dann erreichen sie ihre maximale Größe mit einer Seitenlänge von $5,2$ nm. Die

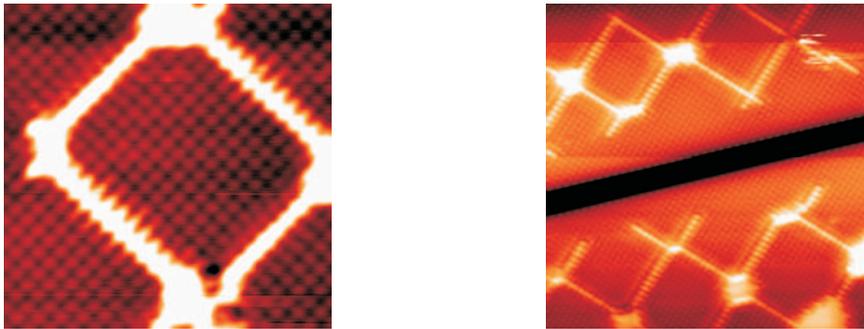


Abbildung 4.3: Topographie-Bilder aufgenommen bei $V = +1,0$ V und $I = 1$ nA. Links: Der 6×6 nm² große Ausschnitt zeigt atomare Auflösung auf einer Stickstoff-Insel. Rechts: 20×20 nm². Bei größerer Bedeckung wachsen die Stickstoff-Inseln zusammen und es reißen Gräben auf.

Stickstoff-Inseln erscheinen tiefer als die freie Kupfer-Fläche. Das bedeutet nicht, dass eine starke Rekonstruktion der Oberfläche stattfindet, so dass durch die Adsorption des Stickstoffs in Inseln die Oberfläche tatsächlich abgesenkt wird. Wenn die Stickstoff-Atome leicht isolierend wirken, d.h. eine geringere LDOS bei der gewählten Energie von $U_{gap} = \pm 1$ eV haben, dann muss die Spitze, um den gleichen Tunnelstrom zu produzieren, näher an die Oberfläche heranzufahren als an die Kupfer-Atome. Daher scheinen die Stickstoff-Inseln topographisch tiefer zu liegen als die freie Kupfer-Oberfläche. Tatsächlich kann man das z-Bild nicht als exakte Wiedergabe der Topographie betrachten. Bei genaueren Messungen mit atomarer Auflösung auf den Stickstoff-Inseln erkennt man helle und dunkle Strukturen, die, je nach zugrunde gelegtem Strukturmodell, gerade den Positionen der Stickstoff-Atome bzw. Kupfer-Atomen entsprechen. Da bei meinen Messungen niemals atomare Auflösung auf dem freien Kupfer erhalten wurde, lässt

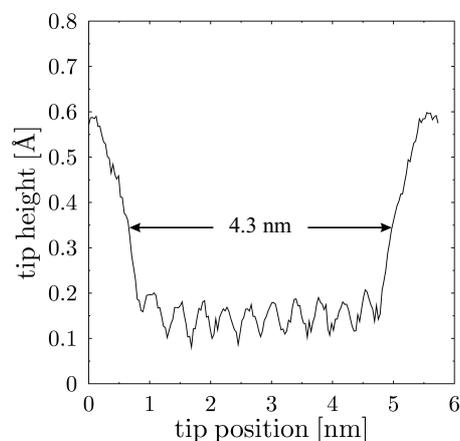


Abbildung 4.4: Schnitt durch eine Stickstoff-Insel mit einer Breite von 4,3 nm und 10 bzw. 11 Stickstoff-Atomen.

sich mit diesen Daten keine genauere Aussage über die tatsächliche Struktur treffen. Der Abstand der Atome beträgt im Mittel $3,9 \text{ \AA} \pm 0,1 \text{ \AA}$, was im Rahmen der Fehler mit dem Wert aus [58] ($3,8 \text{ \AA}$) übereinstimmt. Auffallend ist, dass mit Wolfram-Spitzen wesentlich leichter atomare Auflösung erzielt werden konnte als mit Platin-Iridium-Spitzen. Einige wenige Aufnahmen mit atomarer Auflösung konnten auch mit Platin-Iridium-Spitzen gewonnen werden, wobei dafür Spannungen $\leq 1 \text{ V}$ nötig waren.

Kapitel 5

Rastertunnelspektroskopie an quasi-nulldimensionalen Inseln

5.1 Theorie der eingesperreten Elektronen

Werden Elektronen an Stufen, Potentialwänden oder Defekten gestreut, so spielen quantenmechanische Effekte wie die Diskretisierung der Energieeigenwerte eine herausragende Rolle, sobald die Größe der Strukturen in der Größenordnung der Wellenlänge der Elektronen liegen. Solche Strukturen im Nanometerbereich lassen sich an Festkörperoberflächen in großer Vielzahl mit dem Rastertunnelmikroskop beobachten oder auch mittels der Rastertunnelspitze herstellen. Mit vizinalen Oberflächen z.B. lässt sich über die Fehlorientierung der Oberfläche die Stufendichte und somit die Breite der Terrassen frei wählen [76]. Mit erheblich größerem Aufwand lassen sich auch einzelne Fremdatome bei geringer Bedeckung mit der Rastertunnelspitze auf der Oberfläche verschieben und zu jeder beliebigen Struktur anordnen [77, 78]. Durch Selbstorganisation von Adsorbatatomen können ebenso Strukturen im Nanometerbereich hergestellt werden, wie in Kapitel 3.3 erläutert. Der Vorteil dieser Strukturen ist, dass diese Quantentröge auch bei höheren Spannungen während der Rastertunnelspektroskopie-Messung stabil sind. Eingesperrete Quantentrogzustände sind über einen wesentlich größeren Spannungsbereich beobachtbar [79].

Sowohl mit Rastertunnelspektroskopie als auch mit Photoemission sind zahlreiche Untersuchungen an solchen Nanostrukturen durchgeführt worden [80–82]. Insbesondere interessant sind hierfür die Elektronen aus Oberflächenzuständen: Bei Streuung an den Nanostrukturen werden aus dem ursprünglichen Kontinuum von Zuständen - dem Oberflächenzustandsband - diskrete Energieeigenzustände. Gerade die Shockley-Oberflächenzustände der (111) Edelmetalloberflächen eignen sich hier zur Untersuchung als Modellsysteme, da sie hervorragend als quasifreies Elektronengas beschrieben werden können. Grundlage zur Beschreibung der Elektronen ist, dass sie am veränderten Potential durch die Nanostrukturen (Stufen,

Punktdefekte oder Adsorbatstrukturen) gestreut, und dabei teilweise mit einer bestimmten Phasenverschiebung reflektiert, teilweise transmittiert werden.

5.1.1 Potentialtopfmodell

Ein einfaches Modell zur Beschreibung quasifreier, im Quantentrog eingesperrter Elektronenwellen ist das Elektron im Kastenpotential mit unendlich hohen Potentialbarrieren. Die Phasenverschiebung der Wellenfunktion an der Potentialstufe ist 180° , die Reflektivität der Welle an der Stufe 100%. Damit kann die Wellenfunktion in Abhängigkeit von x und y Koordinaten geschrieben werden als [83]

$$\psi_{n,m}(x,y) \propto \sin(n\pi \frac{x}{X}) \sin(m\pi \frac{y}{Y}). \quad (5.1)$$

Hierbei sind X und Y die Ausdehnung des Potentialtopfs in x - und y -Richtung, n und m die entsprechenden Quantenzahlen. Die Energieeigenwerte ergeben sich in Abhängigkeit von Dimension, Quantenzahlen und effektiver Masse m^* zu

$$E_{n,m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^*} \left(\frac{n^2}{X^2} + \frac{m^2}{Y^2} \right). \quad (5.2)$$

Wesentlich komplizierter wird die Berechnung der Wellenfunktion unter Berücksichtigung des endlichen Potentials. Die Potentialwände jeder realen Struktur sind nicht unendlich hoch, die Elektronen können mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit in den „verbotenen“ Bereich außerhalb des Potentialtopfs eindringen. Die Phasenverschiebung an der Potentialwand ist kleiner als 180° , da ein Teil der Welle in den Bereich mit erhöhtem Potential exponentiell gedämpft eindringt. Die Wellenfunktion muss dabei der Bohr-Sommerfeld-Quantisierungsregel in beiden Richtungen genügen [84], siehe Abbildung 5.1:

$$2\pi n = 2k_x X + 2\phi_x \quad (5.3)$$

$$2\pi m = 2k_y Y + 2\phi_y \quad (5.4)$$

k_x und k_y sind die Wellenzahlvektoren in x - und y -Richtung, und ϕ_x bzw. ϕ_y die mittlere Phasenverschiebung an beiden Seiten des Potentialtopfs. Das heißt, dass im endlichen Potentialtopf die gesamte Phase der Welle inklusive der Phasenverschiebungen an den Rändern ein Vielfaches von 2π ergeben muss. Die Phasenverschiebung ergibt sich aus der Energie E des Elektrons und der Höhe der stufenförmigen Potentialbarriere V_0 [85]:

$$\phi = 2 \arctan\left(\sqrt{\frac{V_0 - E}{E}}\right) \quad (5.5)$$

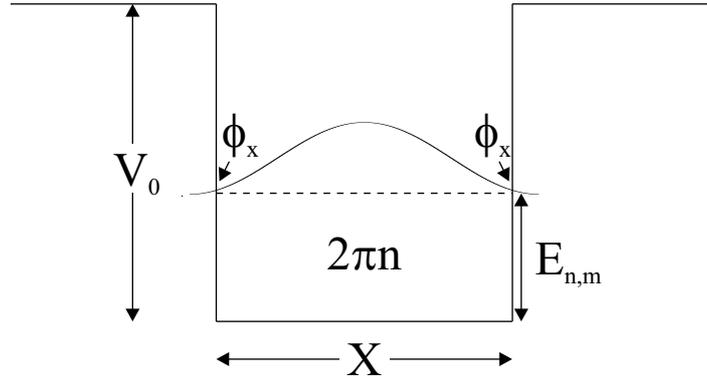


Abbildung 5.1: Im endlichen zweidimensionalen Potentialtopf gilt für beide Raumrichtungen die Bohr-Sommerfeld-Quantisierungsbedingung (dargestellt ist nur die x-Richtung): Die Gesamtphase inklusive der Summe der Phasenverschiebungen ϕ am Rand entspricht dem Vielfachen von 2π .

5.1.2 Modellbildung zur Simulation der STS-Messungen

Tatsächlich ist die Wellenfunktion im Potentialtopf nicht stationär, sondern zeitabhängig. Unter Berücksichtigung der zeitlichen Entwicklung ist es möglich, die endliche Lebensdauer der Elektronen, die aufgrund von Elektron-Elektron-Wechselwirkung oder Streuung an Phononen andere Zustände besetzen, in das Modell einzubeziehen. Zusätzlich werden die Elektronen erst durch die Spitze in die Nanostruktur injiziert. Was schließlich als Tunnelstrom gemessen wird, ist ein zeitunabhängiges Signal, das sich nach einiger Zeit aus dem Gleichgewicht zwischen injizierter und durch die endliche Lebensdauer weggedämpfter Wellenfunktion einstellt. Zur Berechnung dieser Wellenfunktion muss die zeitabhängige Schrödingergleichung gelöst werden:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \Delta \psi(x, y, t) + V(x, y) \psi(x, y, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, y, t) \quad (5.6)$$

An der Stelle der Spitze (x_0, y_0) ist die Wellenfunktion zusätzlich von der z-Koordinate abhängig. Die Wellenfunktion entspricht hier einer ebenen Welle.

$$\psi|_{x_0, y_0} = \psi(x, y, z, t) \quad (5.7)$$

$$\psi(z, t) = A e^{i(kz - \omega t)} \quad (5.8)$$

Über den zeitabhängigen Anteil $e^{i\omega t}$ kann die Energie $\hbar\omega$ der Elektronen ausgewählt werden. In der Schrödingergleichung trägt die zweite Ableitung nach der z-Koordinate nur am Ort der Spitze bei. Zur Vereinfachung wird nur die Wellen-

funktion in der Ebene des Potentialtopfs ($z = 0$) betrachtet:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -Ak^2 \cdot e^{i(kz - \omega t)} \quad (5.9)$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \Big|_{z=0} = -Ak^2 \cdot e^{i\omega t} \quad (5.10)$$

Die endliche Lebensdauer des Elektrons kann durch die Wahl des Potentials berücksichtigt werden. Durch einen negativen Imaginärteil für $V(x, y)$ im gesamten Potentialtopf wird die Wellenfunktion überall gleichermaßen gedämpft.

$$V(x, y) = V_r(x, y) + iV_i(x, y) \quad (5.11)$$

$$V_i(x, y) \leq 0 \quad (5.12)$$

Einsetzen in Gleichung 5.6 ergibt dann mit $A' = -Ak^2$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} \right) + A'(t)e^{i\omega t} + V_r \psi + iV_i \psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi \quad (5.13)$$

Von der Spitze wird die Wellenfunktion in den Quantentrog injiziert. Sie erzeugt eine Region erhöhter Elektronen-Amplitude im Quantentrog um den Ort der Spitze herum, die sich dann entlang der Oberfläche von der Spitze wegbewegt. Am Potentialwall (z.B. an Stufen oder Defekten) wird die Elektronenwelle gestreut und kehrt phasenverschoben zur Spitze zurück. Hier kann sie mit der injizierten Funktion je nach Phase konstruktiv oder destruktiv interferieren. Zusätzlich ist die reflektierte Wellenfunktion zeitlich gedämpft. Die Interferenz verursacht Oszillationen des Tunnelstroms. Nach einer Zeit $t > \Delta t$ hat sich ein Gleichgewicht zwischen injizierter und gedämpfter Wellenfunktion eingestellt. Aus dieser Wellenfunktion kann der Tunnelstrom berechnet werden. Die Lösung der Differentialgleichung (5.13) erfolgt über ein explizites Differenzenverfahren [86]: Dafür wird das kontinuierliche Gebiet (der Quantentrog) durch eine diskrete Menge von Gitterpunkten ersetzt. Die partiellen Ableitungen werden an jedem Gitterpunkt durch zentrale Differenzen approximiert und die Wellenfunktion ψ berechnet. Um bei der Berechnung numerische Fehler zu vermeiden, muss die Amplitude A' , mit der die Wellenfunktion aus der Spitze in die Insel injiziert wird, als zeitabhängig angenommen werden: In einer Zeit Δt steigt sie vom Anfangswert $A'(t = 0) = 0$ auf den Endwert $A'(t \geq \Delta t) = A'$.

Die Stromdichte \mathbf{j} kann quantenmechanisch aus der Wellenfunktion berechnet werden, der gesamte Tunnelstrom I wird durch Integration über alle möglichen Raumrichtungen ermittelt, wobei der Normalenvektor \mathbf{n} radial vom Ort der Spitze (x_0, y_0) weg zeigt (Abbildung 5.2):

$$\mathbf{j} = \text{Re} \left\{ \psi^* \frac{\hbar}{im} \nabla \psi \right\} \quad (5.14)$$

$$I = \oint \mathbf{j} \cdot \mathbf{n} \, dr \quad (5.15)$$

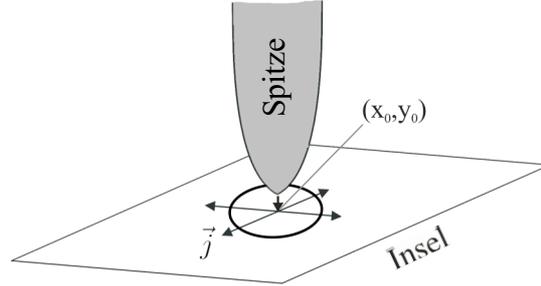


Abbildung 5.2: Der Tunnelstrom, der in den Quantentrog fließt, wird aus einem Kreisintegral um den Ort der Spitze (x_0, y_0) über die Stromdichte \mathbf{j} berechnet.

Einen anderen Ansatz zur Berechnung des dI/dV -Signals liefert die Kontinuitätsgleichung: Danach gilt, dass genauso viel Strom in die Insel hinein wie aus ihr heraus fließen muss. Der Strom ist demnach proportional zur zeitlichen Änderung der Wellenfunktion selbst, da nur der Teil der Wellenfunktion, der im Potentialtopf weggedämpft wird, als Strom aus der Probe abfließen kann. Da aufgrund des exponentiellen Zerfalls der Wellenfunktion ihre zeitliche Änderung $|\partial/\partial t \psi(x, y)|^2$ direkt proportional zum Betragsquadrat der Wellenfunktion ist ($|\psi(x, y)|^2$), erhält man den Strom ebenso durch Integration über das Betragsquadrat der Wellenfunktion. Über den Ansatz der exponentiellen Dämpfung der Wellenfunktion durch den Imaginärteil des komplexen Potentials V_i gilt:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = V_i \psi \quad (5.16)$$

$$\psi \propto e^{-\lambda t} \quad (5.17)$$

$$\left| \frac{\partial \psi}{\partial t} \right|^2 = \lambda^2 |\psi|^2 \quad (5.18)$$

Somit wird der Strom integriert über den gesamten Potentialtopf:

$$I_E \propto \int_{\text{Potentialtopf}} |\psi(x, y)|^2 dx dy \quad (5.19)$$

Der Elektronenstrom, der die Spitze verlässt, ist demnach proportional zu $|\psi|^2$ [87]. Schließlich kann aus der Lösung für $\psi(x, y, t)$ ein dI/dV -Spektrum errechnet werden. Die differentielle Leitfähigkeit ergibt sich aus dem Strom in Abhängigkeit von der Energie am Punkt (x_0, y_0) : $I(E)|_{x_0, y_0}$. Eine dI/dV -Karte erhält man für eine feste Energie in Abhängigkeit vom Ort: $I(x, y)|_E$. Ergebnisse dieser Kalkulation sind im nächsten Abschnitt gezeigt (Abbildung 5.9 und 5.12).

5.2 STS-Messungen an Stickstoff-Inseln

5.2.1 Übersicht

Alle Spektroskopiemessungen wurden mit einer Platin-Iridium-Spitze durchgeführt, die immer wieder durch starke Feldemission bei hohen Spannungen (bis maximal 10 V) oder durch vorsichtiges Hineinfahren in die Probe geändert wurde, um eine Reproduzierbarkeit der Daten für verschiedene Spitzenformen zu gewährleisten und um den Einfluss der Spitze zu testen. Die Form der Spitze kann einen erheblichen Einfluss auf Topographie und Spektroskopie haben [88]. Messungen mit Wolframspitzen wurden ebenfalls durchgeführt. Zwar konnte mit ihnen wesentlich einfacher und besser atomare Auflösung auf den Stickstoff-Inseln erzielt werden, Spektroskopiemessungen zeigten aber kein stabiles dI/dV -Signal. Die sehr hohen Spannungen von bis zu 3 V verursachten wahrscheinlich Veränderungen an der Wolframspitze in der Stickstoff-Umgebung. Alle STM- und STS-Bilder sowie Spektren wurden bei $T = 4,9$ K aufgenommen. Zur Messung der Spektroskopie-Daten mit Lock-In-Verstärker wurde für gute Signal-Rausch-Verhältnisse eine sinusförmige Modulationsspannung von $V_{pp} = 5$ mV mit einer Frequenz von 833 Hz auf die Tunnelspannung addiert. Die Frequenz ist damit größer als die der Feedback-Loop, die den Abstand zwischen Spitze und Probe auf konstanten Tunnelstrom justiert. Aufgrund der Modulationsspannung und endlichen Temperatur erhält man eine Verbreiterung der Spektrallinien. Die Verbreiterung f_{mod} durch die Modulationstechnik ist von der Form [40]

$$f_{mod}(E) = \frac{\sqrt{(V_{pp}/2)^2 - (E - eV)^2}}{(V_{pp}/2)^2}. \quad (5.20)$$

Die thermische Verbreiterung kann durch die Ableitung der Fermifunktion berücksichtigt werden:

$$\frac{df_{Fermi}}{dE} = \frac{1}{2k_B T} \frac{1}{1 + \cosh \frac{E - E_F}{k_B T}} \quad (5.21)$$

Die dI/dV -Spektren werden mit offener Feedback-Loop aufgenommen, also bei einer festen Höhe, ohne dass die Spitzenposition für die verschiedenen Tunnelströme nachgeregelt wird.

Spektroskopiemessungen an der sauberen Cu-Oberfläche zeigten keine Struktur. Eine Identifikation von Oberflächenzuständen (Tamm-Oberflächenzustand an \bar{M} bei $-1,5$ eV) oder Oberflächenresonanzen (vgl. Abbildung 5.7) war nicht möglich. Auch in den auf Stickstoff-Inseln aufgenommenen Spektren sind bei Energien zwischen $-1,5$ und $+1,5$ V keine reproduzierbaren Strukturen zu finden (Abbildung 5.4 links). Die $I(V)$ -Kurven (Abb. 5.3) zeigen in der Nähe der Fermikante keine Bandlücke. Daraus lässt sich jedoch nicht schließen, dass die Stickstoff-Inseln metallisch sind. Falls die Inseln isolierend wirken, könnte hier auch der Einfluss des metallischen Substrats durch eine isolierende Stickstoff-Insel hindurch zu sehen

sein. Die isolierende Insel wäre nur eine zusätzliche Tunnelbarriere. Der Verlauf der $I(V)$ -Kurve bei Spannungen zwischen $-1,5$ und $+1,5$ V ähnelt dem Fall konstanter Zustandsdichte von Spitze und Probe: Die Spannungsabhängigkeit des Stromes wird von der Spannungsabhängigkeit der Tunnelwahrscheinlichkeit dominiert (vgl. Gleichung 2.29). Für negative Spannungen zeigen sich keine herausragenden Strukturen. Erst in der Ableitung des Signals, der dI/dV -Kurve, erkennt man bei $-2,2$ V eine Struktur, die auf einen Zustand auf den Stickstoff-Inseln hindeutet, da sie nur auf ihnen beobachtet wird. Die Ausprägung ist sehr schwach. Wesentlich deutlicher zeigt sich schon in der $I(V)$ -Kurve ein unbesetzter Zustand bei $+2,1$ eV (Abb. 5.3 rechts). Der Anstieg des Tunnelstroms ist so groß, dass die Probe bei niedrigeren Energien dagegen isolierend zu sein scheint.

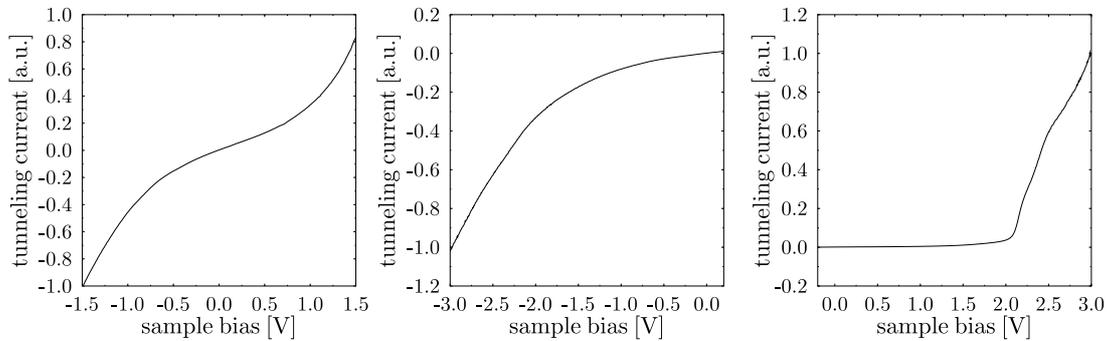


Abbildung 5.3: Strom-Spannungskennlinien für verschiedene Energiebereiche, gemessen auf einer Stickstoff-Insel.

In den dI/dV -Spektren zeigen sich bei diesen hohen Energien oberhalb der Fermikante eindeutig die Eigenzustände eines quantisierten, quasi-nulldimensionalen Zustands auf den Stickstoff-Inseln (Abb. 5.6).

5.2.2 Quantentrogzustände: Messungen und Simulation

Im Gegensatz zur Messung der dI/dV -Spektren, bleibt bei der Aufnahme der dI/dV -Karten die Feedback-Loop eingeschaltet. Dadurch wird während der Messung der Strom und nicht der Abstand konstant gehalten. Je nach gewählter Spannung wird der Strom (ausgewertet aus den $I(V)$ -Spektren) so eingestellt, dass der Abstand der Spitze zur Insel in der Inselmitte bei allen Spannungen gleich bleibt.

Abbildung 5.5 zeigt eine rechteckige Insel der Größe $4,1 \times 4,4 \text{ nm}^2$, aufgenommen als Höhenprofil. Die Insel erscheint dunkler als die Umgebung ohne Stickstoff-Bedeckung. Die nächstgelegene Insel hat einen Abstand von $0,9 \text{ nm}$. Innerhalb der Insel ist ein Adsorbatzustand eingesperrt, der durch die Adsorption von Stick-

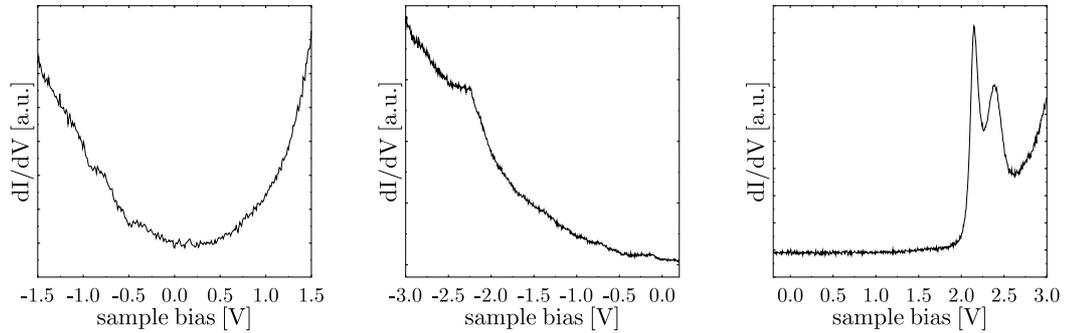


Abbildung 5.4: Differentielle Leitfähigkeit in verschiedenen Energiebereichen auf einer Stickstoff-Insel. Die Strukturen bei $-2,2\text{ V}$ (Mitte) und $+2,1\text{ V}$ (rechts) zeigen Zustände auf den Stickstoff-Inseln. Die Strukturen bei niedrigeren Energien (links) konnten bei veränderter Spitze nicht reproduziert werden und geben somit vermutlich Zustände in der Spitze wieder.

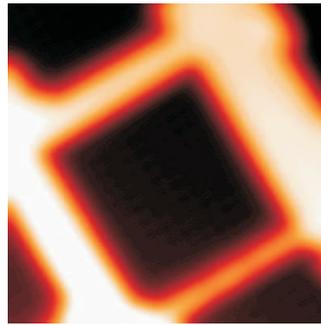


Abbildung 5.5: Topographie-Bild $8 \times 8\text{ nm}^2$ bei $U = +1.0\text{ V}$, $I = 1\text{ nA}$. Die rechteckige Insel hat eine Größe von $4,1 \times 4,4\text{ nm}^2$

stoff auf Cu(100) bei etwa 2 eV oberhalb der Fermikante entsteht. Es könnte sich hierbei um eine ehemalige Oberflächenresonanz auf der Cu(100)-Oberfläche handeln, die auf der sauberen Oberfläche eine Bindungsenergie von etwa $E_i = (+1,0 \pm 0,2)\text{ eV}$ hat, mit einer effektiven Masse von $m^* = (0,5 \pm 0,1)m_0$. Durch die Adsorption von Stickstoff könnte sie um $1,0\text{ eV}$ zu höheren Energien in die projizierte Bandlücke hinein verschoben werden (vgl. Abbildung 5.7 [89]). Ein reiner Adsorbatzustand würde allein durch die Überlappung der p-Orbitale der Stickstoff-Atome entstehen und durch die Anwesenheit der Kupferoberfläche energetisch verschoben sowie in seiner Dispersion verändert werden. Eine theoretische Berechnung dieses Systems mittels Slab-Kalkulationen zeigt, dass dieser Zustand erst durch den Überlapp der Stickstoff-2p mit den Kupfer-3d-Orbitalen entsteht. Die Rechnungen sagen eine Bindungsenergie von $E_i = +2,35\text{ eV}$ und eine effek-

tive Masse von $m^* = 0,6 m_0$ vorher [90]. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Kapitel 6.3.3, Abbildung 6.20 gezeigt.

Da dieser Zustand auf der Stickstoff-Insel eingesperrt ist, existieren bei höheren Energien weitere Eigenzustände mit größeren Quantenzahlen, die in den dI/dV -Karten beobachtet werden können (Abbildung 5.6). Bei größeren Energien kann eindeutig ein Wellenmuster beobachtet werden, wie man es von einem quasifreien Elektron, das in einem Potentialtopf eingesperrt ist, erwartet.

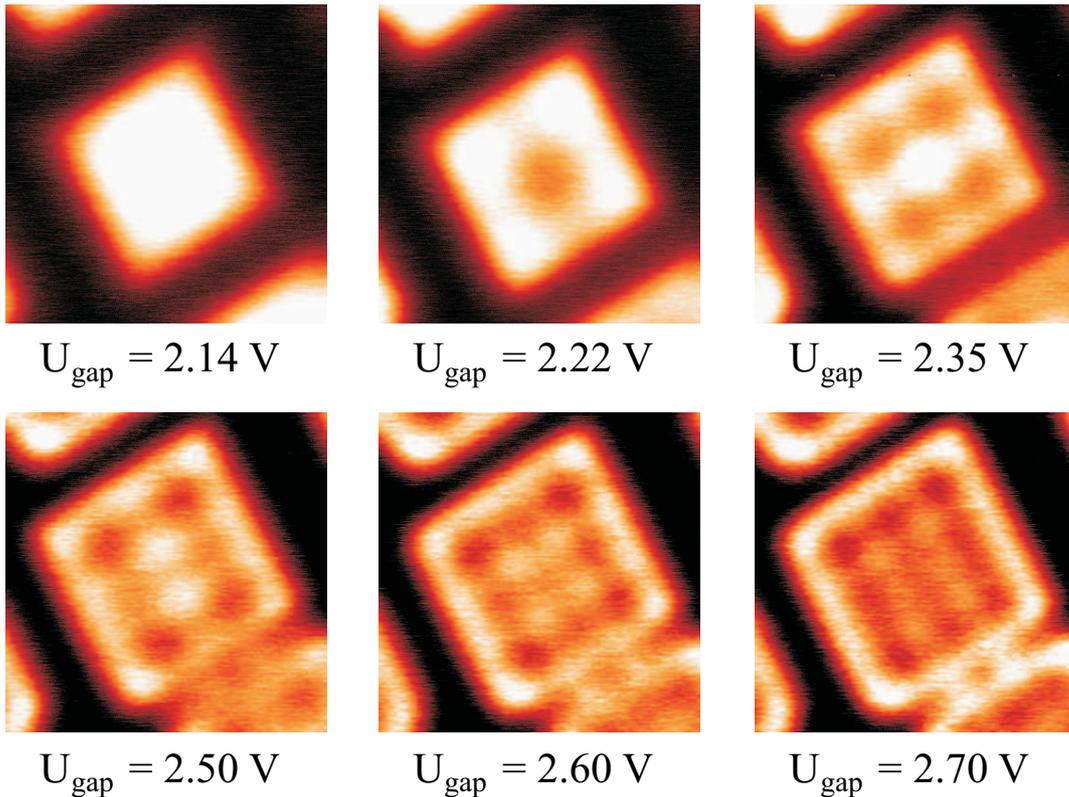


Abbildung 5.6: dI/dV -Karten auf der in Abbildung 5.5 gezeigten rechteckigen Insel. Auf der Insel ist ein Wellenmuster zu beobachten, das sich in Abhängigkeit von der Energie stark verändert, ähnlich wie man es von im unendlichen Potentialtopf eingesperrten Elektronen erwartet.

Das Bild mit der kleinsten Energie $E_i = 2,14 \text{ eV}$ zeigt den Zustand mit den Quantenzahlen $n = 1$ und $m = 1$. Ein einzelnes Maximum ist sichtbar. Bei der nächsthöheren Energie $E_i = 2,22 \text{ eV}$ erscheinen zwei Maxima entlang jeder Achse (x und y) ($n, m = 2$). Der Zustand mit $n = 1$ und $m = 2$ wird nicht beobachtet. Für die Energie mit $E_i = 2,50 \text{ eV}$ unterscheiden sich erstmals x - und y -Richtung ($n = 3$ und $m = 4$), wie es nur bei einem nicht quadratischen Quantentrog, also einem C_2 -symmetrischen Potentialtopf wie dem Rechteck der Fall sein kann. Für einen quadratischen Quantentrog sind beide Richtungen entartet,

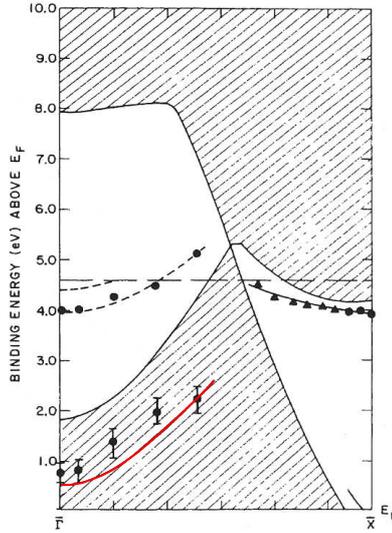


Abbildung 5.7: Projizierte Bandstruktur der Cu(100)-Oberfläche aus [89]. Mit inverser Photoemission wurden in Normalemission eine Oberflächenresonanz bei $E_i = +1,0\text{ eV}$ und ein Oberflächenzustand bei etwa $E_i = +4,0\text{ eV}$ nachgewiesen.

und man erhält eine Überlagerung aus den beiden Bildern $n = 2, m = 3$ sowie $n = 3, m = 2$. Sind die Seitenlängen des Potentialtopfs X und Y von sehr ähnlicher Größe, so können sich die beiden Bilder trotzdem überlagern. Prinzipiell enthalten die dI/dV -Karten immer Beiträge von mehreren Eigenzuständen, die energetisch dicht beieinander liegen.

Durch Abzählen der Wellenberge und -täler der rechteckigen Insel lässt sich eine erste Abschätzung für die Dispersion des eingesperrten Zustands geben. Wesentlich hierfür ist, dass die Spitze die Dispersion des eingesperrten Zustands nicht beeinflusst [91] und die elektronische Struktur nicht verändert. Im Experiment hat sich gezeigt, dass das Wellenmuster weitestgehend unabhängig vom eingestellten Strom, also dem Spitzenabstand ist. Um größere Abweichungen zu verhindern, wurde der Abstand für alle Karten über die Einstellung des Tunnelstroms konstant gewählt.

Da die Messdaten ein Signal proportional zu $|\psi|^2$ liefern, entspricht der Abstand zweier Maxima in x - oder y -Richtung d_x bzw. d_y gerade der halben Wellenlänge. Damit lassen sich die Wellenzahlvektoren \mathbf{k}_x und \mathbf{k}_y , sowie der gesamte Wellenzahlvektor \mathbf{k}_{\parallel} bestimmen:

$$|\mathbf{k}_x| = \frac{4\pi}{d_x} \quad (5.22)$$

$$|\mathbf{k}_y| = \frac{4\pi}{d_y} \quad (5.23)$$

$$\mathbf{k}_{\parallel}^2 = \mathbf{k}_x^2 + \mathbf{k}_y^2 \quad (5.24)$$

Trägt man die Energie in Abhängigkeit von \mathbf{k}_{\parallel} auf (Abbildung 5.8), so erhält man den Zusammenhang für ein quasifreies Elektronengas:

$$E = E_0 + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_{\parallel}^2}{2m^*} \quad (5.25)$$

Aus dem Fit der Daten ergibt sich für die effektive Masse $m^* = (1,1 \pm 0,2) m_0$ und das Potential $V_0 = (2,10 \pm 0,05) \text{ eV}$. Bei dieser Art von Auswertung ist darauf hin-

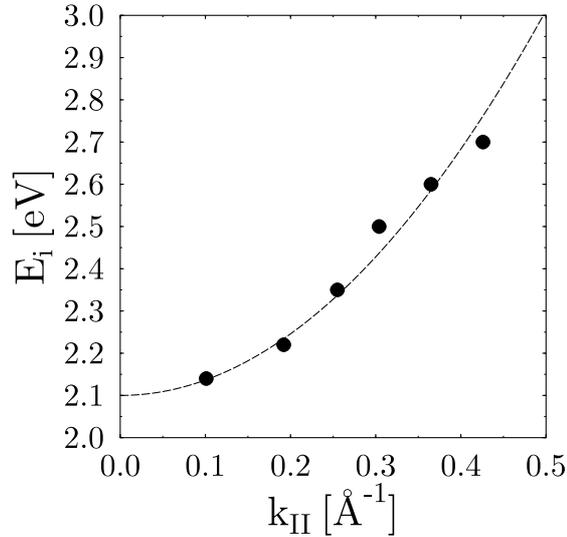


Abbildung 5.8: Dispersion, ausgewertet aus den Abständen der Wellenberge und -täler der rechteckigen Insel. Es ergibt sich die effektive Masse zu $m^* = 1,1m_0$ und das Potential zu $V_0 = 2,10 \text{ eV}$.

zuweisen, dass sie mit systematischen, nicht abschätzbaren Fehlern behaftet ist. In der Nähe von Stufen zeigt eine dI/dV -Karte erhebliche Abweichungen von der theoretisch zu erwartenden Kurve, der lokalen Zustandsdichte [92]. Die Positionen der Maxima und Minima verschieben sich um bis zu 6 \AA . Diese Abweichungen sind abhängig von der Spitzenhöhe, die exponentiell in die Tunnelwahrscheinlichkeit eingeht. „In der Nähe des Randes“ bedeutet dabei etwa ein Abstand von bis zu 1 nm . Die gesamte Stickstoff-Insel hat jedoch nur einen Durchmesser von $4-5 \text{ nm}$. Der Einfluss des Randes ist folglich auf der gesamten Insel nicht vernachlässigbar. Allerdings ist es fraglich, ob dieser systematische Fehler am Inselrand des Adsorbatsystems vergleichbar ist mit dem an einer echten atomaren Stufe. Aus dem Fit der Datenpunkte lassen sich die effektive Masse und das Potential mit sehr geringen Fehlern ermitteln. Durch den großen systematischen Fehler können diese Werte jedoch nur als eine erste Abschätzung dienen.

Ein Vergleich mit Rechnungen des unendlichen Potentialtopfs und den entsprechenden Energien und Quantenzahlen ist in Abbildung 5.9 gezeigt. Die effektive Masse m^* und der Fußpunkt der freien Elektronenparabel V_0 wurden an die Messdaten angepasst und ergeben sich zu $m^* = 1,4 m_0$ und $V_0 = 2,10 \text{ eV}$. Mit zunehmender Energie werden die Bilder sehr verrauscht und die aufzulösenden Strukturen immer kleiner. Die höchstmögliche Spannung, bei der noch Strukturen im Quantentrog zu erkennen sind, beträgt $U_{gap} = 2,70 \text{ V}$. Die Eigenzustände des unendlichen Potentialtopfs zeigen qualitativ zwar gleiches Verhalten und gleiche Energieabhängigkeit, in den Bildern gibt es aber große Abweichungen. Der größte Unterschied zwischen Messung und Rechnung zeigt sich im hellen Rand der Insel in den Messdaten. Er wird für stationäre Lösungen der Schrödingergleichung im unendlichen Quantentrog nicht reproduziert (vgl. Abb. 5.9, links und Mitte).

Die Zeitabhängigkeit des Tunnelprozesses ist bisher unberücksichtigt geblieben. Zum einen ist das Tunneln der Elektronen aus der Spitze in die Probe zeitabhängig, zum anderen spielt aber auch die Lebensdauer der Elektronen eine entscheidende Rolle. Sie verursacht eine höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen am Rand der Insel. Aufgrund ihrer endlichen Lebensdauer haben die Elektronen auch nur eine endliche Kohärenzlänge. Da nur am Rand eine feste Phasenbedingung für die einlaufende und reflektierte Welle gegeben ist, trägt hier $|\psi|^2$ am stärksten zum dI/dV -Signal bei, zur Mitte hin ist es exponentiell gedämpft, je nachdem wie kurz ihre Kohärenzlänge bzw. die Lebensdauer ist. Ergebnisse zu diesem schon in Abschnitt 5.1.2 vorgestellten Modell sind für den rechteckigen Potentialtopf in Abbildung 5.9, rechte Spalte gezeigt. Hier wurde als zusätzlicher Fitparameter ein Dämpfungspotential von $V_i = 60 \text{ meV}$ (Toleranz $\Delta V_i = \pm 20 \text{ meV}$) angenommen, was die Bilder und Spektren aus der Messung am besten wiedergibt (Vgl. Abb. 5.13: Für eine quadratische Insel sind die berechneten dI/dV -Karten mit verschiedenen Dämpfungen V_i gezeigt.). Tatsächlich werden die Messungen qualitativ sehr gut wiedergegeben. Als weiterer Fitparameter gingen wieder die effektive Masse $m^* = 0,75 m_0$ und das Potential $V_0 = 2,10 \text{ eV}$ ein. Zu beachten ist außerdem, dass für diese Rechnungen Bilder verschiedener Eigenzustände überlagert werden, wie es bei der Messung tatsächlich passiert. Wesentlicher Unterschied zum zeitunabhängigen Modell ist, dass bei der zeitunabhängigen Lösung nur ein einziger Eigenzustand bei einer bestimmten Energie gezeigt wird. Aufgrund der Dämpfung gibt es aber einen starken Überlapp zwischen verschiedenen Eigenzuständen bei unterschiedlichen Energien.

Diese sehr gute Simulation der Messergebnisse ist auch für eine quadratische Insel (Abb. 5.10) der Größe $4,5 \times 4,5 \text{ nm}^2$ möglich. Wie schon erwähnt ist das beobachtete Muster hier etwas komplexer aufgrund der zusätzlichen Entartung der beiden Kristallrichtungen. In Abbildung 5.11 sind zunächst die Messergebnisse für verschiedene Spannungen dargestellt. In der Übersicht in Abbildung 5.12 sind zusätzlich Topographie-Karten für die gleichen Spannungen gezeigt. Man erkennt auch bei diesen Aufnahmen deutliche Muster innerhalb der Insel in Abhängigkeit von der Spannung. Alle Karten wurden bei konstantem, aber je nach Spannung

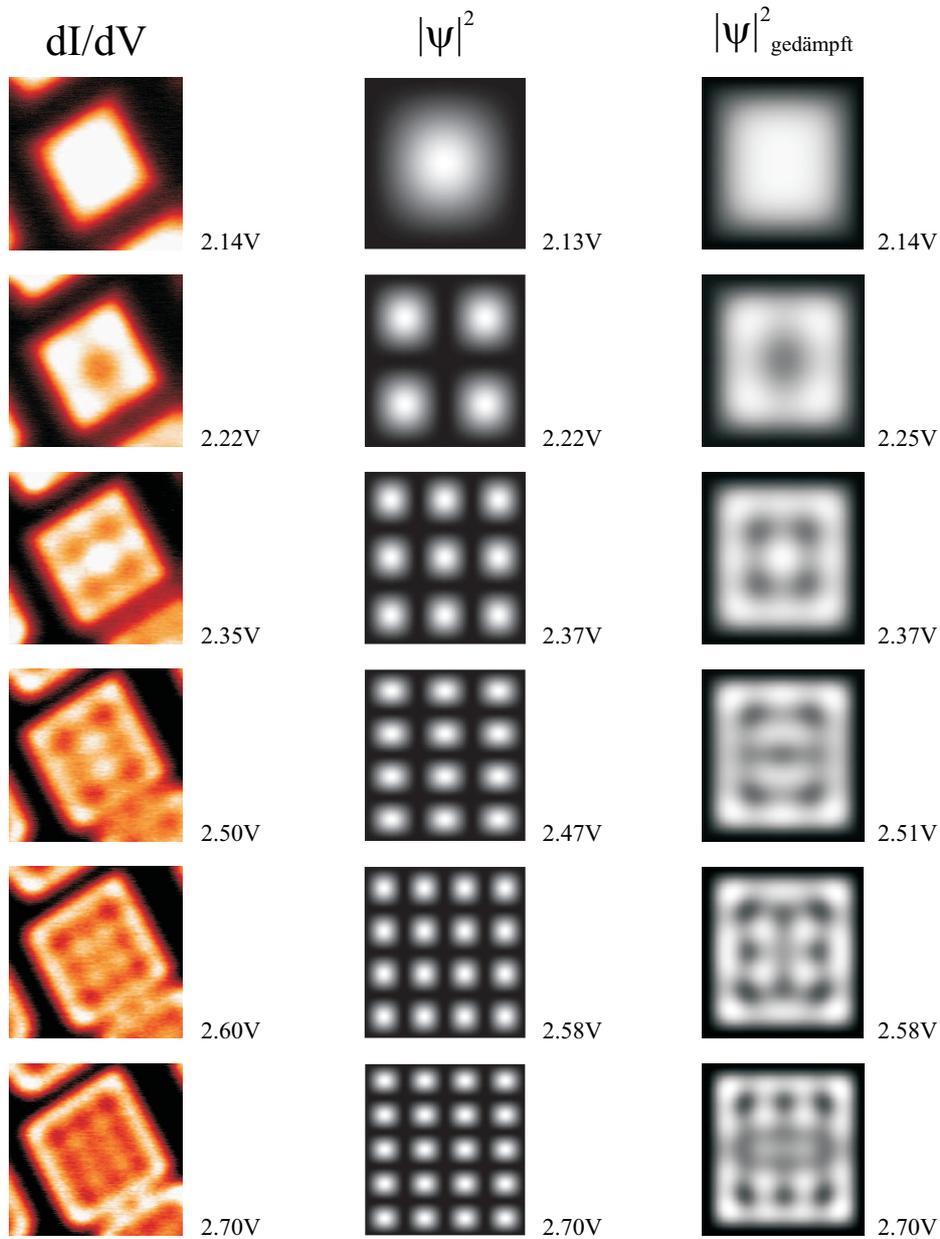


Abbildung 5.9: Rechteckiger Potentialtopf bei verschiedenen Energien. Im Vergleich sind gezeigt (von links nach rechts): gemessene dI/dV -Karten, berechnetes $|\psi|^2$ für den unendlichen Potentialtopf der stationären Schrödingergleichung, berechnetes $|\Psi|^2$ der zeitabhängigen Schrödingergleichung.

unterschiedlichem Strom aufgenommen. Der Strom wird mit der angelegten Spannung immer größer, und wurde so gewählt, dass in der Inselmitte der Abstand der Spitze zur Insel immer gleich ist (ausgewertet aus einem $I(V)$ -Spektrum).

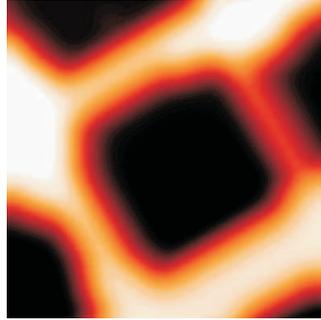


Abbildung 5.10: Topographie-Bild $9 \times 9 \text{ nm}^2$ bei $U = +1.0 \text{ V}$, $I = 1 \text{ nA}$. Die rechteckige Insel hat eine Größe von $4,5 \times 4,5 \text{ nm}^2$

Für konstanten Strom ist der Abstand der Spitze zur Insel nicht überall auf der Insel gleich, da sich die LDOS stark ändert. Somit muss der Abstand der Spitze immer nachgeregelt werden. Das Topographie-Bild ist ebenfalls ein Maß für die Zustandsdichte, aber nicht nur bei der Energie eU_{gap} , sondern integriert über den gesamten Energiebereich von 0 eV bis eU_{gap} . Für kleine Energien ähnelt auch das z -Bild der Zustandsdichte (für konstanten Strom gilt dann: $\rho_S \propto \exp(z)$), das Integral kann vernachlässigt werden [92]. Bei großen Energien, wie in diesem Fall, gilt dies jedoch nicht mehr. Auch die LDOS der Volumenzustände in diesem Energiebereich tragen zum Untergrund des Spektrums bei. Dies wird offensichtlich, wenn man die Topographie-Bilder bei den niedrigsten aufgenommenen Energien ansieht. Das dI/dV -Signal zeigt ein Maximum in der Inselmitte. Das hieße, die Spitze müsste zur Konstanthaltung des Tunnelstroms den Abstand zur Insel vergrößern. Die Messung zeigt, dass das Gegenteil der Fall ist: Die Insel erscheint tiefer als die Umgebung.

In der dritten Spalte von Abbildung 5.12 ist diesmal die Überlagerung verschiedener Zustände für die zeitunabhängige Wellenfunktion im unendlichen Potentialkasten gezeigt. Tabelle 5.1 listet die Energien mit den entsprechenden Quantenzahlen auf.

Bisher wurde der Potentialverlauf innerhalb der Insel als konstant angenommen, und außerhalb als unendlich. Allerdings ändert sich das Potential am Rand der Insel sicherlich nicht abrupt auf den Wert der freien Kupferoberfläche, sondern eher in einem kontinuierlichen Verlauf, z.B. mit $V \propto x^2$. Auch dieser Ansatz könnte schon eine Erklärung für den helleren Rand liefern. Beim Modell des harmonischen Oszillators, der diesen Potentialverlauf zeigt, ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen am Rand größer ist als in der Mitte, ähnlich wie es die Messungen auf den Inseln zeigen.

Abbildung 5.13 unten zeigt zwei berechnete LDOS-Karten für unterschiedliche Potentialverläufe. Links ist das bisher angenommene Modell mit der abrupten Änderung des Potentials am Rand der Insel auf $V_r \rightarrow \infty$ zu sehen, rechts die

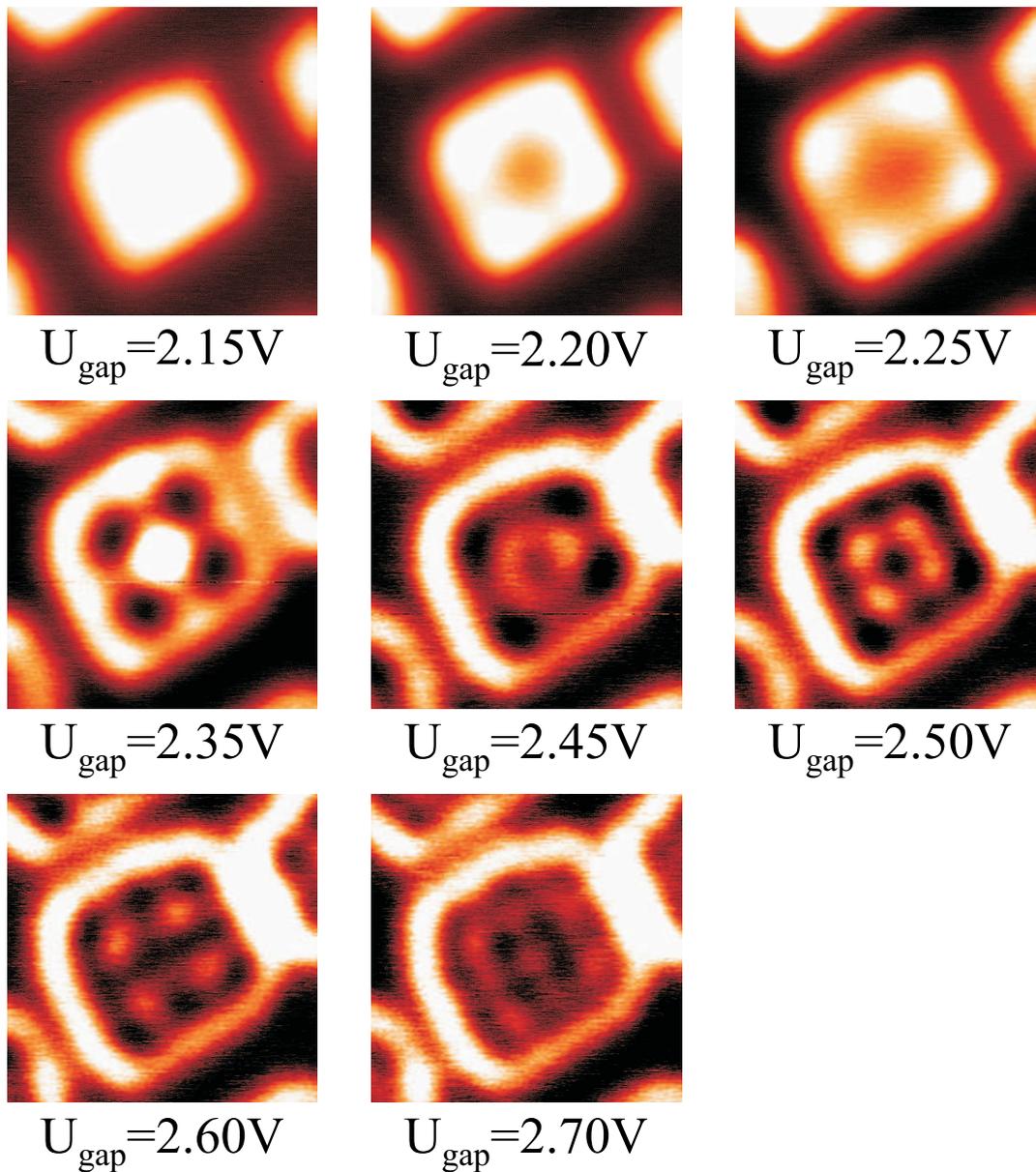


Abbildung 5.11: dI/dV -Karten auf der in Abbildung 5.10 gezeigten rechteckigen Insel. Auf der Insel ist ein Wellenmuster zu beobachten, das sich in Abhängigkeit von der Energie stark verändert.

kontinuierliche Änderung mit $V_r \propto x^4 + y^4$. Es zeigt sich, dass, wie erwartet, der Rand - und insbesondere die vier Ecken - für den kontinuierlichen Potentialverlauf deutlich heller wird. Die effektive Fläche der Insel wird allerdings auch kleiner. Das gleiche $|\psi|^2$ -Bild erhält man bei fester Inselgröße in diesem Fall für leicht erhöhte Energien ($E = 2,47\text{eV}$). Für diesen Ansatz gibt es folglich sehr viele

$(E_{n_1, m_1} + E_{n_2, m_2})/2[eV]$	n_1, m_1	n_2, m_2
2,15	1, 1	
2,22	1, 2	
2,30	2, 2	
2,39	1, 3	2, 3
2,47	2, 3	1, 4
2,52	1, 4	
2,56	1, 4	2, 4
2,73	3, 4	1, 5

Tabelle 5.1: Energieeigenwerte und Quantenzahlen der in Abbildung 5.12, dritte Spalte, gezeigten Eigenzustände. Einige der Bilder setzen sich aus der Summe zweier Eigenzustände zusammen, die energetisch zwar nicht entartet sind, aber nahe zusammen liegen ($\Delta E \leq 100 \text{ meV}$). Die Tunnelspitze misst immer die Beiträge mehrerer Quantenzustände.

freie Parameter, die eine verbesserte Anpassung an die Messung erlauben. Eine weitere wichtige Verbesserung für das Modell ist das nicht unendliche Potential. Allerdings ist die Eindringwahrscheinlichkeit der Elektronen in die freie Kupferoberfläche vernachlässigbar klein, da kein Zustand auf dem freien Kupfer bei diesen Energien und mit diesem \mathbf{k} -Vektor existiert, weder senkrecht zur Oberfläche, noch senkrecht zu den Inseln. In allen drei Richtungen ([100], [010] und [001]) existiert eine lokale Bandlücke (siehe Abbildung 5.7). Durch die $c(2 \times 2)$ -Überstruktur sind allerdings mit einer geringen Wahrscheinlichkeit Umklappprozesse möglich, wodurch Zustände im Kupfer in diesen Richtungen erreichbar werden.

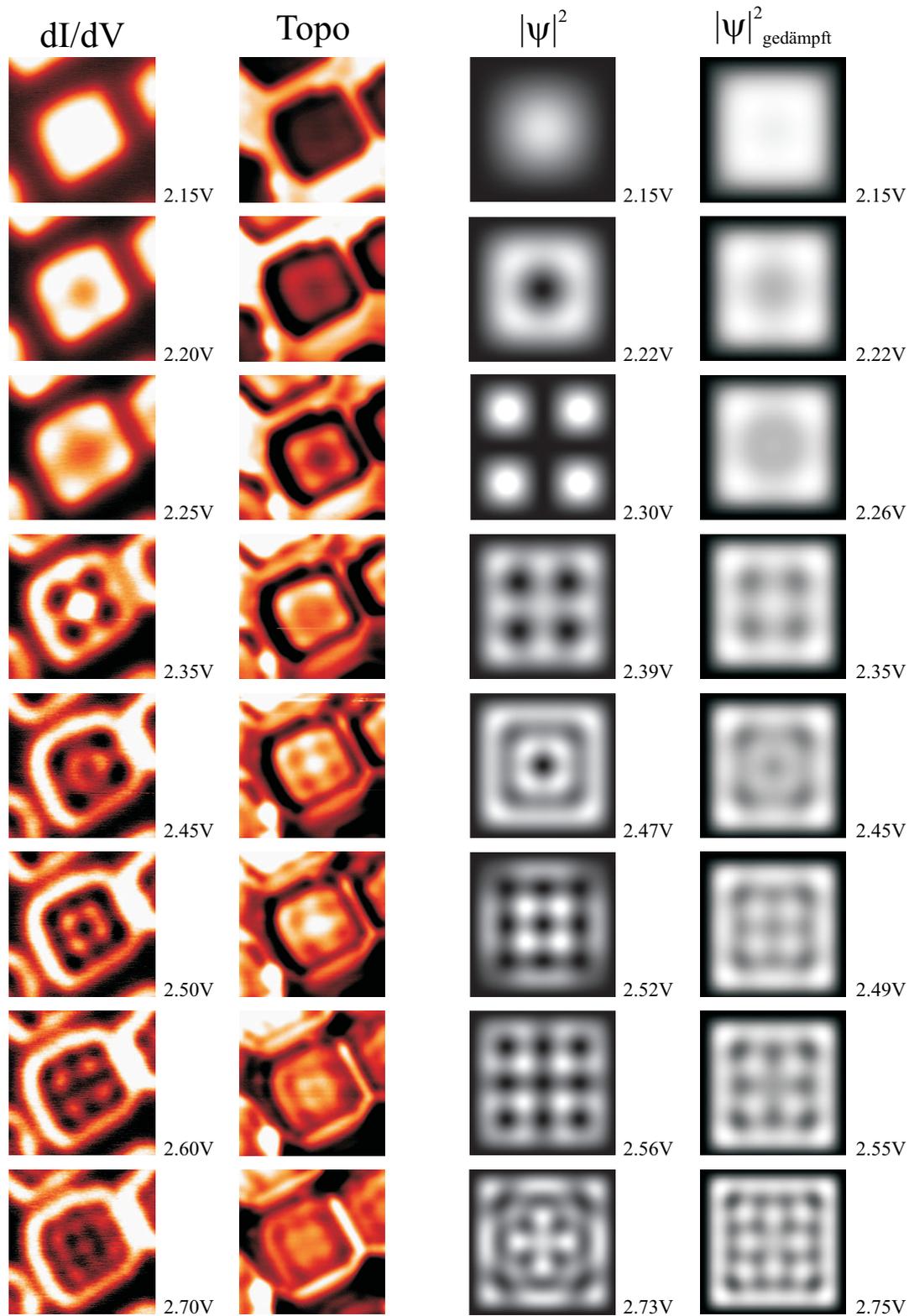


Abbildung 5.12: Quadratischer Potentialtopf bei verschiedenen Energien. Im Vergleich sind gezeigt (von links nach rechts): gemessene dI/dV -Karten und gemessene Topographie-Karten bei den gleichen Spannungen, berechnete $|\psi|^2$ für den unendlichen Potentialtopf der stationären Schrödingergleichung, berechnete $|\psi|^2$ der zeitabhängigen Schrödingergleichung.

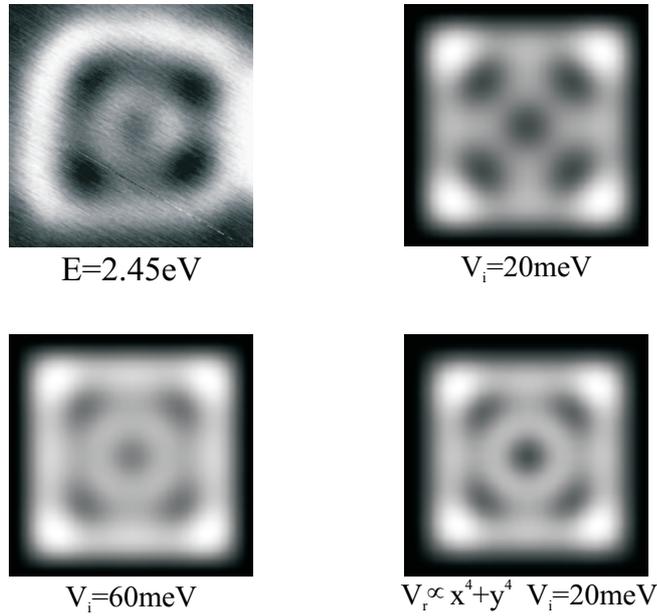


Abbildung 5.13: Quadratische Insel im Vergleich mit verschiedenen Dämpfungen V_i und Potentialverläufen V_r bei der Energie $E = 2,45 \text{ eV}$. Oben links: Messung in schwarz/weiß-Darstellung, oben rechts: Rechnung mit $V_r = 0$ innerhalb der Insel, $V_i = 20 \text{ meV}$. Unten links: $V_r = 0$, $V_i = 60 \text{ meV}$, unten rechts: $V_r \propto x^4 + y^4$, $V_i = 20 \text{ meV}$. Der Rand wird durch die Dämpfung und die kontinuierliche Änderung des Potentials V_r heller. Die beste Wiedergabe der Messergebnisse erhält man mit stärkerer Dämpfung von etwa $V_i = 60 \text{ meV}$.

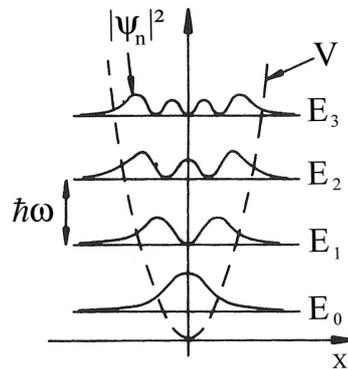


Abbildung 5.14: Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators zeigen am Rand eine höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeit als in der Mitte des Potentialverlaufs (aus [93]).

5.2.3 Normierung der dI/dV -Spektren

In Kapitel 2.2 wurde in Gleichung (2.34) gezeigt, dass das dI/dV -Signal nicht nur proportional zur lokalen Zustandsdichte ist, sondern auch von der energieabhängigen Tunnelwahrscheinlichkeit abhängt. Topographie und elektronische Struktur sind also in dI/dV vermischt. Gerade in Stufennähe ändert sich die Höhe der Spitze $z(V)$ stark, so dass die Tunnelwahrscheinlichkeit hier berücksichtigt werden muss. Es gibt daher empirische Ansätze, die differentielle Leitfähigkeit zu normieren ($(dI/dV)/(I/V) = d \ln I/d \ln V$), d.h. numerisch abzuleiten, damit sie der lokalen Zustandsdichte besser entspricht [94]. Damit soll das exponentielle Verhalten der Tunnelwahrscheinlichkeit für Spannungen bis zu einigen Volt korrigiert werden. Diese Normierung auf $d \ln I/d \ln V$ ist in Abbildung 5.15 gezeigt. Wichtigstes Ergebnis ist, dass sich die Energieposition der Peaks nicht verschiebt.

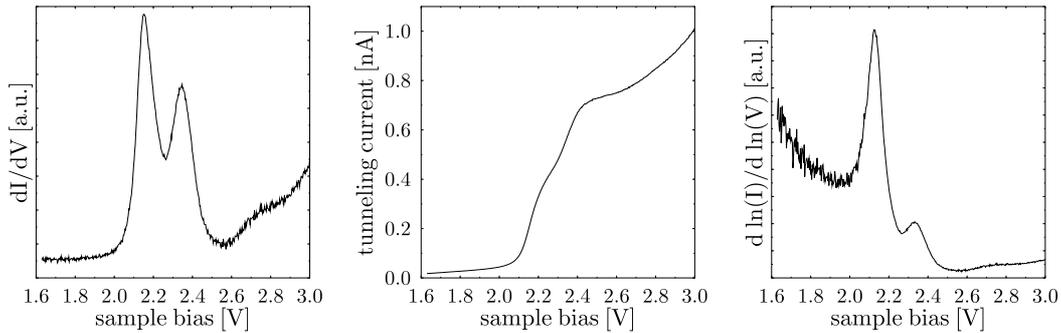


Abbildung 5.15: Von links nach rechts: dI/dV -, $I(V)$ -Kurve und normiertes Signal $d \ln I/d \ln V$ auf einer Stickstoff-Insel.

In Stufennähe zeigt das normierte Signal jedoch ebenfalls Abweichungen vom Bild der stehenden Welle und ist somit ebenso kein gutes Maß für die Zustandsdichte [95]. Das liegt an der in Stufennähe nicht zu vernachlässigenden Oszillation eines Untergrundes, der sich aus der lokalen Zustandsdichte der Volumenzustände zusammensetzt. Im allgemeinen entspricht die beobachtete Wellenlänge folglich nicht der Wellenlänge der Zustandsdichte eines Adsorbatzustands oder Oberflächenzustands allein. SCHNEIDER et al. [92] haben gezeigt, dass eine Rekonstruktion der Zustandsdichte aus den gleichzeitigen Aufnahmen der Topographie und der differentielle Leitfähigkeit möglich ist. Meine bisherigen Ergebnisse lieferten trotz „Stufen“ am Inselrand eine sehr gute Übereinstimmung der dI/dV -Karten mit der berechneten LDOS. Da außerdem die Energiepositionen der Peaks bei der Normierung reproduziert werden, soll weiterhin auf die Normierung verzichtet werden, und die dI/dV -Kurven zur Interpretation der Daten und Auswertung genutzt werden.

5.2.4 Ortsabhängigkeit der Spektren

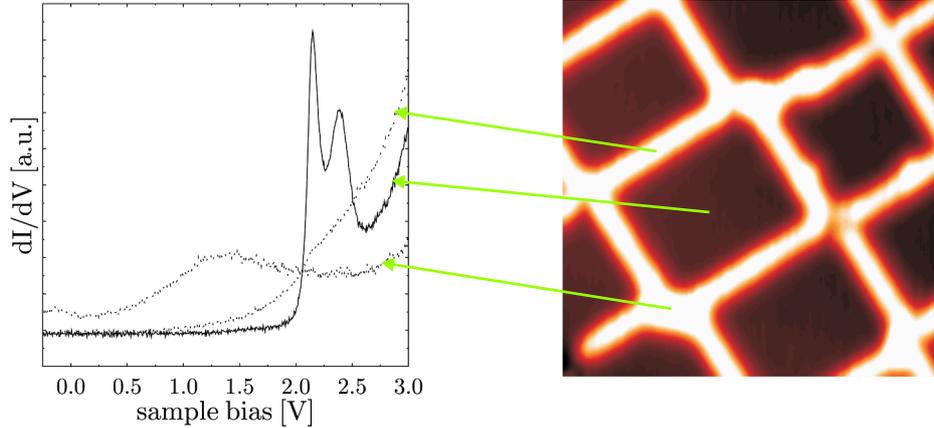


Abbildung 5.16: dI/dV -Kurven, aufgenommen in der Mitte einer Stickstoff-Insel (durchgezogene Linie) und zwischen den Inseln (gestrichelte Linien). Zur Verdeutlichung, an welchen Stellen die Spektren aufgenommen wurden, ist rechts ein Topographie-Bild ($15 \times 15 \text{ nm}^2$, $U = +1,0 \text{ V}$, $I = 1 \text{ nA}$) gezeigt. Mitten auf der Stickstoff-Insel sind deutlich quantisierte Zustände zu erkennen, zwischen den langen Kanten zweier Inseln ist keine Struktur zu beobachten, zwischen den Ecken von vier Inseln zeigt das Spektrum ein breites Maximum bei etwa $1,3 \text{ eV}$.

Der Vergleich von Spektren, die auf den Stickstoff-Inseln oder neben ihnen aufgenommen wurden (Bild 5.16), bestätigt das Ergebnis der dI/dV -Karten, dass der Zustand bei $2,1 \text{ eV}$ ausschließlich auf den Inseln lokalisiert ist. Zwischen den Längsseiten der Inseln zeigen die Spektren keine herausragende Struktur. Nur die Spektren, die zwischen den vier Ecken von vier Stickstoff-Inseln aufgenommen wurden, zeigen ein sehr breites Maximum bei etwa $1,3 \text{ eV}$. Tatsächlich lässt sich diese Struktur in den Spektren zwischen den Inseln reproduzierbar messen. Hierbei könnte es sich um die in Abbildung 5.7 gezeigte Oberflächenresonanz handeln, die durch ihr eingesperrt Sein zwischen vier Inseln zu höheren Energien verschoben ist. Der „Potentialtopf“ ist allerdings sehr unregelmäßig und häufig mit Defekten dekoriert, was die große Linienbreite erklären könnte. Eine Auflösung einzelner Eigenzustände war nicht möglich.

Die bisher gezeigten Spektren auf den Stickstoff-Inseln sind alle in der Mitte der Inseln aufgenommen worden. Hier erhält man hauptsächlich Beiträge von Eigenzuständen mit zwei ungeradzahligem Quantenzahlen, z.B. $n = 1$, $m = 1$ oder $n = 1$, $m = 3$ usw., da gerade Zustände in der Mitte der Insel Knoten der Wel-

lenfunktion besitzen [76]. Die Spektren sind stark vom Ort der Messung auf der Insel abhängig. Bei sukzessiver Variation des Ortes tauchen neue Peaks auf, andere verschwinden. In Abbildung 5.17 ist eine Serie von Spektren gezeigt, die von der Mitte der quadratischen Insel diagonal zu einer Ecke gemessen wurden. Im Vergleich mit den dI/dV -Karten lassen sich einige der Maxima in den Spektren bestimmten Strukturen eindeutig zuordnen. Die Bilder bei Energien von 2,15 eV und 2,35 eV zeigen Wellenberge in der Mitte der Insel. Dadurch entstehen die Peaks in den dort aufgenommenen Spektren. Je näher man am Rand der Insel misst, desto mehr verschwinden die Maxima der Inselmitte. Stattdessen entstehen für 2,20 eV und 2,50 eV andere Peaks.

Die auf den Stickstoff-Inseln gemessenen Spektren sollen im folgenden mit dem von der Theorie erwarteten Verlauf verglichen werden. In Abbildung 5.18 sind links oben noch einmal drei ausgewählte Spektren aus der Zusammenstellung in Bild 5.17 gezeigt. Das oberste Spektrum wurde in der Mitte der Insel gemessen, die beiden anderen näher am Rand. Zum Vergleich sind die berechneten Spektren für das Quantentrog-Modell dargestellt. Die Energieeigenwerte des idealen unendlichen Potentialtopfs (Abb. 5.18 oben rechts) sind unendlich schmal, sie entsprechen δ -Distributionen. Die Höhe der Peaks gibt den Grad der Entartung wieder: Der erste Peak bei $E = 2,15$ eV für den Zustand mit $n, m = 1$ ist nur halb so hoch wie der zweite bei 2,35 eV für $n = 1$ und $m = 3$ aufgrund der Entartung mit dem Zustand $n = 3$ und $m = 1$ bei einem quadratischen Potentialtopf. Das gleiche gilt natürlich auch für das zeitabhängige Modell mit Dämpfungspotential V_i . Eine Dämpfung mit $V_i = 20$ meV zeigt die Linien in den Spektren an den gleichen Energiepositionen - die Dämpfung verursacht offenbar keine Verschiebung der Linien zu niedrigeren Energieeigenwerten. Allerdings sind die Linien jetzt verbreitert mit einer Halbwertsbreite von 2×20 meV. Eine stärkere Dämpfung mit $V_i = 60$ meV, also einer Linienbreite von 120 meV, entspricht am ehesten dem quantitativen Verlauf der Linien in den gemessenen Spektren. Dabei ist zu beachten, dass in den Messungen das Übergangsmatrixelement für den Tunnelprozess die entscheidende Rolle für die gemessenen Peakhöhen spielt. Die Wahrscheinlichkeit, mit der ein bestimmter Übergang stattfindet, ist in den Rechnungen unberücksichtigt, da er unbekannt ist. Daher lassen sich quantitativ nur Linienbreiten und Peakpositionen auswerten, ein Vergleich der Peakintensitäten ist nicht möglich.

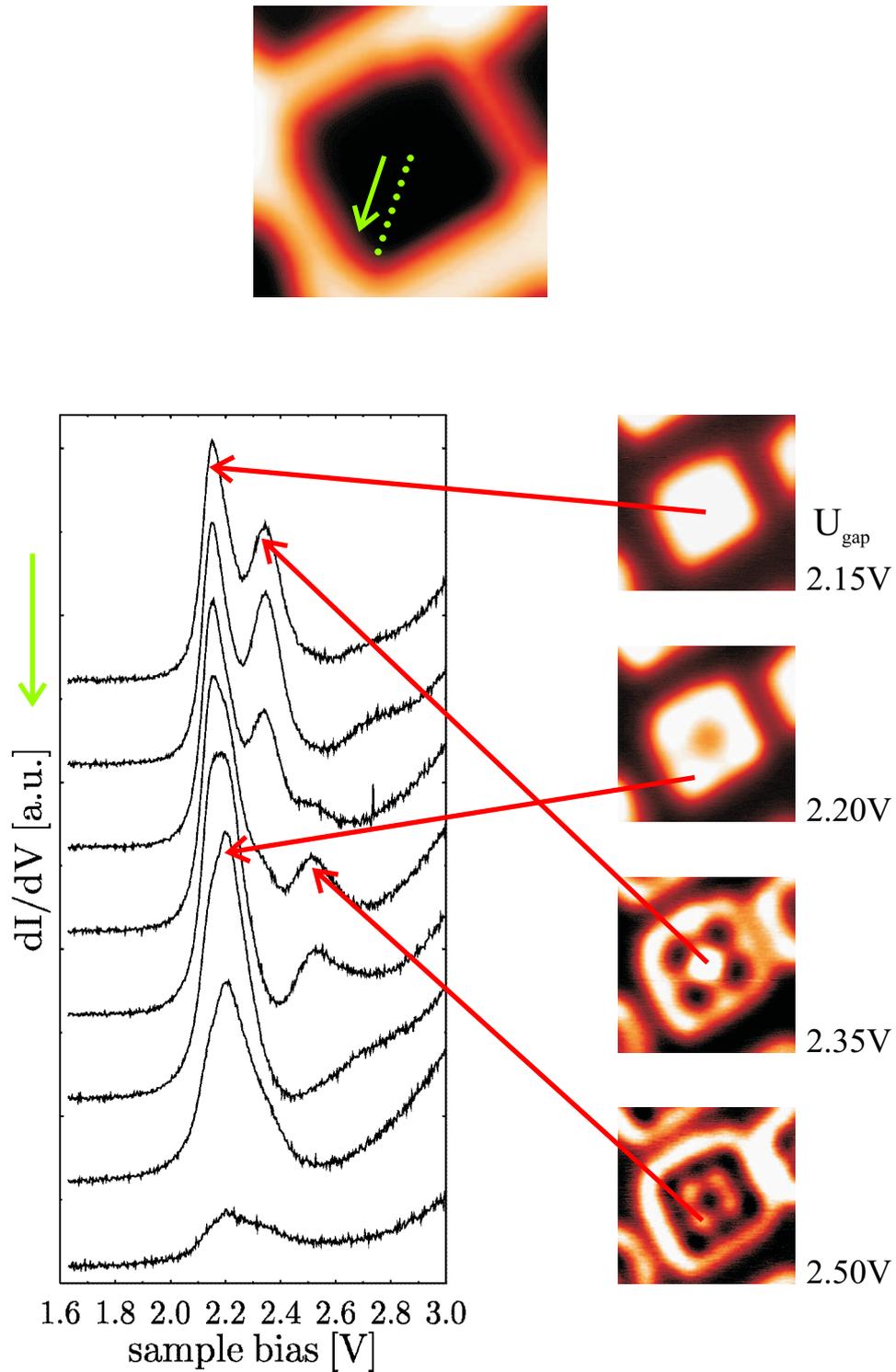


Abbildung 5.17: dI/dV -Spektren in Abhängigkeit vom Ort auf der oben gezeigten Insel. Gemessen wurden 8 Spektren diagonal über die Insel von der Mitte (oberstes Spektrum) bis zum Inselrand, wie auf dem Topographie-Bild mit grünen Punkten markiert. Die verschiedenen Maxima in den Spektren lassen sich eindeutig den Mustern in den dI/dV -Karten zuordnen.

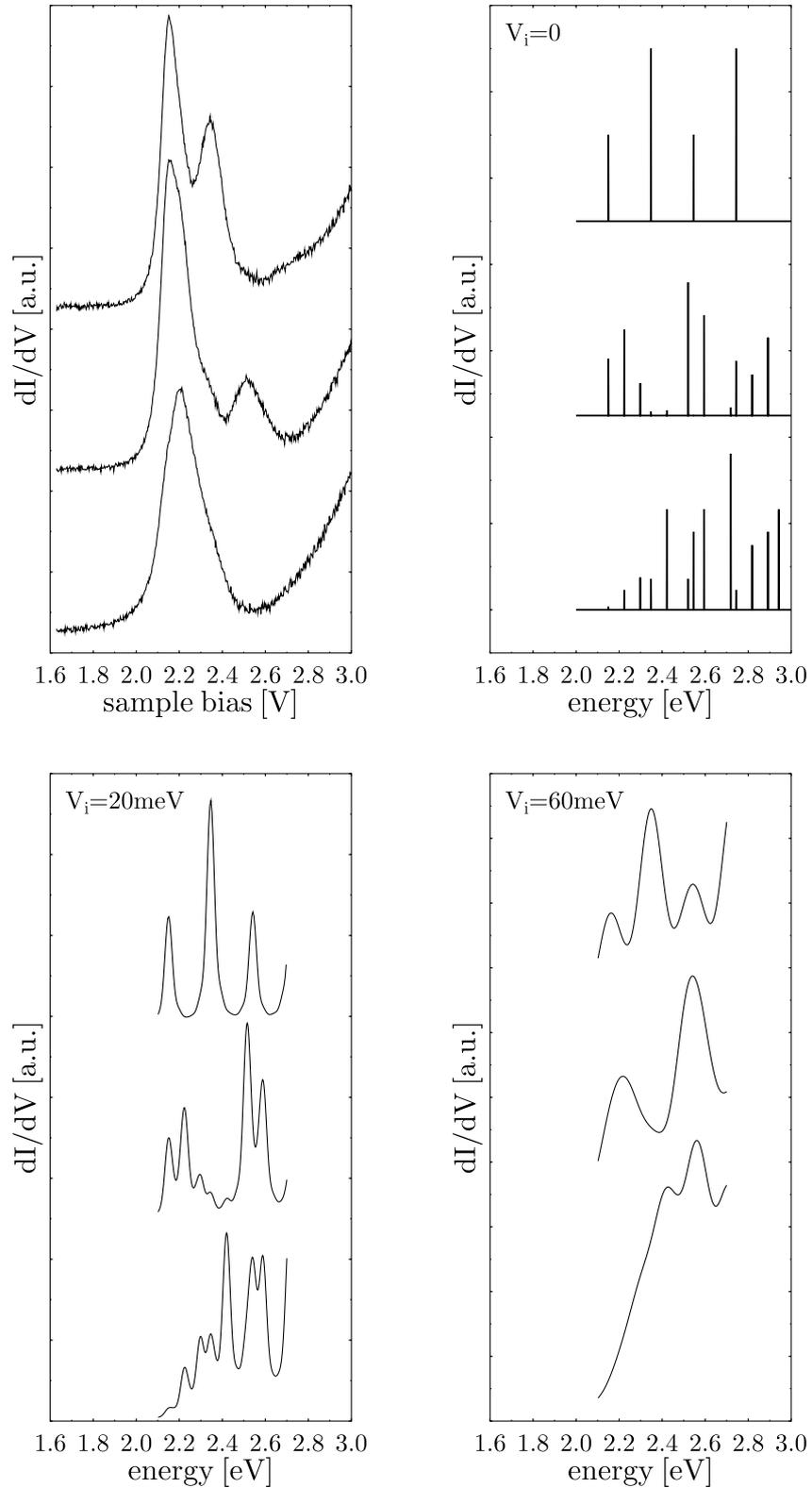


Abbildung 5.18: dI/dV -Spektren für drei verschiedene Orte auf der quadratischen Insel: Oben links die Messungen, oben rechts für Rechnungen für den unendlichen Potentialtopf ohne Dämpfung, unten rechts und links mit unterschiedlichen Dämpfungen (unten links $V_i = 20\text{ meV}$, unten rechts $V_i = 60\text{ meV}$).

5.2.5 Einfluss der Inselgröße auf die Quantentrogzustände

Abbildung 5.19 zeigt dI/dV -Spektren, die in der Mitte der Stickstoff-Inseln bei verschiedenen großen Inseln aufgenommen wurden. Hierbei handelt es sich nicht nur um quadratische Inseln, sondern auch rechteckige verschiedener Größen. Die rechteckigen Inseln weichen nur wenig von der quadratischen Form ab. Die größte Abweichung liegt für eine der gezeigten Inseln bei einem Seitenverhältnis von 1,2. Aufgrund der unterschiedlichen Präparation und der nicht perfekt periodischen Oberfläche variiert die Inselgröße recht stark, selbst auf Oberflächen mit gleicher Bedeckung. Gezeigt sind Spektren auf Inseln von $2,3 \times 2,7 \text{ nm}^2$ bis zu $5,4 \times 5,8 \text{ nm}^2$ Größe. Auffallendstes Merkmal ist, dass sich die Energieposition des ersten Peaks, des Eigenzustands mit $n, m = 1$, nicht systematisch in Abhängigkeit von der Inselgröße verschiebt. Im folgenden sollen drei verschiedene Modelle zur Interpretation der Messergebnisse diskutiert werden.

unendlich hoher Potentialtopf

Für einen Quantentrog mit unendlich hohen Potentialwänden sollte sich die Energie-Position des ersten Eigenzustands als Funktion der Inselgröße verschieben. Die erwartete Verschiebung beträgt bei einer effektiven Masse von $0,75 m_0$ 90 meV, und sollte damit im Rahmen der Messgenauigkeit ermittelt werden können (siehe Abbildung 5.20, durchgezogene Linie). Auf die Darstellung des Graphen als dreidimensionalen Plot, um die unterschiedlichen Kantenlängen bei rechteckigen Inseln zu berücksichtigen, wurde hier verzichtet. Der Fehler, der bei der Näherung $1/X^2 + 1/Y^2 \approx 2/(XY)$ gemacht wird, ist für die gemessenen, fast quadratischen, Inseln kleiner als 1%, und somit kleiner als der Fehler der Bestimmung der Inselgröße selbst. Für Eigenzustände mit größeren Quantenzahlen (bei größeren Energien) ist in Abb. 5.19 eine Verschiebung der Energieposition mit kleiner werdender Insel zu höheren Energien in den Spektren zu erkennen. Der Peak bei etwa 2,35 eV (Inseln mit 32 bis 20 nm^2) verschiebt mit der Inselgröße zu 2,5 eV (6 nm^2 große Insel). Zustände mit höheren Quantenzahlen sind wesentlich empfindlicher gegenüber der Inselgröße, sie verschieben sich deutlicher mit der Größe der Insel. Der nicht vorhandene oder viel zu geringe Energieshift des ersten Eigenzustands kann nur bedeuten, dass die Potentialwände der Inseln nicht unendlich hoch sind, wie bisher angenommen.

endlich hoher Potentialtopf

Die gestrichelte Kurve in Abbildung 5.20 zeigt den an die Messpunkte angepassten Verlauf für den Potentialkasten mit endlich hohen Potentialwänden. Dabei ist das Potential V_0 gegenüber dem Fußpunkt des eingesperrten Oberflächenzustands auf einen sehr niedrigen Wert von 100 meV gesetzt (siehe Kapitel 5.1.1), wodurch der Energieshift zwischen kleinster und größter Insel nur noch 30 meV beträgt. Diese Kurve passt wesentlich besser zu den Messergebnissen. Allerdings

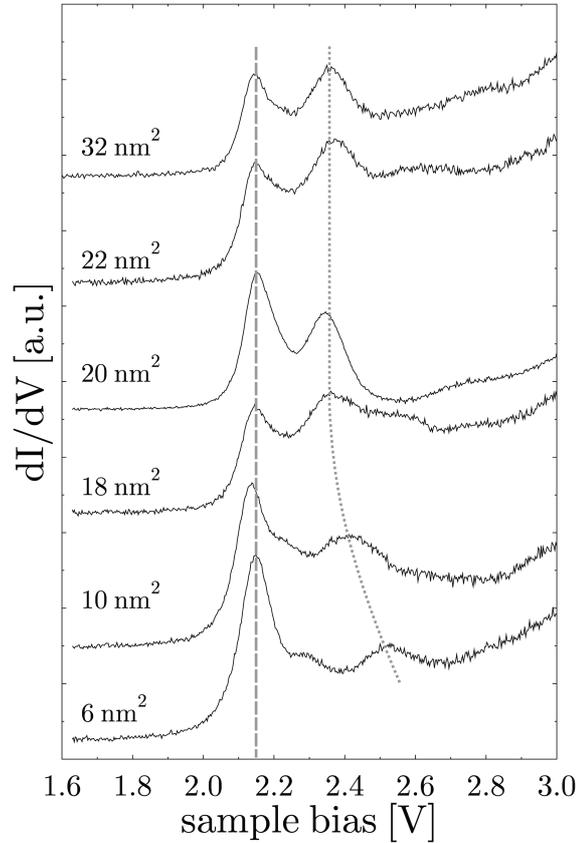


Abbildung 5.19: dI/dV -Spektren in Abhängigkeit von der Inselgröße gemessen in der Mitte der jeweiligen Insel. Die gestrichelte Linie zeigt, dass der Eigenzustand $E_{1,1}$ mit der niedrigsten Energie sich nicht mit der Inselgröße verschiebt. Ein Peak zeigt jedoch eine Verschiebung zu höheren Energie auf den beiden kleinsten Inseln (gepunktete Linie).

existiert für Inseln, die kleiner als 6 nm² sind, kein in den Inseln eingesperrter Zustand mehr.

Berechnungsgrundlage für den endlichen Potentialtopf sind die in Kapitel 5.1.1 vorgestellten Gleichungen: die Quantisierungsbedingung (5.4) und die Phasenverschiebung ϕ (5.5). Zur Vereinfachung wurde angenommen, dass es sich um quadratische Inseln mit der Seitenlänge L und der Fläche L^2 handelt. Dann erhält man nach Umstellen von (5.4) für den Zustand mit $E_{1,1}$ ($n = 1, m = 1$)

$$L = \frac{\hbar}{\sqrt{m^* E_{1,1}}} (\pi - \phi) \quad (5.26)$$

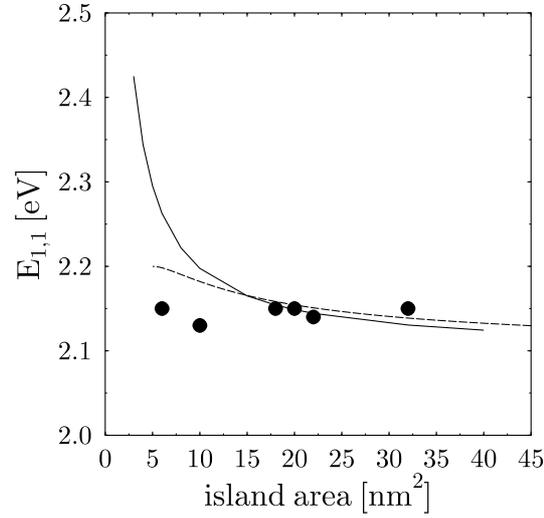


Abbildung 5.20: Energieposition des Peaks für den Eigenzustand $E_{1,1}$ ($n=1, m=1$), ausgewertet aus den dI/dV -Spektren (Abbildung 5.19). Zum Vergleich ist die theoretisch zu erwartende Energieposition für den Potentialkasten mit unendlich hohen Potentialwänden als durchgezogene Linie gezeigt. Die Abweichung ist für die kleinste Insel größer als 50 meV. Die gestrichelte Linie zeigt den Verlauf für den endlich hohen Potentialkasten mit einer Potentialbarriere von $V_0 = 100$ meV (Abb.5.1).

und durch Einsetzen von Gleichung (5.5)

$$L^2 = \frac{\hbar^2}{m^* E_{1,1}} \left(\pi - 2 \arctan \sqrt{\frac{V_0 - E_{1,1}}{E_{1,1}}} \right)^2. \quad (5.27)$$

In Abbildung 5.20 ist dieser Zusammenhang mit $V_0 = 100$ meV als gestrichelte Kurve dargestellt (Umkehrfunktion). Mit 100 meV sind die Potentialwände offensichtlich niedrig genug, dass Elektronen durch diese Barriere zwischen zwei benachbarten Inseln tunneln können. Demnach sollte ein Elektron die Oberflächenstruktur der periodischen Aneinanderreihung von Stickstoff-Inseln als langreichweitiges, zweidimensionales, periodisches Potential wahrnehmen, wie es mit dem Kronig-Penney-Modell für den eindimensionalen Fall beschrieben wird.

periodische Potentialtöpfe in zwei Dimensionen

Um den Effekt durch die periodische Struktur zu bestimmen, wurde die Berechnung der Spektren nach dem zeitabhängigen Modell so abgeändert, dass die

Wellenfunktion am Rand des Potentialtopfs nicht fest auf den Wert Null gesetzt wird. Zusätzliche Lösungen sind erlaubt unter der Hinzunahme periodischer Randbedingungen: der Wert der Wellenfunktion und die Ableitung am rechten Rand entspricht gleich denen am linken Rand, bzw. die oberen sind identisch mit den entsprechenden unteren Werten (Stetigkeitsbedingung am Rand). Damit erhält man Lösungen für die Wellenfunktion für ein periodisches Potential in zwei Dimensionen, entsprechend dem Kronig-Penney-Modell in einer Dimension. Allerdings werden beim Kronig-Penney-Modell die Barrieren als δ -Potentiale der Größe $U_0 a \delta(x)$ beschrieben [82]. In Abbildung 5.21 ist das periodische Potential für verschiedene Inselgrößen X und Barrierengrößen $U_0 \cdot a$ für die x-Richtung gezeigt. In y-Richtung existiert die gleiche Periodizität. Zur Berechnung der Peakposition des ersten Quantentrogzustands $E_{1,1}$ in Abhängigkeit von der Inselgröße wurde der Abstand b der Inseln auf 58 \AA konstant gehalten, entsprechend dem Ergebnis für den mittleren Inselabstand aus den LEED-Messungen (siehe Kapitel 4.2). Die Inselgröße wurde variiert, indem der Bereich X , wo das Potential $U_0 = 0$ gesetzt ist, verkleinert, und die Barrierenbreite a mit konstantem Potential U_0 vergrößert wird. Dies entspricht dem Verhalten der perfekt präparierten Cu(100)c(2x2)N-Oberfläche. Durch die Periodizität mit dem Abstand b muss die Wellenfunktion das Bloch-Theorem $\psi(x + b, y + b) = \psi(x, y) \exp(i k_x b + i k_y b)$ erfüllen. Am Zonenrand der ersten Brillouinzone mit $k_x, k_y = \pi/b$ werden die Energiebänder zurückgefaltet. Aufgrund des periodischen Potentials öffnet sich eine kleine Bandlücke [11].

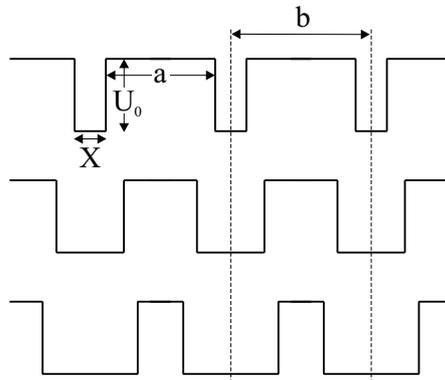


Abbildung 5.21: Periodische Änderung des Potentials mit festem Abstand b in x-Richtung. Durch Vergrößern der Potentialtöpfe X wird die Barrierenbreite a kleiner. Die Barrierenhöhe U_0 bleibt konstant.

Die Wellenfunktion wird durch kleine Potentialbarrieren in benachbarte Inseln mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit transmittiert und an der Barriere teilweise reflektiert. Die Barrierengröße $U_0 \cdot a$ beeinflusst direkt die Transmissionswahrscheinlichkeit. Je kleiner die Insel, desto größer die Barrierenbreite a und de-

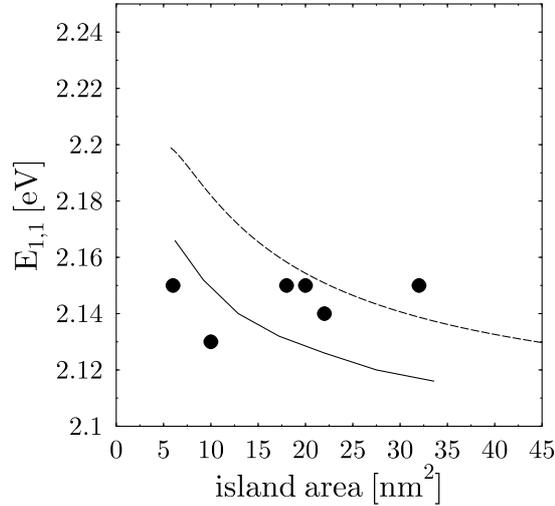


Abbildung 5.22: Messwerte der Energieposition des $E_{1,1}$ -Peaks in Abhängigkeit von der Inselgröße im Vergleich zum Modell des endlichen Potentialtopfs (gestrichelte Linie) mit einer Barrierenhöhe von $V_0 = 100$ meV und zum periodischen Potential, dargestellt in Abb. 5.21, mit $U_0 = 100$ meV und variabler Barrierenbreite a . Der Energieshift der Eigenwerte zeigt für Potentialtopf und periodisches Potential das gleiche Verhalten: Die Energieeigenwerte sind für das periodische Potential zu tieferen Energien verschoben. Das Verhalten der Messwerte wird nicht wiedergegeben.

sto geringer die Transmissionswahrscheinlichkeit. Die Energieeigenwerte für das periodische Potential sollten zu niedrigeren Energien verschoben sein als beim endlichen Potentialtopf. Es gibt zwei mögliche Lösungen für die Wellenfunktion, bei der etwa die halbe Wellenlänge in den Potentialtopf passt: Symmetrische Lösungen (+), entsprechend den antibindenden Zuständen bei Molekülen, die zu höheren Energien verschieben, und asymmetrische Lösungen (–), entsprechend den bindenden Zuständen, die zu tieferen Energien verschieben.

Abbildung 5.22 zeigt das Ergebnis der Rechnung im Vergleich zu den gemessenen Daten und der Rechnung des unendlichen Potentialtopfs. Wie erwartet liegen die Energieeigenwerte für das tiefste Energieniveau $E_{1,1}^-$ für das periodische Potential bei etwas niedrigeren Energien als die für den endlichen Potentialtopf. Trotzdem zeigt sich die gleiche Energieabhängigkeit mit der Inselgröße. Auch das periodische Potential kann nicht das Ergebnis der Messungen erklären, dass keine systematische Verschiebung der Energieeigenwerte mit der Fläche der Insel beobachtet wird.

Die reale Oberfläche zeigt allerdings deutliche Abweichungen von diesem Modell:

Die Oberfläche ist nicht perfekt periodisch, und die Inselgröße variiert über einen größeren Bereich. Somit könnte man annehmen, dass Elektronen in einzelnen Inseln, deren Größe von der mittleren Periodizität abweicht, nicht nennenswert auf das Potential der einzelnen Insel reagieren, sondern nur die langreichweitige Periodizität spüren. Doch dies ist nicht zutreffend: Aus der schmalsten gemessenen Linienbreite (siehe Kapitel 5.2.6) von $\Delta E \approx \Gamma = 80 \text{ meV}$, ergibt sich eine sehr kurze mittlere freie Weglänge λ für die Elektronen:

$$\lambda = \frac{\hbar^2 k}{m^* \Gamma} \quad (5.28)$$

Mit $k = \sqrt{(\pi/X)^2 + (\pi/Y)^2}$ und der mittleren Inselgröße von $X = Y = 43 \text{ \AA}$ ergibt sich die mittlere freie Weglänge zu $\lambda = 13 \text{ \AA}$. Damit spüren die Elektronen quasi nichts von der langreichweitigen periodischen Struktur der Oberfläche.

Die Energieunabhängigkeit des ersten Eigenzustands auf den Stickstoff-Inseln kann offensichtlich mit keinem der drei Modelle erklärt werden. Selbst extrem niedrige Potentialbarrieren und eine langreichweitige Periodizität würden eine deutliche Verschiebung der Energieposition mit der Inselgröße verursachen, der in den Messungen nicht beobachtet wird.

5.2.6 Linienbreiten und Lebensdauern

Ein weiterer interessanter Aspekt ist die Analyse der Linienbreiten der Quantentrogzustände, um Aussagen über die Lebensdauer des Zustands treffen zu können. Um die Linienbreiten der energieabhängigen Quantentrogzustände auszuwerten, wurden an die Spektren ein konstanter Untergrund und mehrere Lorentzkurven angepasst. Dabei ließen sich vier Linien identifizieren und auswerten. Abbildung 5.23 zeigt ein Spektrum, das in der Mitte einer Stickstoff-Insel aufgenommen wurde. Obwohl nur zwei Peaks zu sehen sein sollten, ist ein Fit nur unter Hinzunahme einer dritten Linie bei $2,22 \text{ eV}$ möglich, die eigentlich nur zu Spektren näher am Rand der Insel beitragen sollte. Dass sie auch im Spektrum der Inselmitte auftritt, liegt an der endlichen Breite der Tunnelspitze, aus der Elektronen in die Insel hineintunneln. Der Tunnelprozess findet nicht nur an exakt einem Punkt in der Insel statt. Um das gemessene Spektrum wiederzugeben, müssen die Beiträge verschiedener Orte berücksichtigt werden. Abbildung 5.24 zeigt einen starken Anstieg der Linienbreite mit der Energie. Ein zunehmende Linienbreite ist zu erwarten, z.B. ein quadratischer Zusammenhang mit der Energie nach der Theorie der Fermi-Flüssigkeiten. In der Literatur findet man für stark lokalisierte Zustände wie Oberflächenzustände, oder Quantentrogzustände keine quadratische Funktion der Lebensdauer von der Energie [96–98]. Sie ist häufig näherungsweise linear. Für Zustände nahe der Fermikante sind dafür Intra-bandübergänge verantwortlich, für Zustände fern der Fermikante wird die Lebensdauerabhängigkeit durch gemischte Beiträge von Intra- und Interbandübergängen bestimmt. Mit einer Energie von $2 - 3 \text{ eV}$ sollte der größte Anteil durch Intra-bandübergänge mit

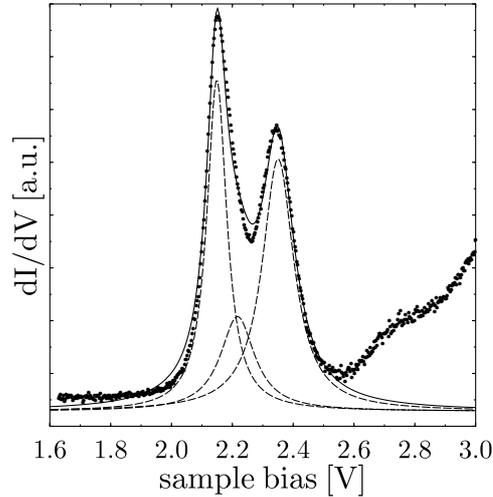


Abbildung 5.23: Zur Auswertung der Linienbreiten der Spektren wurde ein konstanter Untergrund und mehrere Lorentzkurven an die Messkurven angepasst. Das gezeigte Spektrum wurde in der Mitte einer $4,5 \times 4,5 \text{ nm}^2$ (Abb. 5.10) großen Insel aufgenommen.

geringer Beimischung von Interbandübergängen aufgrund der Elektron-Elektron-Wechselwirkung verursacht werden [99]. Zusätzlich ist es möglich, dass der Beitrag der Elektron-Phonon-Kopplung zur Linienbreite für die verschiedenen Zustände leicht unterschiedlich ist.

Ein Vergleich mit den eigenen Rechnungen zeigt (Kapitel 5.2.2, 5.2.4), dass eine mittlere Linienbreite von etwa 120 meV (Dämpfung $V_i = 60 \text{ meV}$) anzunehmen ist. Bei diesem einfachen Modell ist die Linienbreite unabhängig von der Energie. Allerdings zeigen die Theoriewerte auch ein Problem auf, das bisher nicht berücksichtigt wurde: Die gemessenen Linien setzen sich offensichtlich aus der Überlagerung mehrerer Energieeigenwerte zusammen. Eine genaue Analyse der Linienbreiten in den gemessenen Spektren ist damit nicht eindeutig möglich, da man mit der Spitze zusätzlich über einen größeren Bereich mittelt und der Tunnelprozess nicht exakt an einem Punkt stattfindet. Der Fehler, der bei der Ermittlung der Linienbreiten gemacht wurde, ist somit wesentlich größer als bisher angenommen. Einzig bei den Spektren, die in der Mitte der Inseln aufgenommen wurden, kann man den Zustand mit $n = 1$ und $m = 1$ gut auswerten (siehe Abb. 5.18). Das heißt, eine genaue Analyse der Linienbreite ist bei diesem System nur für den Eigenzustand mit $n, m = 1$, und auch hier nur an dessen linker Flanke möglich. Eine Auswertung der Breite dieses Peaks ergibt für die quadratische Insel

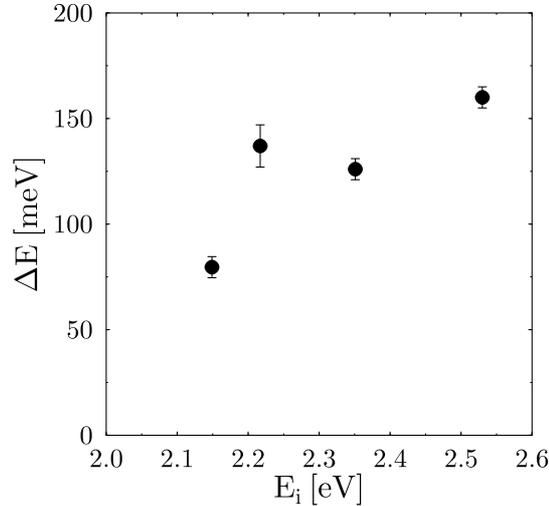


Abbildung 5.24: Linienbreite ΔE der Spektrallinien in Abhängigkeit von der Energieposition für eine Insel. Ohne den etwas ungenaueren Wert bei 2,22 eV, zeigen die Linienbreiten einen linearen Anstieg mit der Energie.

der Größe $4,5 \times 4,5 \text{ nm}^2$ eine Linienbreite von 80 meV. Dies ist die schmalste auf den Inseln je gemessene Linie. Alle anderen Spektren zeigen deutlich breitere Linien, was auf experimentelles Rauschen oder nicht perfekte Inseln zurückzuführen ist. Eventuell spielen auch Defekte in der Oberfläche eine entscheidende Rolle, die auf der sauberen Oberfläche in sehr hoher Zahl vorhanden, nach der Bedeckung mit Stickstoff aber in deutlich geringerer Zahl zu beobachten sind.

In Abbildung 5.25 sind die Linienbreiten des ersten Eigenzustands mit $n = 1$ und $m = 1$ dargestellt. Ausgewertet wurde die Anpassung einer Lorentzkurve mit konstantem Untergrund an die linke Flanke des Peaks. Die Breiten variieren in einem Bereich von 107 meV bis 79 meV. Der typische Fehler der Breiten liegt bei $\pm 5 \text{ meV}$. Offensichtlich gibt es eine Tendenz, dass die Linienbreite immer schmaler wird, je größer die Insel ist. Die größte Abweichung von diesem allgemeinen Trend zeigt die schmalste gemessene Linienbreite der 20 nm^2 großen Insel. Alle anderen Linien zeigen eine größere Halbwertsbreite ΔE .

Die mit zunehmender Größe der Insel schmaler werdende Linie $E_{1,1}$ ist im Rahmen des Fabry-Perot-Modells zu erklären: Hierbei wird die Analogie zwischen einer stehenden elektromagnetischen Welle zwischen zwei halbdurchlässigen Spiegeln und einem Elektron im Potentialkasten mit endlich hohen Potentialbarrieren ausgenutzt [100]. Das Interferometer ist dabei gefüllt mit einem absorbierenden Medium, was der endlichen Lebensdauer der Elektronen entspricht. Die Spiegel,

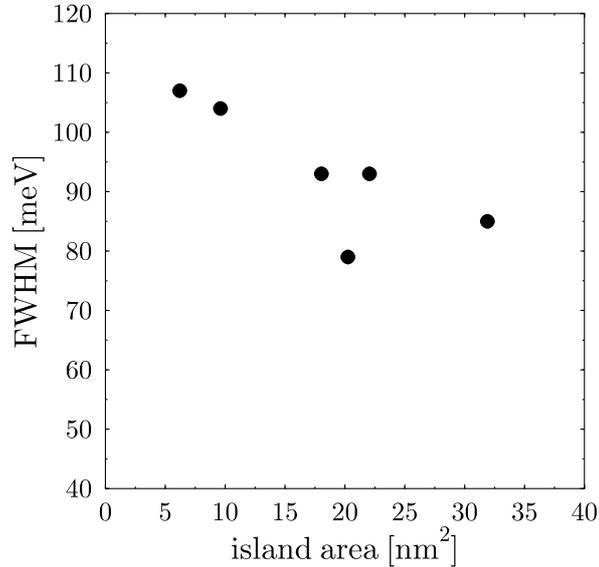


Abbildung 5.25: Linienbreite des ersten Quantentrogzustands mit $E_{1,1}$ ausgewertet aus der linken Peakseite als Funktion von der Inselgröße. Typischer Fehler für jeden Messpunkt ist etwa $\Delta \text{FWHM} = \pm 5 \text{ meV}$. Die Linie wird schmäler mit zunehmender Inselgröße.

bzw. Potentialwände haben eine Reflektivität $R < 1$. Damit ändert sich die Peakbreite ΔE in Abhängigkeit vom Abstand der Potentialwände, der Reflektivität und der Lebensdauer (mittleren freien Weglänge) [101]. Für große Abstände X (größere Inseln) spielen die halbdurchlässigen Potentialbarrieren eine immer geringere Rolle, die Eigenzustände werden nur noch schwach gedämpft, also schwach verbreitert. Für den Fall der perfekten Reflektivität $R = 1$ und einer großen mittleren freien Weglänge ($\lambda \gg X$) entspräche ΔE gerade der inversen Lebensdauer Γ des Elektrons. In diesem Fall besitzen die Inseln halbdurchlässige Potentialwände in vier Richtungen. Um den Effekt abzuschätzen, der durch die endliche Barriere zwischen benachbarten Inseln verursacht wird, wurden dI/dV -Spektren und -Karten für zwei benachbarte Inseln verschiedener Größe und Potentialbarrieren berechnet. In Abbildung 5.26 sind die Spektren gezeigt, die in der Mitte von verschiedenen großen Inseln direkt neben einer Insel typischer mittlere Größe ($4,5 \times 4,5 \text{ nm}^2$) berechnet wurden. Es zeigt sich, dass in den Inseln, aufgrund der niedrigen Potentialbarriere von 100 meV, Zustände der jeweiligen Nachbarinsel zu

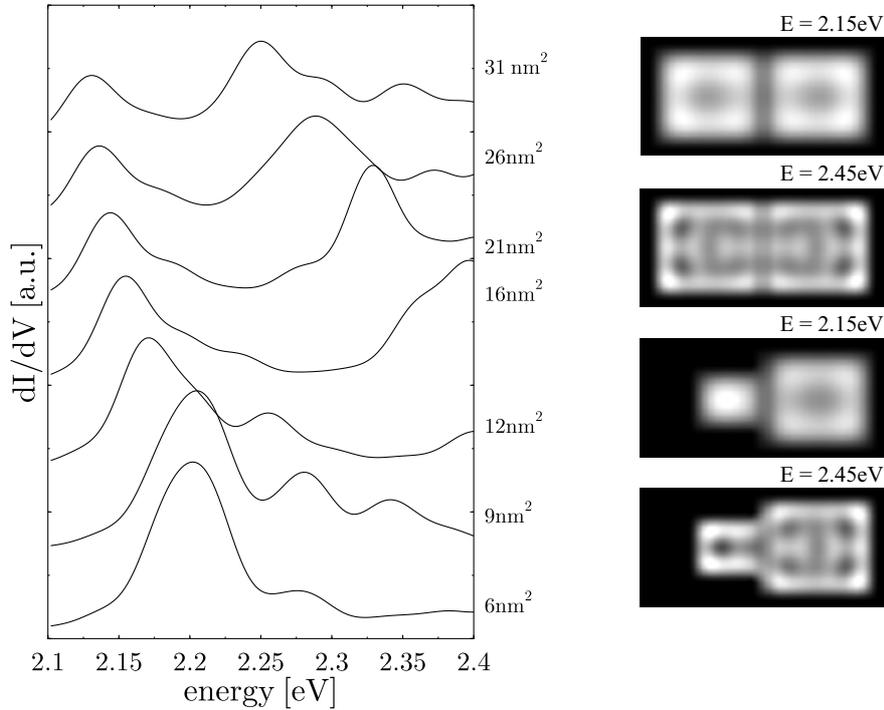


Abbildung 5.26: Links: Berechnete dI/dV -Spektren in der Mitte einer Insel unterschiedlicher Größe, die durch eine kleine Potentialbarriere $U_0 \cdot a = 100 \text{ meV} \times 9 \text{ \AA}$ von einer benachbarten Insel fester Größe (21 nm^2) getrennt ist. In den Spektren sind Resonanzen beider Inseln zu sehen. Für die kleinen Inseln sind die Linien so sehr überlagert, dass sie sich nicht mehr auflösen lassen. Eine Verbreiterung der Linien, wie sie aufgrund der Transmission in die Nachbarinsel durch das Fabry-Perot-Modell vorhergesagt wird, ist nicht zu beobachten. Rechts: dI/dV -Karten der zwei Nachbarinseln für zwei verschiedene Energien und zwei unterschiedliche Inseln. Für die linke Insel veränderlicher Größe wurden die Spektren berechnet (oben: 21 nm^2 , unten: 9 nm^2), die rechte Insel hat immer eine feste Größe von 21 nm^2 . Bei großen Energien ($2,45 \text{ eV}$) sind die dI/dV -Karten der Inseln stark verzerrt.

beobachten sind. Daher wirken die Peaks oft leicht asymmetrisch, bei den kleinsten Inseln sind die Eigenzustände untrennbar überlagert. Die Linienbreite des ersten Eigenzustands ändert sich aber nicht in Abhängigkeit von der Inselgröße. Um die Linien voneinander trennen und analysieren zu können, muss für die Berechnung der Spektren eine wesentlich geringere Dämpfung von $V_i = 20 \text{ meV}$ angenommen werden, die die Messungen nicht sehr gut wiedergibt. Der Effekt der Verbreiterung ist somit etwas kleiner. In den berechneten Spektren (Bild 5.26)

wurde allerdings überhaupt keine Änderung der Linienform und -breite beobachtet. In den dazugehörigen dI/dV -Karten zeigen sich stark verzerrte LDOS-Bilder bei hohen Energien oberhalb der Potentialbarriere $> 2,2$ eV (Potential innerhalb der Inseln $V_0 = 2,10$ eV + Potentialbarriere $0,1$ eV zwischen den Inseln). Ein Vergleich der berechneten Bilder mit den Messungen zeigt, dass in den Messungen der Einfluss der Nachbarinseln nicht beobachtet werden kann. Zwar haben die Inseln in allen vier Richtungen Nachbarinseln, die Abstände zwischen ihnen sind aber unterschiedlich groß. Die in Kapitel 5.2.2 vorgestellten Inseln haben nur eine Nachbarinsel mit sehr geringem Abstand von $0,9$ nm (Abbildungen 5.5, 5.10). Da der Abstand exponentiell in die Dämpfung der Wellenfunktion eingeht, kann der Einfluss der noch weiter entfernten Inseln vernachlässigt werden. Aus dem Vergleich der Bilder ist zu folgern, dass die Potentialbarriere zwischen den Inseln wesentlich höher als 100 meV sein muss. Dass der Bereich zwischen den Inseln bei hohen Energien so hell erscheint, kann von den Rechnungen nicht wiedergegeben werden, da sich hier die Höhe der Spitze stark verändert.

In der Realität ergibt sich für die Dämpfung des Zustands aufgrund der projizierten Bandlücke eine etwas andere Abhängigkeit von der Energie als für den endlich hohen Potentialkasten. In Bandlücken wird der Wellenzahlvektor \mathbf{k} imaginär, und beschreibt die Dämpfung der Elektronen-Wellenfunktion. Dieses Modell wird in [102] für die eindimensionale Bandstruktur vorgestellt. In Abbildung

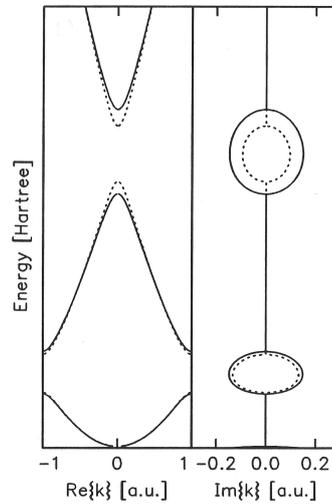


Abbildung 5.27: Reduziertes, eindimensionales Bänderschema fast freier Elektronen aus [102]. Links der Realteil, rechts der Imaginärteil der Bandstruktur. Durchgezogene Linie für $T = 0$ K, gestrichelte Linie bei erhöhter Temperatur. Der Wellenzahlvektor \mathbf{k} wird in den Bandlücken imaginär.

5.27 ist zu sehen, dass aufgrund eines periodischen Potentials und der endlichen Reflektivität der Potentialbarrieren die Bandstruktur Bandlücken aufweist, und

es innerhalb der Bandlücken imaginäre Lösungen für \mathbf{k} gibt. In der Bandlücke sind gedämpfte Wellenfunktionen (z.B. an Oberflächen) erlaubt. Die Dämpfungskonstante wird durch $\text{Im}(\mathbf{k})$ bestimmt. An den Rändern der Bandlücke ist die Dämpfung sehr klein, in der Mitte der Bandlücke maximal. Im endlichen Potentialtopf wird die Dämpfung der Wellenfunktion mit zunehmender Energie immer kleiner. In der Bandlücke kommt es jedoch darauf an, ob man sich mehr im oberen oder unteren Energiebereich befindet. In der Mitte der Bandlücke ist die Dämpfung für einen größeren Bereich konstant. Am oberen Rand der Bandlücke wird sie mit zunehmender Energie kleiner, ähnlich dem Potentialtopf-Modell, am unteren jedoch größer. Das Potentialtopf-Modell könnte, um dieses Verhalten wiederzugeben, entsprechend angepasst werden. Mit unserem Modell ist jedoch selbst bei niedriger Potentialbarriere keine Verbreiterung der Linien zu beobachten. Die Bilder in Abb. 5.26 zeigen, dass schon jetzt die Barriere sehr niedrig gewählt wurde. Der Einfluss der nahen Nachbarinsel auf den LDOS-Verlauf in einer Insel ist in der Rechnung wesentlich größer als die Messungen sie zeigen (trotz großem Dämpfungspotential $V_i = 60 \text{ meV}$ der Elektronen). Hier sieht man, dass die Barriere mit $V_0 = 100 \text{ meV}$ zu niedrig gewählt ist. Bei der Anpassung der Energiepositionen der Linien war ein solch niedriges Potential jedoch nötig, um die Unabhängigkeit der Eigenzustände von der Inselgröße zu erklären. Offensichtlich ist unser Modell zu einfach, um das Verhalten der auf den Stickstoff-Inseln eingesperrten Elektronen zu erklären.

5.2.7 Elektron-Phonon-Kopplung

Aus der schmalsten gemessenen Linienbreite lässt sich eine Abschätzung über die Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung durchführen. Wesentlich genauer wäre es, die Kopplungsstärke über die Temperaturabhängigkeit der Linienbreiten zu ermitteln. Mit Erhöhung der Temperatur wird aber nicht nur die thermische Drift der Spitze größer, sondern auch die Energieauflösung durch die Fermiverteilung wesentlich schlechter (Gleichung (5.21)). Aus HREELS-Messungen sind die Adsorbatphononen der Stickstoff-Atome bekannt [103]. Der Energiebereich für die senkrecht zur Oberfläche schwingenden, optischen Phononen liegt bei etwa $E_{\perp} = 40 \text{ meV}$, die parallele Mode bei $E_{\parallel} = 92 \text{ meV}$. Für das Einstein-Modell der Phononenspektren, nämlich der Annahme, dass die Adsorbatelektronen nur an ein ausgewähltes Phonon koppeln, kann die Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung für diesen Zustand abgeschätzt werden. Die schmalste gemessene Linie hat eine Halbwertsbreite von $\Delta E = 80 \text{ meV}$ weshalb die Beiträge durch Modulationsspannung ($V_{pp} = 5 \text{ meV}$) und die geringe thermische Verbreiterung bei $T = 4,9 \text{ K}$ vernachlässigt werden können. Damit erhält man eine obere Grenze für die Lebensdauer der Elektronen:

$$\Gamma = \Gamma_{e-e} + \Gamma_{e-ph} \leq \Delta E \quad (5.29)$$

Der Beitrag der Elektron-Defekt-Streuung ist in diesem Fall gleich Null, da mit der STM-Spitze eine „perfekte“, defektfreie Insel ausgewählt werden kann. Der Beitrag der Elektron-Elektron-Kopplung ist unbekannt. Daher entspricht der Anteil der Elektron-Phonon-Kopplung maximal den 80 meV. Nach dem Einstein-Modell gilt für $T = 0$ K:

$$\Gamma_{e-ph} = \pi\lambda E_{ph}. \quad (5.30)$$

Die Änderung der Linienbreite von 0 K zu 4,9 K ist vernachlässigbar klein. Somit erhält man eine obere Abschätzung für den Kopplungsparameter λ , je nachdem, an welches der beiden Adsorbatphononen gekoppelt wird:

$$\lambda \leq 0,64 \text{ für } E_{ph\perp} \quad (5.31)$$

$$\lambda \leq 0,28 \text{ für } E_{ph\parallel} \quad (5.32)$$

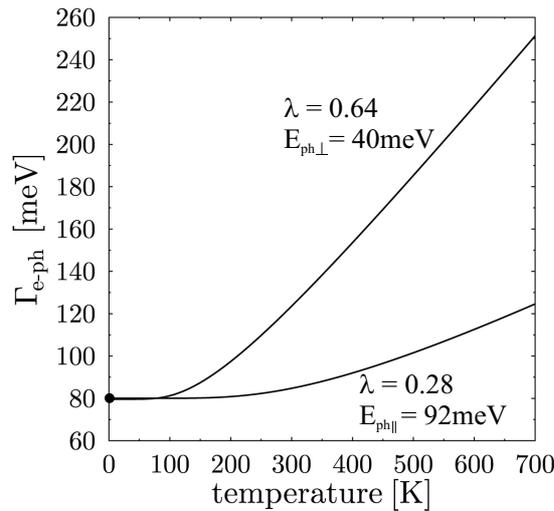


Abbildung 5.28: Simulation der Temperaturabhängigkeit der Linienbreiten für die Ankopplung an zwei verschiedene Oberflächenphononen nach dem Einsteinmodell. Der einzige Messpunkt liegt bei $T = 5$ K und $\Gamma_{e-ph} = 80$ meV.

In Abbildung 5.28 ist gezeigt, wie sich die Linienbreite des Zustands für die beiden Kopplungsparameter in Abhängigkeit von der Temperatur verändert. Es bleibt noch darauf hinzuweisen, dass diese Abschätzung nur für den ersten Eigenzustand mit niedrigster Energie gilt, und sich die Kopplungsstärke für die unterschiedlichen Eigenzustände leicht verändern kann. Das Debye-Modell lässt sich natürlich

ebenso zur Abschätzung der Kopplungsstärke heranziehen, wodurch der Kopplungsparameter λ sehr viel größer würde. An welche Phononen der auf den Inseln eingesperrte Zustand koppelt, kann aus dieser einen Messung nicht geklärt werden.

5.3 Zusammenfassung

Die Untersuchungen am Adsorbatsystem Cu(100)c(2x2)N mit Rastertunnelmikroskopie zeigen die in der Literatur bekannte Bildung von Adsorbatinseln, deren Größe mit der Bedeckung variiert, deren mittlerer Abstand aber konstant bleibt. Bei sehr großen Bedeckungen verändert sich die Oberfläche stark, aufgrund von Verspannungen reißen diagonal zu den Inseln Gräben auf.

Mit Rastertunnelspektroskopiemessungen konnte ein unbesetzter Adsorbatzustand bei sehr großen Energien gemessen werden. Der Zustand ist auf den Stickstoff-Inseln stark lokalisiert. Die Spektroskopiemessungen zeigen den quasi-null-dimensionalen Charakter des Adsorbatzustands, der in den Inseln eingesperrt ist. Mit Hilfe eines Modells zur Berechnung des Tunnelstroms und der differentiellen Leitfähigkeit ist es gelungen, die Messungen sehr gut zu simulieren, und verschiedene Parameter ($V_0 = 2,10$ eV, $m^* = 0,75 m_0$, $\Gamma = 120$ meV) anzupassen. Die effektive Masse und die Bindungsenergie V_0 stimmen gut mit Vorhersagen aus theoretischen Slab-Rechnungen überein: $V_0 = 2,35$ eV und $m^* = 0,6 m_0$. Auf Grund des Stark-Effekts kann es in den STS-Messungen zu einer Verschiebung der Energieposition zu niedrigeren Energien kommen. Ein Vergleich mit Messungen der Inversen Photoemission könnte hier Aufklärung verschaffen.

Ein wichtiger Parameter des angepassten Modells ist die Dämpfung der Elektronen-Wellenfunktion im Potentialtopf, die mit einer mittleren Linienbreite von $\Gamma = 120$ meV sehr groß ist. Aus diesem Grund ergeben sich gerade am Rand der Insel erhebliche Abweichungen vom Modell des stationären, unendlich hohen Potentialtopfs, der die endliche Lebensdauer der Elektronen nicht berücksichtigt. Trotz der sehr guten Übereinstimmung des Modells mit den gemessenen dI/dV -Karten, gibt es erhebliche Abweichungen beim Vergleich von den Spektroskopiemessungen an verschieden großen Inseln. Die Messungen zeigen, dass der erste Eigenzustand $E_{1,1}$ nicht wie erwartet mit kleiner werdender Insel zu höheren Energien verschiebt, sondern konstant bei etwa 2,15 eV liegt. Eine Anpassung der Theorie an die Messdaten war selbst unter der Annahme eines periodischen Potentials mit extrem niedrigen Potentialbarrieren von 100 meV nicht möglich. Ein Vergleich von Rechnungen benachbarter Inseln zeigt außerdem das Problem, dass eine solch niedrige Potentialbarriere keine gute Übereinstimmung mit den gemessenen dI/dV -Karten liefert. Die dI/dV -Karten zeigen einen stark lokalisierten Zustand. Auch die sehr kurze Lebensdauer der Elektronen, und ihre damit verbundene kurze, mittlere freie Weglänge von 1,3 nm, macht einen starken Einfluss der periodischen Struktur auf die lokalisierten Elektronen unmöglich. Es ist zu

vermuten, dass durch die starke Dämpfung Elektronen mit der Gruppengeschwindigkeit $v_G = 0$ (am Scheitelpunkt der quasifreien Elektronenparabel) den Rand der Inseln nicht mehr erreichen und so seinen Einfluss nicht spüren. Im dI/dV -Spektrum wird dann die untere Bandkante des Adsorbatzustands beobachtet, die mit der Inselgröße nicht verschiebt.

Eine erste Analyse der Linienbreiten zeigt, dass Vielteilcheneffekte eine sehr große Rolle spielen. Zur Linienbreite der Eigenzustände mit höheren Energien tragen in erheblichem Maße Intrabandübergänge bei. Theoretische Vorhersagen über Übergangsmatrixelemente und die Beiträge von Intra- und Interbandübergängen sind nötig, um eine genauere Analyse der Messungen durchführen zu können. Die Linienbreite des niedrigsten Eigenzustands $E_{1,1}$ zeigt eine schwache Abhängigkeit von der Inselgröße. Entsprechend den Erwartungen für das Fabry-Perot-Interferometer nimmt die Linienbreite ab, je größer die Insel wird. Das hier vorgestellte Modell reicht allerdings nicht aus, um diese Abhängigkeit zu simulieren. Eine Extrapolation auf eine vollbedeckte Oberfläche ist an diesem Adsorbatsystem aufgrund der starken Verspannungen nicht möglich - im Gegensatz zu Messungen an Oberflächenzuständen, die z.B. auf Stufen eingesperrt werden. Die schmalste gemessene Linie von $\Gamma = 80$ meV entspricht einer sehr kurzen Lebensdauer des Zustands von $\tau = 8,2$ fs. Dieses Messergebnis kann als erste Grundlage zur Abschätzung von Beiträgen der Elektron-Elektron- und Elektron-Phonon-Kopplung dienen.

Kapitel 6

Photoelektronenspektroskopie von zweidimensionalen Adsorbatzuständen

6.1 Adsorbatzustände

Die Adsorption einzelner Atome an Metalloberflächen ist seit Jahrzehnten ein wichtiges Thema in der Oberflächenphysik. Zur Charakterisierung solcher Adsorbatsysteme kann die winkelaufgelöste Photoemission einen wichtigen Beitrag leisten, da seine elektronischen und geometrischen Eigenschaften eng miteinander verknüpft sind [104]. Bei der Chemisorption von Stickstoff-Atomen auf der Cu(100)-Oberfläche kommt es zu einer starken Austauschwechselwirkung der Stickstoff-Orbitale mit den Kupfer-Orbitalen. Welche Adsorbatorbitale mit den Substratwellenfunktionen wechselwirken, welche räumliche Orientierung und welche Energien diese Orbitale haben, auf diese Fragen gibt die Photoemission eine Antwort.

Mit der Photoemission ist es allerdings nicht möglich, die Adsorption einzelner Atome auf der Oberfläche zu messen, da ihr Beitrag zum Photoemissionssignal viel zu klein ist gegenüber der Photoemission vom Substrat. Bei größeren Bedeckungen kann man die Adsorbataatome zunächst näherungsweise als eine zweidimensionale Fläche betrachten [1]. Durch die Wechselwirkung der Adsorbatorbitale entsteht eine zweidimensionale Bandstruktur. Die Energieniveaus der ehemals freien Atome zeigen jetzt eine Dispersion mit \mathbf{k}_{\parallel} , dem Wellenzahlvektor parallel zur Oberfläche. In Abbildung 6.1 ist eine solche zweidimensionale Fläche von Adsorbataatomen und ihre Bandstruktur schematisch dargestellt. Bringt man die zweidimensionale Adsorbattfläche mit dem dreidimensionalen Substrat in Kontakt, so kommt es aufgrund der Adsorbatt-Substrat-Austauschwechselwirkung zu einer starken Verschiebung und Verbiegung der adsorbattinduzierten Bänder. Die dreidimensionale Bandstruktur, die man in Richtung der Oberfläche zur zweidi-

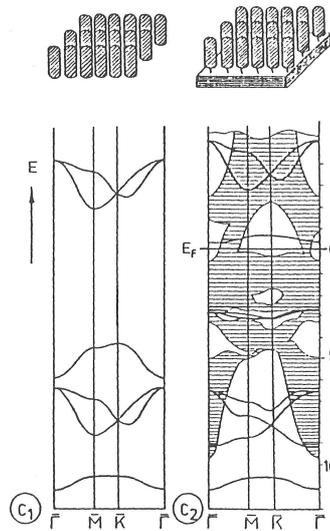


Abbildung 6.1: Schematisches Energiediagramm aus [1] für die Adsorption von Atomen/ Molekülen auf einem Substrat: c_1) Bandstruktur der freien Schicht von Adsorbataomen/ -molekülen. c_2) Bandstruktur der mit dem Substrat wechselwirkenden Adsorbatschicht. Die projizierte Bandstruktur des Substrats ist schattiert dargestellt.

mensionalen Darstellung projiziert, ändert sich durch die Adsorption nicht. Lediglich an der Oberfläche lokalisierte Zustände, die empfindlich von dem Potentialverlauf an der Oberfläche abhängen, verändern sich durch die Adsorption. Abbildung 6.2 zeigt einige ausgewählte Photoemissionsspektren der sauberen Cu(100)-Oberfläche und der mit Stickstoff bedeckten Cu(100)c(2x2)N-Oberfläche. Die Spektren des Stickstoffsystems zeigen zusätzliche Photoemissionslinien, die durch den Stickstoff induziert werden (rot). Der Tamm-Oberflächenzustand (grün) der Cu(100)-Oberfläche verschwindet jedoch durch die Adsorption des Stickstoffs (vgl. Kapitel 6.2.2).

Experimentelle Rahmenbedingungen

Fast alle Photoemissionsmessungen wurden mit einer Winkelauflösung von $\Delta\theta = \pm 1^\circ$ durchgeführt. Die Energieauflösung des Analysators wurde mit Hilfe von Gasspektren ermittelt: Die Breite der Argon $3p_{1/2}$ - und $3p_{3/2}$ -Linien beträgt etwa 25 meV. Die tatsächliche Energieauflösung des Analysators sollte deutlich besser sein, da Gasspektren durch Raumladungseffekte oder sich zeitlich ändernde elektrische Felder zusätzlich verbreitert sind. Allerdings zeigten auch Messungen der Fermikante der Kupfer-Probe bei tiefen Temperaturen ($T = 150$ K) keine bessere Energieauflösung. An der geerdeten Probe treten Verbreiterungseffekte wie bei den Gasspektren nicht auf.

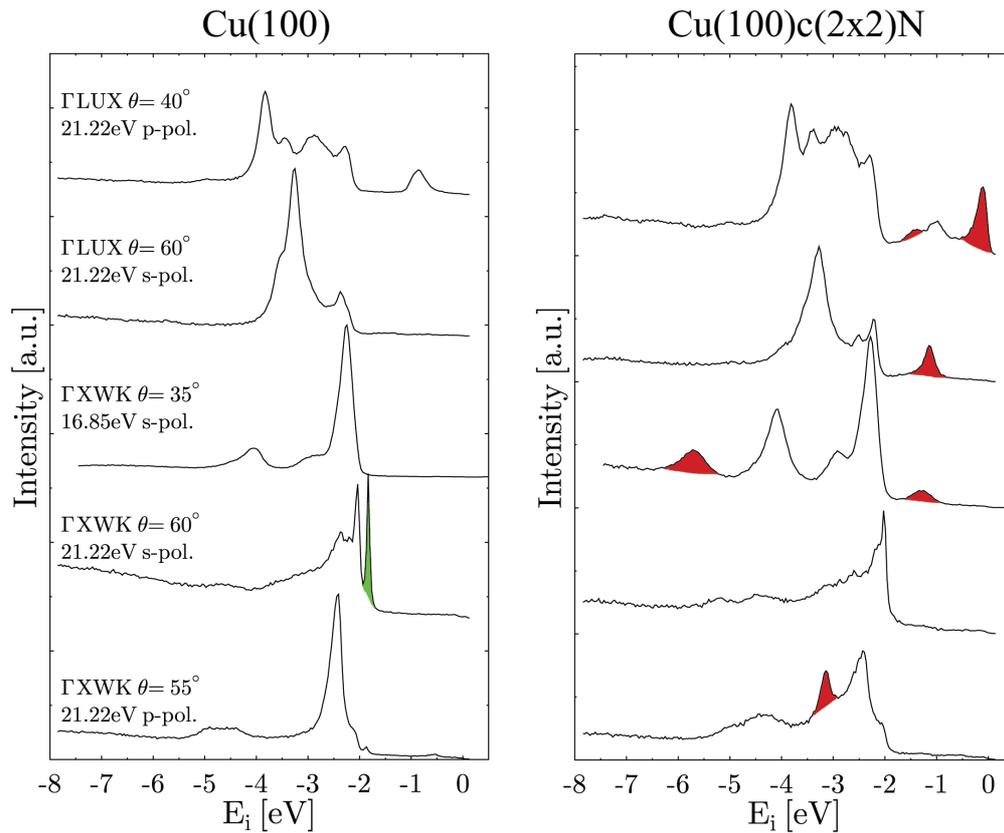


Abbildung 6.2: Photoemissionsmessungen der sauberen Cu(100)- und der mit Stickstoff bedeckten Cu(100)c(2x2)N-Oberfläche. Rot markiert sind rechts die in den Spektren zusätzlich auftauchenden Adsorbatzustände. Der Oberflächenzustand (links, grün) verschwindet durch die Adsorption des Stickstoffs.

6.2 PES-Messungen bei verschiedenen Stickstoff-Bedeckungen

6.2.1 Austrittsarbetsänderung

Damit Elektronen das Festkörperinnere verlassen können, müssen sie an der Oberfläche eine Potentialbarriere überwinden. Diese zusätzlich aufzubringende potentielle Energie, die Differenz zwischen dem Vakuum-Niveau und der Fermi-Energie, nennt man Austrittsarbeit. Je nach Verteilung der Ladungen und Beschaffenheit der Oberfläche kann sie für das gleiche Material durchaus unterschiedlich sein. So ist für das kubisch flächenzentrierte Kupfer die Austrittsarbeit für die (110)-Oberfläche am geringsten, nämlich 4,48 eV, für die geschlossene (111)-Oberfläche mit 4,98 eV am größten [49]. Die Austrittsarbeit der (100)-Oberfläche, die in dieser Arbeit verwendet wurde, wird in der Literatur mit 4,59 eV angegeben [49]. Eigene Messungen ergeben eine Austrittsarbeit der sauberen Oberfläche von $(4,70 \pm 0,04)$ eV.

Die Austrittsarbeit kann aus der Breite des gesamten Photoelektronenspektrums bestimmt werden, denn diese beträgt gerade die Photonenenergie $\hbar\omega$ abzüglich der Austrittsarbeit Φ [1]. Elektronen an der Fermikante haben eine Bindungsenergie von 0 eV und somit eine kinetische Energie von $\hbar\omega - \Phi$. Elektronen, die gerade noch das Oberflächenpotential überwinden können, kommen mit 0 eV kinetischer Energie aus dem Kristall. Somit beträgt die gesamte Breite des Spektrums $\hbar\omega - \Phi$. Aus der Absolut-Position der Fermikante allein lässt sich die Austrittsarbeit der Probe nicht bestimmen, weil die Austrittsarbeit des Spektrometers einget (vgl. Kapitel 2.1.1). Um den Elektroneneinsatz mit 0 eV kinetischer Energie messen zu können, wird an die Probe eine positive Spannung V angelegt. Dadurch verschiebt das Spektrum um die Energie eV . Der Sekundärelektroneneinsatz liegt dadurch bei höheren Energien [12]. Die Austrittsarbeit reagiert empfindlich auf Veränderungen der Oberfläche, z.B. Bedeckung mit Adsorbaten. Durch die Adsorption von Stickstoff in einer $c(2 \times 2)$ Überstruktur ändert sich die Austrittsarbeit der Probe um maximal 370 meV auf $(5,07 \pm 0,20)$ eV. Die genaue Bedeckung bei dieser Messung ist allerdings unbekannt. Abbildung 6.3 zeigt die Änderung der Austrittsarbeit in Abhängigkeit von der deponierten Ladung in der Oberfläche. Sie ist ein Maß für die Bedeckung der Probe und ergibt sich aus dem Produkt des Sputterstroms und der Sputterzeit, und wird somit in der Einheit der Ladung angegeben. Für große Ladungen > 3 mC scheint sich die Austrittsarbeit nicht mehr zu verändern, sondern zeigt ein Sättigungsverhalten. Dies ist bei Vollbedeckung zu erwarten. Auf der Cu(100)-Oberfläche kann maximal eine halbe Monolage Stickstoff adsorbieren. Es kommt nicht zu einem Lagenwachstum der Stickstoff-Atome.

Da bei der Messung des Probenstroms nicht nur der Ionenstrom auf der Probe gemessen wird, sondern auch von dem Teil des Probenhalters, der in elektrischem

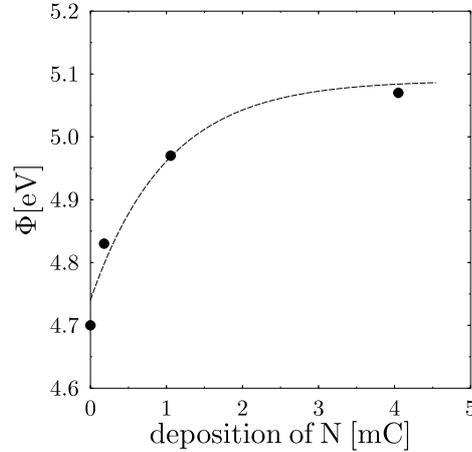


Abbildung 6.3: Die Austrittsarbeit ϕ zeigt eine starke Abhängigkeit von der Bedeckung mit Stickstoff. Als Maß für die Bedeckung ist die durch den Sputterprozess in der Oberfläche deponierte Ladung dargestellt. Für große Sputterraten > 3 mC deutet sich ein Sättigungsverhalten an.

Kontakt mit der Probe ist, und ebenfalls mit Stickstoff bedeckt wird, stellt die deponierte Ladung kein absolutes Maß für die Bedeckung dar. Für ein anderes Experiment mit abweichender Geometrie und einem anderen Probenhalter wird folglich ein anderer Probenstrom gemessen. Es ist nicht möglich, die Bedeckungen zweier verschiedener Experimente durch Angabe der deponierten Ladung miteinander zu vergleichen.

Die Deposition atomaren Stickstoffs in der Oberfläche durch Aufspüttern der N_2 -Moleküle verändert die Austrittsarbeit nur wenig. Erst durch Ausheilen der Oberfläche bei höheren Temperaturen stellt sich die Bedeckung der Oberfläche ein, und damit eine bestimmte Austrittsarbeit des Systems.

6.2.2 Oberflächenzustand auf Cu(100)

Oberflächenzustände sind sehr empfindlich auf Veränderungen der Oberfläche, z.B. Punktdefekte, Stufen oder Adsorbate, und liefern somit einen guten Hinweis auf die Qualität der Oberfläche. Oberflächenzustände zeigen keine Dispersion mit \mathbf{k}_\perp , dem Wellenzahlvektor senkrecht zur Oberfläche. Sie entstehen aufgrund der Begrenzung des Festkörpers durch die Oberfläche. Für einen unendlich ausgedehnten Festkörper mit unendlichem periodischen Potential sind die Lösungen der Schrödingergleichung Bloch-Wellen mit reellem Wellenzahlvektor \mathbf{k} . Aufgrund der Periodizität existieren an den Zonenrändern der Brillouinzone Lücken zwi-

schen den Energiebändern. Wird die Periodizität durch die Oberfläche gebrochen, so ergeben sich neue Lösungen der Schrödingergleichung. Diese Wellenfunktionen können sehr wohl in den Bandlücken existieren, haben jedoch nur parallel zur Oberfläche einen reellen Wellenzahlvektor \mathbf{k}_{\parallel} , senkrecht zur Oberfläche wird \mathbf{k}_{\perp} komplex. Der Oberflächenzustand ist daher sowohl in den Kristall als auch in das Vakuum hinein gedämpft [105].

Prinzipiell unterscheidet man zwischen Oberflächenzuständen und Oberflächenresonanzen. Erstere sind ausschließlich an der Oberfläche lokalisiert und lassen sich zusätzlich in Tamm- und Shockley-Zustände unterscheiden. Shockley-Oberflächenzustände verhalten sich wie ein fast freies Elektronen-Gas und ähneln somit stark den sp-artigen Zuständen im Festkörper. Tamm-Zustände sind wie die d- bzw. f- Elektronen stark gebunden, und spalten sich durch die starke Störung des Oberflächenpotentials von den Volumenzuständen ab.

Auf der Cu(100)-Oberfläche findet man am \bar{M} -Punkt der Oberflächenbrillouinzone einen Tamm-Oberflächenzustand. \bar{M} ist die Projektion des X-Punktes in der Γ XWK-Spiegelebene auf die (100)-Oberflächenbrillouinzone (vgl. Abbildung 6.9, Seite 95). In dieser Spiegelebene findet man um \bar{M} eine Bandlücke zwischen dem obersten d-Band und einem teilweise unbesetzten sp-Band. Der Tamm-Zustand liegt etwa 200 meV oberhalb des d-Bandes, zeigt eine negative effektive Masse entlang $\bar{\Gamma M}$ und ungerade Symmetrie bezüglich der Spiegelebene, d.h. er ist im Photoelektronenspektrum nur mit s-polarisiertem Licht zu beobachten. Seine Bindungsenergie wurde bei Raumtemperatur zu 1,83 eV bestimmt, was mit Messungen von THEILMANN et al. [106] übereinstimmt. Die minimal gemessene Linienbreite bei 150 K beträgt 38 meV. Sie ist damit wesentlich größer als die in genannter Veröffentlichung gemessene von 24 meV. Die Ursache hierfür liegt an der deutlich schlechteren Energieauflösung bei meinen Messungen von etwa 25 meV, die damit in der gleichen Größenordnung liegt wie die intrinsische Linienbreite bei dieser Temperatur und somit stark zur gemessenen Linienbreite beiträgt. Nach Abzug der Verbreiterung durch die Energieauflösung beträgt die Linienbreite des Oberflächenzustands noch 28 meV, und ist damit nur wenig größer als der Literaturwert von 24 meV.

Die schmalste, je gemessene Linienbreite für diesen Zustand beträgt 9 meV bei 10 K [107], woraus sich nach Abzug der Verbreiterung durch das Spektrometer eine Lebensdauer von 100 fs ergibt.

Aus der Krümmung der Dispersionsparabel des Oberflächenzustands lässt sich die effektive Masse für diesen elektronischen Zustand ermitteln, siehe Abbildung 6.4. Sie beträgt $m^* = -1,7 m_0$, in Übereinstimmung mit Messungen aus [108]. Durch Adsorption von atomarem Stickstoff auf der Kupfer-Oberfläche verschwindet der Oberflächenzustand, da die Oberfläche stark modifiziert wird. Nur für sehr geringe Stickstoff-Bedeckungen ist er noch zu erkennen. Allerdings nimmt die Intensität mit zunehmender Bedeckung stark ab, und auch die Bindungsenergie und Linienbreite verändern sich. Für eine Bedeckung mit 0,9 mC beträgt die Bindungsenergie nur noch $E_i = -1,81$ eV, was einer energetischen Verschiebung von

20 meV entspricht. Die Linienbreite beträgt dann 57 meV. Durch die starke Verbreiterung lässt sich die Dispersion nur schwierig auswerten. Die effektive Masse scheint aber im Rahmen der Fehler unverändert zu sein.

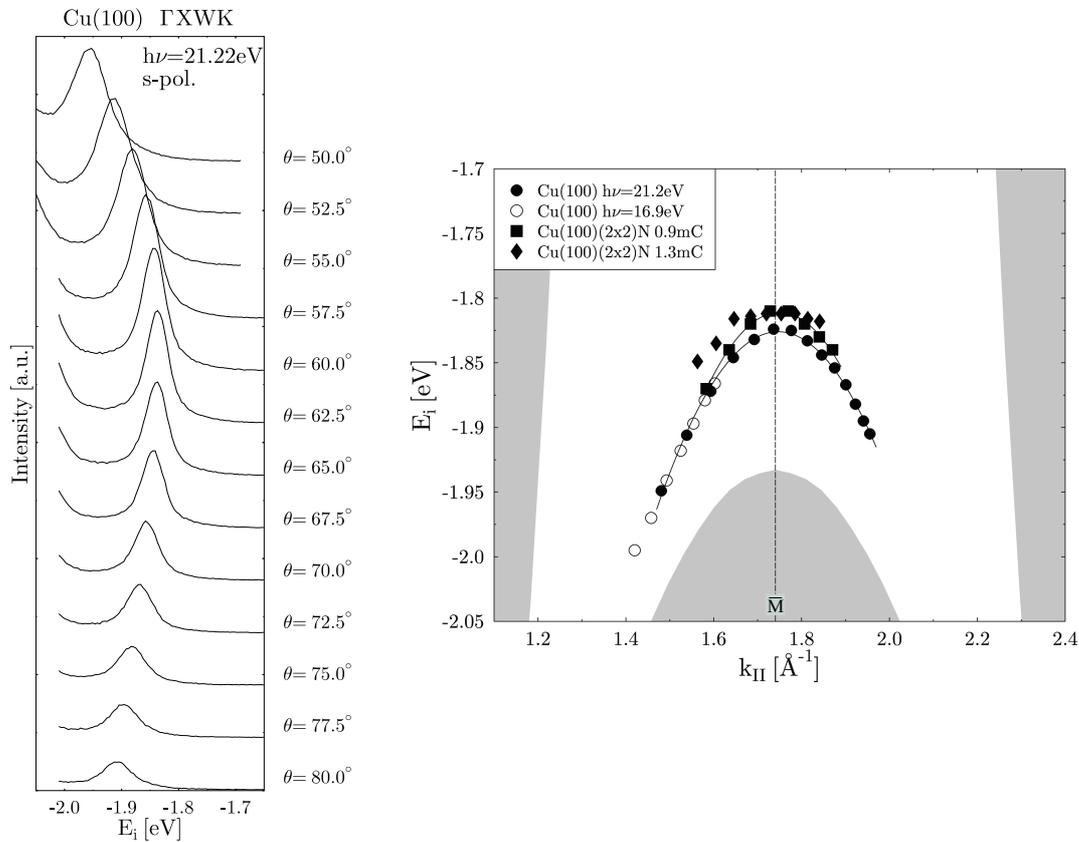


Abbildung 6.4: Dispersion des Tamm-Oberflächenzustands um den Symmetriepunkt \bar{M} . Links: Photoemissionsspektren des Oberflächenzustands in Abhängigkeit vom Elektronenemissionswinkel θ bei Raumtemperatur. Rechts: Bindungsenergie des Oberflächenzustands als Funktion des Wellenzahlvektors k_{\parallel} . Schattiert dargestellt ist die projizierte Volumenbandstruktur von Kupfer ohne Berücksichtigung des zusätzlich möglichen Umklappprozesses durch die (2x2)-Überstruktur nach der Bedeckung mit Stickstoff.

6.2.3 Gitterdehnung durch Stickstoff-Adsorption

Die Adsorption von Stickstoff verursacht in der Cu(100)-Oberfläche so starke Verspannungen, dass in den Photoemissionsspektren eine energetische Verschiebung der Volumenzustände zu beobachten ist. Ein Großteil der Peakverschiebungen lässt sich jedoch einfach mit der Änderung der Austrittsarbeit erklären. Bei Übergängen mit $\mathbf{k}_{\parallel} \neq 0$ ändert sich aufgrund der größeren Austrittsarbeit bei der Bedeckung mit Stickstoff die kinetische Energie der Elektronen und somit \mathbf{k}_{\parallel} selbst. In Normalemission ist der Wellenzahlvektor \mathbf{k}_{\parallel} jedoch unveränderlich gleich Null. Die Austrittsarbetsänderung kann hier nicht die Ursache der Peakverschiebung sein.

Die stärkste Energieverschiebung zeigt der stark mit \mathbf{k}_{\perp} dispergierende sp-Band-Übergang. Seine Bindungsenergie wird in Normalemission um 150 meV größer (siehe Abbildung 6.5). Diese Verschiebung der Photoemissionslinie ist schon nach sehr kurzer Sputterzeit, also bei sehr geringer Stickstoff-Bedeckung, voll ausgeprägt. Das anschließende Ausheilen, durch das sich erst die endgültige Bedeckung einstellt, verursacht keine weitere Energieverschiebung.

Bei kleinen Photonenenergien ist der sp-Band-Übergang in Normalemission zu beobachten. In Abbildung 6.5 sind Spektren des sp-Band-Peaks mit und ohne Stickstoff-Bedeckung nahe der Fermikante gezeigt. Die Messungen wurden mit Argon für die Gasentladung durchgeführt. Argon hat zwei ähnliche Photonenenergien: $\hbar\omega = 11,62 \text{ eV}$ und $11,83 \text{ eV}$. Das Intensitätsverhältnis der beiden Linien beträgt 1:2. Alle Strukturen, sowie die Fermikanten kommen demnach im Spektrum um $0,21 \text{ eV}$ verschoben doppelt vor. Dies lässt sich bei dem breiten sp-Band-Peak und der breiten Fermikante bei Raumtemperatur allerdings schlecht erkennen. Da die $11,83 \text{ eV}$ -Linie mit doppelt so großer Intensität zum Spektrum beiträgt, kann das Peakmaximum dieser Photonenenergie zugeordnet werden. Die Bindungsenergien in Abbildung 6.5 beziehen sich auf die Position der Fermikante dieser Photonenenergie. Der sp-Band-Peak verschiebt nach der Bedeckung mit Stickstoff um 150 meV von der Fermikante weg zu größeren Bindungsenergien. Durch die Bedeckung mit Stickstoff werden starke Versetzungen in den oberen Lagen des Kupfer-Kristalls induziert. Die Versetzungen reichen bis zu 10 Atomlagen tief in den Kristall hinein [61]. Da die Information im Photoemissionsspektrum nur aus den obersten zwei bis drei Atomlagen stammt, zeigen die Versetzungen einen deutlichen Effekt in der Änderung der elektronischen Struktur, obwohl es sich bei einem sp-Zustand um quasifreie Elektronen handelt. Dies liegt an der Änderung des Gittervektors \mathbf{G} , der bei jedem Photoemissionsübergang in der Oberfläche beiträgt (Wellenzahlvektoren \mathbf{k} des Anfangs- (i) und Endzustands (f): $\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i + \mathbf{G}$). Durch die Stickstoff-Adsorption wird der Abstand der Kupfer-Atome gedehnt, und dadurch der Gittervektor \mathbf{G} kleiner. Das Endzustandsband für freie Elektronen wird nicht erst bei einem Gittervektor $\mathbf{G} = 1,74 \text{ \AA}$ in die erste Brillouinzone zurückgeklappt, sondern schon bei $\mathbf{G} = 1,72 \text{ \AA}$, siehe Abbildung 6.6. Durch die Stickstoffadsorption ändert sich der

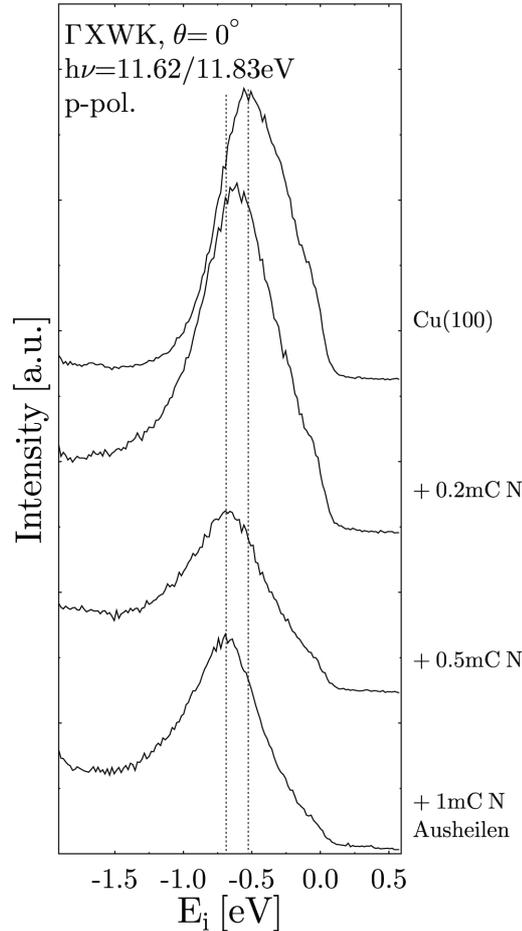


Abbildung 6.5: Ein sp-Band-Peak zeigt nach dem Aufspüttern von Stickstoff schon bei sehr geringer Bedeckung eine deutliche Verschiebung seiner Bindungsenergie. Größere Bedeckungen mit Stickstoff sowie Ausheilen der Oberfläche verändern die Energieposition nicht mehr.

atomare Abstand der Kupfer-Atome geringfügig. Die Gitterkonstante $g = 2\pi/|\mathbf{G}|$ wird größer: von 3,61 Å zu 3,65 Å. Der Übergang mit $\hbar\omega = 11,83$ eV findet folglich bei einem kleineren Wellenzahlvektor \mathbf{k}_\perp statt, und somit bei einer kleineren Anfangszustandsenergie E_i .

6.2.4 Bedeckungsabhängigkeit eines Adsorbatzustands

Ein durch die Adsorption des Stickstoffs induzierter Zustand bei $E_i = -3,14$ eV in der Γ XWK-Spiegelebene zeigt eine sehr starke Abhängigkeit von der Be-

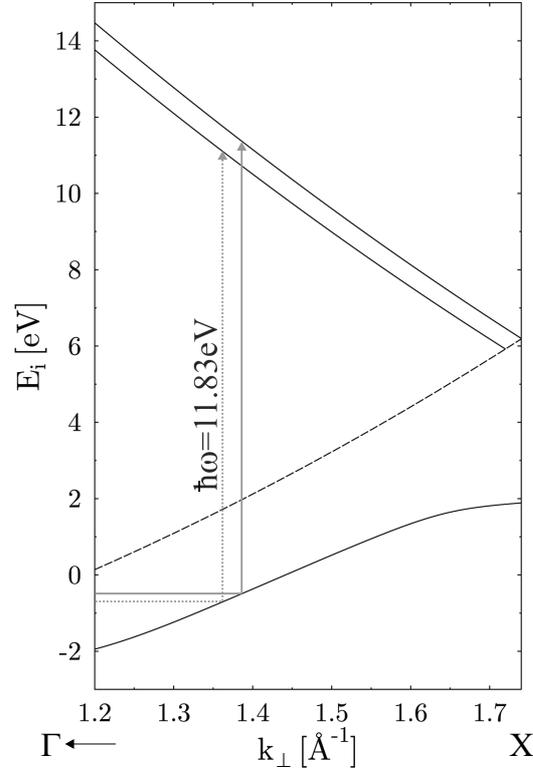


Abbildung 6.6: Photoemissionsübergang für den sp-Band-Übergang. Nach der Bedeckung mit Stickstoff wird der Gittervektor $\mathbf{G} = \Gamma X = 1,74 \text{ \AA}^{-1}$ geringfügig kleiner ($1,72 \text{ \AA}^{-1}$). Dadurch liegt das Endzustandsband, eine freie Elektronenparabel, nach dem Umklapp mit dem Gittervektor bei niedrigeren Energien und der Übergang mit $\hbar\omega = 11,83 \text{ eV}$ findet bei einem kleineren \mathbf{k}_{\perp} (gepunktet) statt. Im Spektrum wird die Position des sp-Band-Peaks zu größeren Bindungsenergien verschoben.

deckung mit Stickstoff. Kein anderer Adsorbatzustand zeigt eine so große Änderung seiner Intensität mit der Sputterrate. Im allgemeinen nimmt die Intensität des gesamten Photoemissionsspektrums mit der Stickstoff-Bedeckung ab. Um diesen Einfluss zu berücksichtigen, wird das Intensitätsverhältnis des Adsorbatpeaks zu einem benachbarten d-Band-Peak ausgewertet. Die Spektren zeigen, dass mit zunehmender Bedeckung der d-Band-Peak immer kleiner, der Adsorbatpeak aber immer größer wird. Im Spektrum ohne Stickstoff ist kein Adsorbatpeak zu beobachten. Der Zählrate des Untergrundes bei derselben Bindungsenergie wurde an seiner Stelle ausgewertet und führt zu dem minimalen Intensitätsverhältnis von 0,16. Bei maximaler Stickstoffbedeckung ist die Peakhöhe des Adsorbatpeaks sogar größer als die des d-Band-Peaks, das Verhältnis ergibt sich zu 1,06. Abbildung 6.7 rechts zeigt das Peakverhältnis als Funktion von der Sputterrate.

Qualitativ ergibt sich ein ähnliches Bild wie für die Änderung der Austrittsarbeit mit der Bedeckung: Bei kleiner Stickstoffdeposition wächst der Adsorbatpeak im Verhältnis zum d-Band-Peak rasch an. Für große Bedeckungen zeigt das Peakverhältnis ein Sättigungsverhalten. Dies deutet wiederum darauf hin, dass ab einer Deposition von etwa 3 mC die Oberfläche voll bedeckt ist, und kein weiterer Stickstoff aufwachsen kann.

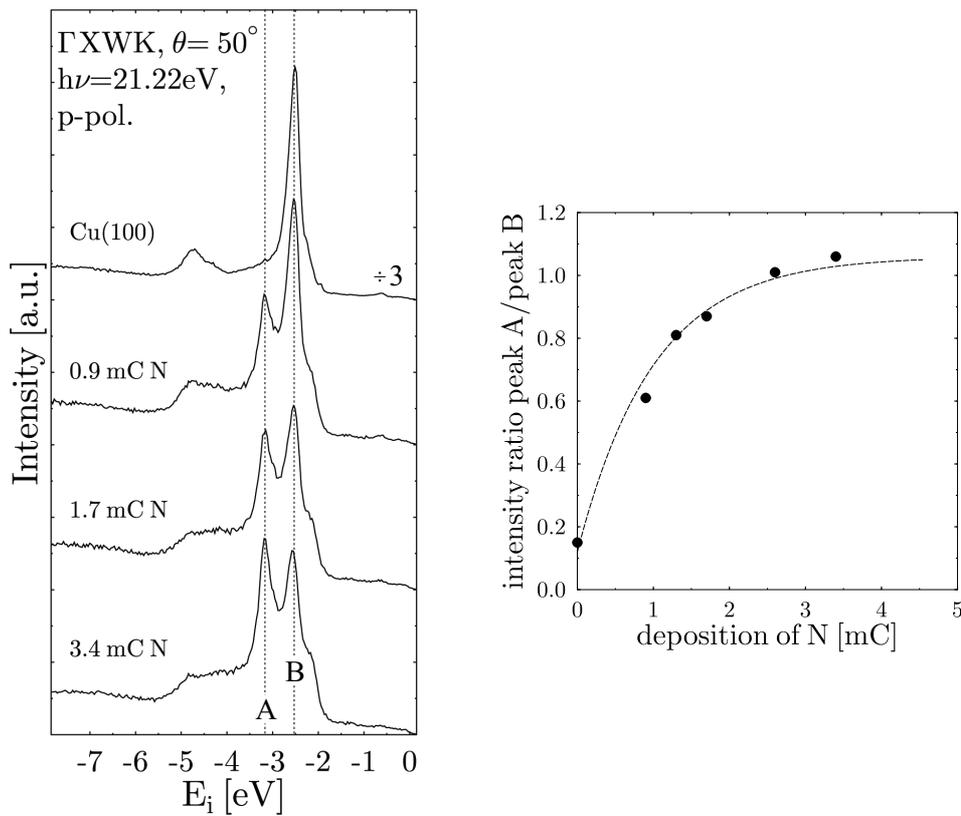


Abbildung 6.7: Der Adsorbatpeak A zeigt eine starke Abhängigkeit von der Bedeckung mit Stickstoff (deponierte Ladung in mC). Insgesamt nimmt die Zählrate der Spektren mit der Bedeckung durch Stickstoff stark ab: Das Spektrum der sauberen Oberfläche ist um einen Faktor drei kleiner dargestellt. Das Intensitätsverhältnis von Peak A zum benachbarten d-Band-Peak B nimmt mit der Bedeckung rasch zu und zeigt bei großen Bedeckungen (> 3 mC) ein Sättigungsverhalten. Diese Abhängigkeit ähnelt stark der der Austrittsarbeit (Abb. 6.3).

6.3 Elektronische Struktur des Adsorbatsystems

6.3.1 Literatur

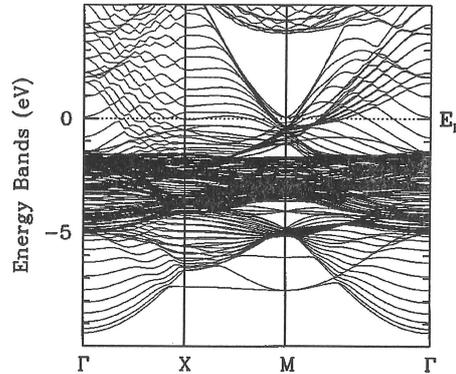


Abbildung 6.8: Gerechnete Bandstruktur des $c(2 \times 2)\text{N}/\text{Cu}(100)$ -Adsorbatsystems aus [70]. Die Ergebnisse stammen aus „full-potential linear muffin-tin orbital“ Berechnungen.

Die elektronische Struktur des Stickstoff-Adsorbatsystems ist bisher kaum erforscht. Die wenigen Photoemissionsmessungen an diesem System stammen von 1977 [68] und zeigen keine detaillierten Messungen. Stattdessen findet man einige Studien über die lokale Zustandsdichte. Messungen hierzu wurden mit XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) bzw. XES (X-ray Emission Spectroscopy) durchgeführt und mit DFT-Rechnungen (Density Functional Techniques) verglichen [71] (Die Berechnung der LDOS führt hier über einen Cluster mit bis zu 61 Kupfer-Atomen). Die ausführlichste Darstellung der elektronischen Struktur ist in [70] zu finden. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Abbildung 6.8 dargestellt. Darin lassen sich einige Adsorbatzustände und -resonanzen identifizieren. Ein flaches Adsorbatband dispersiert zwischen den Symmetriepunkten X und M 7,5 eV unterhalb der Fermienergie. Von M nach Γ dispersiert es aufwärts zu einer Bindungsenergie von etwa 5 eV. Die größte Zustandsdichte ist im Bereich zwischen $E = -2$ eV und -5 eV zu sehen, und zeigt den Verlauf der Kupfer-d-Bänder. In den Bandlücken der projizierten Bandstruktur von Kupfer sind am M -Punkt der Brillouinzone ebenfalls adsorbatinduzierte Bänder zu beobachten, z.B. bei $E \approx -4$ eV.

6.3.2 Zweidimensionale Bandstruktur

Die $\text{Cu}(100)$ -Oberfläche hat zwei Kristallspiegelebenen: die ΓXWK - und die ΓLUX -Spiegelebene. In Abbildung 6.9 sind die Schnitte durch die Volum Brillouinzone in diesen beiden Ebenen gezeigt. Projiziert man die Symmetrie-

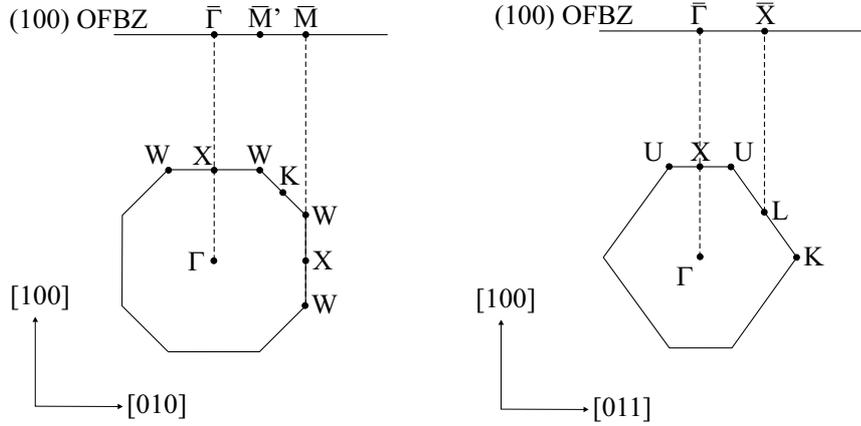


Abbildung 6.9: Schnitte durch die Volumenbrillouinzone in der ΓXWK -Spiegelebene links und der ΓLUX -Spiegelebene rechts. Aus der Projektion der Symmetriepunkte auf die (100)-Oberfläche entsteht die $\overline{\Gamma M}$ -Linie bzw. die $\overline{\Gamma X}$ -Linie der Oberflächenbrillouinzone.

punkte auf die Oberfläche, so erhält man die Symmetriepunkte der Oberflächenbrillouinzone. Adsorbatzustände sind an der Oberfläche lokalisiert. Sie zeigen ausschließlich eine Dispersion mit dem Wellenzahlvektor \mathbf{k}_{\parallel} parallel zur Oberfläche, also innerhalb der Oberflächenbrillouinzone. Durch die $c(2 \times 2)$ Überstruktur nach der Bedeckung mit Stickstoff entsteht in der Oberflächenbrillouinzone ein neuer Symmetriepunkt $\overline{M'}$ (vgl. Abbildung 3.5 in Kapitel 3.3), der die Strecke $\overline{\Gamma M}$ halbiert. Dies hat keine Auswirkung auf die Volumenbrillouinzone. Die Photoemissionsmessungen dieser Arbeit sind ausschließlich in diesen beiden Spiegelebenen durchgeführt worden. Da \mathbf{k}_{\parallel} in einer Messung über den Elektronenemissionswinkel θ und die kinetische Energie E_{kin} vollständig bestimmt ist, kann die Position der Adsorbatzustände in der Oberflächenbrillouinzone eindeutig gemessen werden. Es gilt:

$$|\mathbf{k}_{\parallel}| = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{E_{kin}} \sin \theta. \quad (6.1)$$

Dabei sind die unterschiedlichen Austrittsarbeiten von Probe und Analysator zu berücksichtigen (vgl. Kapitel 2.1.1). Eine Identifikation der Adsorbatzustände erfolgt zunächst über den Vergleich mit den Spektren der unbedeckten Cu(100)-Oberfläche. Eindeutig wird das Ergebnis erst durch Nachweis des selben Zustands mit verschiedenen Photonenenergien. Ein in der Oberfläche lokalisierter Zustand zeigt keine Dispersion mit \mathbf{k}_{\perp} . Auf diese Weise ist es möglich z.B. Umklappprozesse der Volumenzustände von den Adsorbatzuständen zu unterscheiden. Durch die (2×2) -Überstruktur können neue Umklapp-Peaks mit einem Gittervektor der Größe $\overline{\Gamma M'}$ entstehen. Ein Umklappen zweidimensionaler Zustände kann über die Änderung der Photonenenergie jedoch nicht identifiziert werden.

Zur Bestimmung der elektronischen Struktur wurden Messungen mit drei unter-

schiedlichen Gasen für die Gasentladung benutzt: Helium liefert UV-Licht mit einer Photonenenergie bei $\hbar\omega = 21,22$ eV. Mit Neon und Argon tragen jeweils zwei dicht beieinander liegende Photonenenergien zum Photoemissionsspektrum bei: Die Neon-Linien haben Energien von $\hbar\omega_1 = 16,85$ eV und $\hbar\omega_2 = 16,67$ eV, Argon $\hbar\omega_1 = 11,83$ eV und $\hbar\omega_2 = 11,62$ eV. In den folgenden Kapiteln sind die Spektren und die Dispersion der Adsorbatpeaks für die beiden Spiegelebenen dargestellt. Der Kristall wurde für diese Messungen mit ca. 2 mC Stickstoff präpariert. Gemäß den Ergebnissen aus Kapitel 6.2 ist die Oberfläche damit nicht voll bedeckt. Die Stickstoff-Inseln sollten im Mittel recht groß sein, aber es sollten sich noch keine Gräben gebildet haben, wie sie bei Vollbedeckung entstehen. Mit LEED-Messungen wurde dies zusätzlich überprüft: Die zusätzlichen Reflexe neben den Kupfer-Hauptreflexen, die durch die Inselüberstruktur entstehen, konnten bei dieser Bedeckung beobachtet werden.

Γ XWK

Abbildungen 6.10 und 6.11 zeigen Winkelserien von Photoemissionsspektren in der Γ XWK-Spiegelebene für Photonenenergien von $\hbar\omega = 21,22$ eV für s- und p-polarisiertes Licht. Bei s-polarisiertem Licht stehen der Elektrische-Feld-Vektor \mathbf{E} und das Vektorpotential \mathbf{A} senkrecht zur Lichteinfallsebene, bei p-polarisiertem Licht in der Lichteinfallsebene. Die Lichteinfallsebene entspricht bei diesen Messungen gerade der Spiegelebene.

Durch die Benutzung von linear polarisiertem Licht und unter Berücksichtigung der Dipolauswahlregeln kann die Symmetrie der Adsorbatzustände ermittelt werden. S-polarisiertes Licht regt nur ungerade Zustände an, deren Orbitale in x-Richtung ausgerichtet sind. P-polarisiertes Licht führt zu den geraden Zuständen mit Orientierung der Orbitale in y- oder z-Richtung. Zusätzlich ist zu beachten, dass die Cu(100)-Oberfläche vierzählig ist, d.h. x- und y-Richtung sind äquivalent zueinander. Zum Beispiel sind deshalb die durch die Stickstoff $2p_x$ und $2p_y$ Orbitale induzierten Adsorbatzustände entartet. Dies gilt aber nur, wenn durch die Adsorption des Stickstoffs keine Umstrukturierung der Oberfläche erfolgt, so dass die vierzählige Symmetrie zerstört wird, wie sie z.B. von WOODRUFF et al. in [65] postuliert wird. Allerdings wird eine solche Aufspaltung der Bänder durch die Rekonstruktion der Oberfläche recht klein sein, so dass fraglich ist, ob sie mit dem PES-Experiment aufgelöst werden kann. Der Effekt kann auch durch die sehr große intrinsische Linienbreite der Adsorbatzustände verdeckt werden.

Abbildungen 6.12 - 6.14 zeigen die Dispersion einiger ausgewählter Adsorbatpeaks. Zwei der Adsorbatbänder dispergieren um den neuen Symmetriepunkt \overline{M} und verhalten sich wie fast freie Elektronen. Die in Abbildung 6.12 dargestellte Dispersionsparabel ($E_i(\mathbf{k}_{\parallel}) = V_0 + \frac{\hbar^2}{2m^*} \mathbf{k}_{\parallel}^2$) lässt sich mit einer effektiven Masse $m^* = -1,49 m_0$ und dem Potential $V_0 = -1,26$ eV anpassen. Der Adsorbatzustand hat gerade Symmetrie, da er mit p-polarisiertem Licht angeregt wird. Der mit $V_0 = -5,72$ eV gebundene, ungerade Zustand (Anregung mit s-pol. Licht)

6.3 Elektronische Struktur des Adsorbatsystems

hat eine effektive Masse von $m^* = +2,8 m_0$. Der stark bedeckungsabhängige Adsorbatzustand (vgl. Kapitel 6.2.4), der mitten in den d-Bändern bei Energien um $E_i = -3,2 \text{ eV}$ zu beobachten ist, zeigt keine quasifreie Elektronenparabel um \bar{M} (Abbildung 6.13).

Cu(100)c(2x2)N Γ XWK $\hbar\nu=21.22\text{eV}$ s-pol.

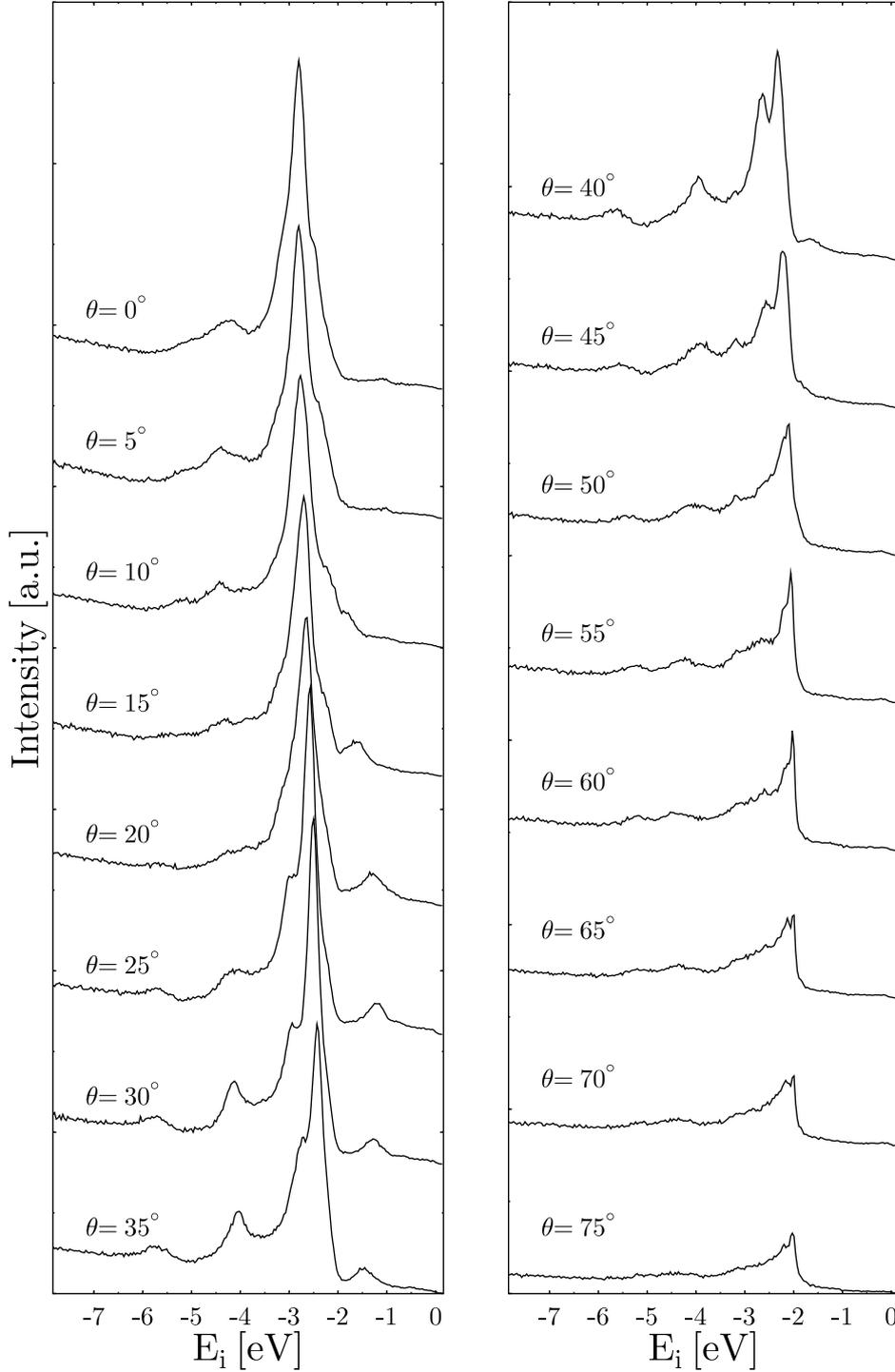


Abbildung 6.10: Photoemissionsspektren der Cu(100)c(2x2)N-Oberfläche für verschiedene Elektronenemissionswinkel θ in der Γ XWK-Spiegelebene. Die Messungen wurden mit s-polarisiertem Licht mit der Photonenenergie $\hbar\omega = 21,22$ eV durchgeführt.

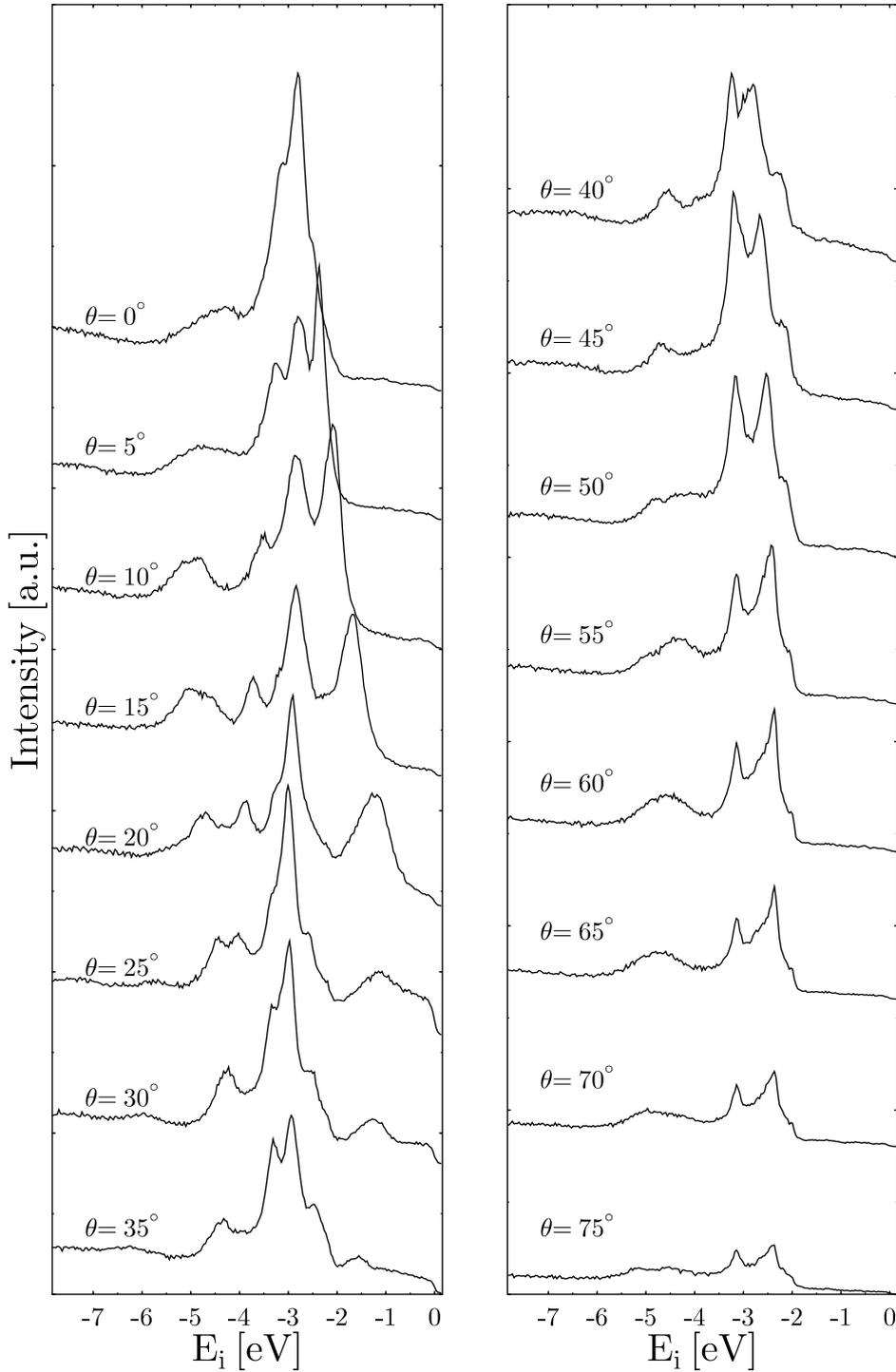
Cu(100)c(2x2)N Γ XWK $\hbar\nu=21.22\text{eV}$ p-pol.

Abbildung 6.11: Photoemissionsspektren der Cu(100)c(2x2)N-Oberfläche für verschiedene Elektronenemissionswinkel θ in der Γ XWK-Spiegelebene. Die Messungen wurden mit p-polarisiertem Licht mit der Photonenenergie $\hbar\omega = 21,22\text{eV}$ durchgeführt.

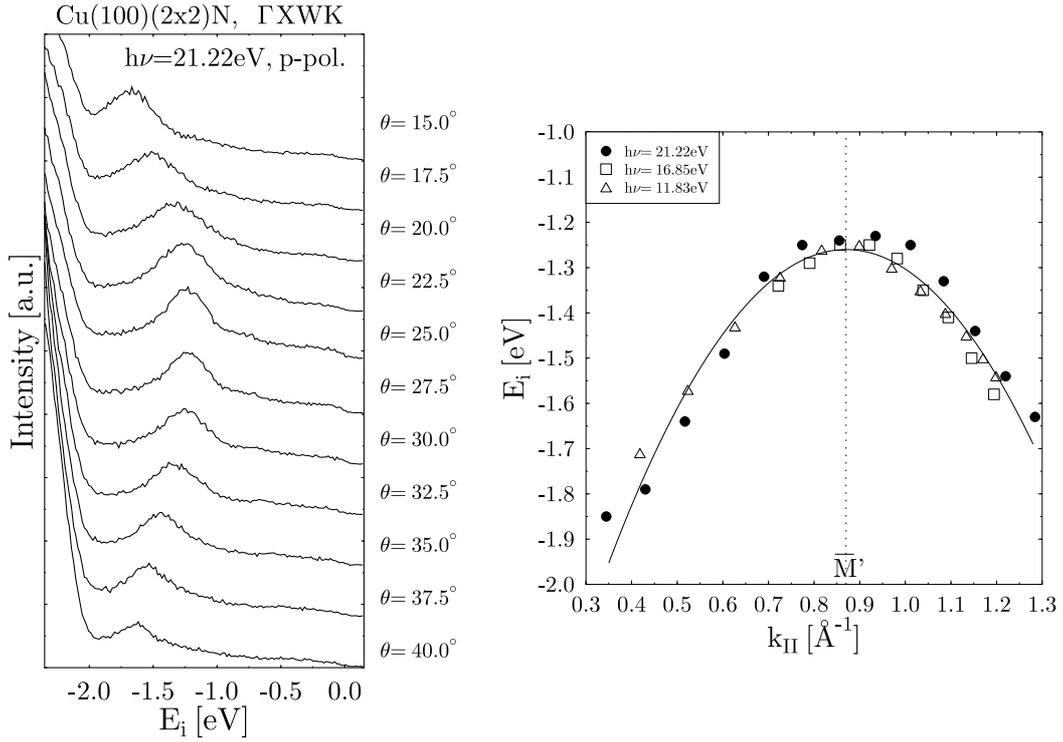


Abbildung 6.12: Links: He-I-Photoemissionsspektren eines Adsorbatzustands in Abhängigkeit vom Elektronenemissionswinkel θ . Die Spektren wurden in der Γ XWK-Spiegelebene mit p-polarisiertem Licht aufgenommen. Rechts: Dispersion des Adsorbatepeaks um den Symmetriepunkt \bar{M}' . Dargestellt sind auch die Daten, die aus Messungen mit anderen Photonenenergien gewonnen wurden. Die effektive Masse der quasifreien Elektronenparabel beträgt $m^* = -1,5 m_0$, und der Parabelscheitelpunkt liegt bei $V_0 = -1,26\text{ eV}$.

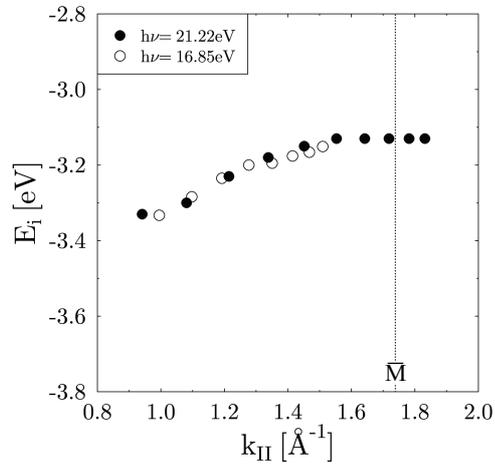


Abbildung 6.13: Dispersion des stark bedeckungsabhängigen Adsorbatzustands (Abb. 6.7) entlang der $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Linie. Die Datenpunkte stammen aus den Winkelserien in Abbildung 6.11 (p-pol. Licht), und Messungen mit Neon für die Gasentladung.

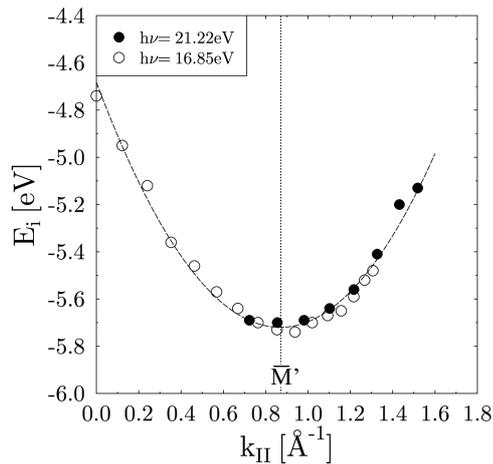


Abbildung 6.14: Dispersion um den Symmetriepunkt \bar{M}' eines bindenden Adsorbatzustands (s-pol.Licht). Quasifreie Elektronenparabel: $m^* = +2,8 m_0$, $V_0 = -5,72 \text{ eV}$.

FLUX

Abbildungen 6.15 und 6.16 zeigen Winkelserien von Photoemissionsspektren in der FLUX-Spiegelebene für Photonenenergien von $\hbar\omega = 21, 22$ eV für s- und p-polarisiertes Licht.

Photoemissionsspektren eines Adsorbatpeaks, der sehr nah an der Fermikante um den Symmetriepunkt \bar{X} dispergiert, sind in Abbildung 6.17 dargestellt. In den Spektren ist zusätzlich ein weiterer Adsorbatpeak und das Kupfer-Volumensp-Band zu sehen, das leider einen Großteil der Dispersion des ersten Adsorbatzustands verdeckt. Dieser Adsorbatzustand zeigt ein äußerst auffallendes Verhalten, da er bei der Dispersion in Richtung Fermikante ungewöhnlich schnell schmal wird, und seine Peakhöhe rasch zunimmt. Er scheint die Fermikante aber nicht zu schneiden sondern nur knapp zu berühren. Würde der breite Peak nur Richtung Fermikante dispergieren und von ihr abgeschnitten werden, so würde die Linie zwar schmaler, aber die Zählrate nicht größer sondern kleiner. Dieser Adsorbatzustand wird in Kapitel 6.4.2 noch genauer diskutiert. In der Nähe der Fermikante spielen Vielteilcheneffekte eine größere Rolle und können an diesem Übergang beobachtet werden. Die quasifreie Elektronenparabel des Übergangs wird durch $m^* = -1,38 m_0$ und $V_0 = -0,10$ eV bestimmt.

In Abbildung 6.18 ist die Dispersion eines mit s-polarisiertem Licht angeregten Adsorbatzustands um \bar{X} dargestellt.

Abbildung 6.19 zeigt noch einmal in Gesamtübersicht die Dispersion aller als Adsorbatzustände identifizierter Photoemissionslinien. In der Übersicht ist zu erkennen, dass die Dispersion entlang der $\bar{\Gamma X}$ -Richtung wesentlich stärker ist als entlang $\bar{\Gamma M}$. Die $\bar{\Gamma X}$ -Richtung läuft diagonal über die Stickstoff-Inseln hinweg, die $\bar{\Gamma M}$ -Richtung entspricht der Längsrichtung parallel zu den Inseln. Dieses Ergebnis widerspricht zunächst der Annahme, dass es sich bei dem Stickstoff-Adsorbatsystem um quasi-nulldimensionale, selbstorganisierte Inseln handelt. Eine starke Dispersion sollte nur entlang ausgedehnter Strukturen zu beobachten sein. Offensichtlich ist die Wechselwirkung zwischen den Kupfer- und Stickstoff-Atomen sehr stark. Der Einfluss der quasi-nulldimensionalen Inseln ist in der elektronischen Struktur nicht zu bemerken. Diese kann nur aufgelöst werden, wenn die Energieauflösung gut und die Linienbreiten der Photoemissionslinien schmal genug sind: Eine Insel besteht aus etwa 20 Einheitszellen entlang der [010]- bzw. [001]-Richtung ($\bar{\Gamma M}$). Die Aufspaltung eines Bandes in diskrete Zustände erfolgt daher mit einem Abstand von $1/20$ der Bandbreite. Bei einem um 1 eV dispergierenden Band (z.B. von $\bar{\Gamma}$, $E_i = -5$ eV nach \bar{M} mit $E_i = -6$ eV) beträgt der Abstand der diskreten Eigenzustände immerhin 50 meV. Die Lebensdauer der Adsorbatzustände ist jedoch sehr kurz, die Linienbreite wesentlich größer als 50 meV, so dass eine solche Aufspaltung von den sehr breiten Photoemissionslinien überdeckt wird.

Cu(100)c(2x2)N Γ LUX $h\nu=21.22\text{eV}$ s-pol.

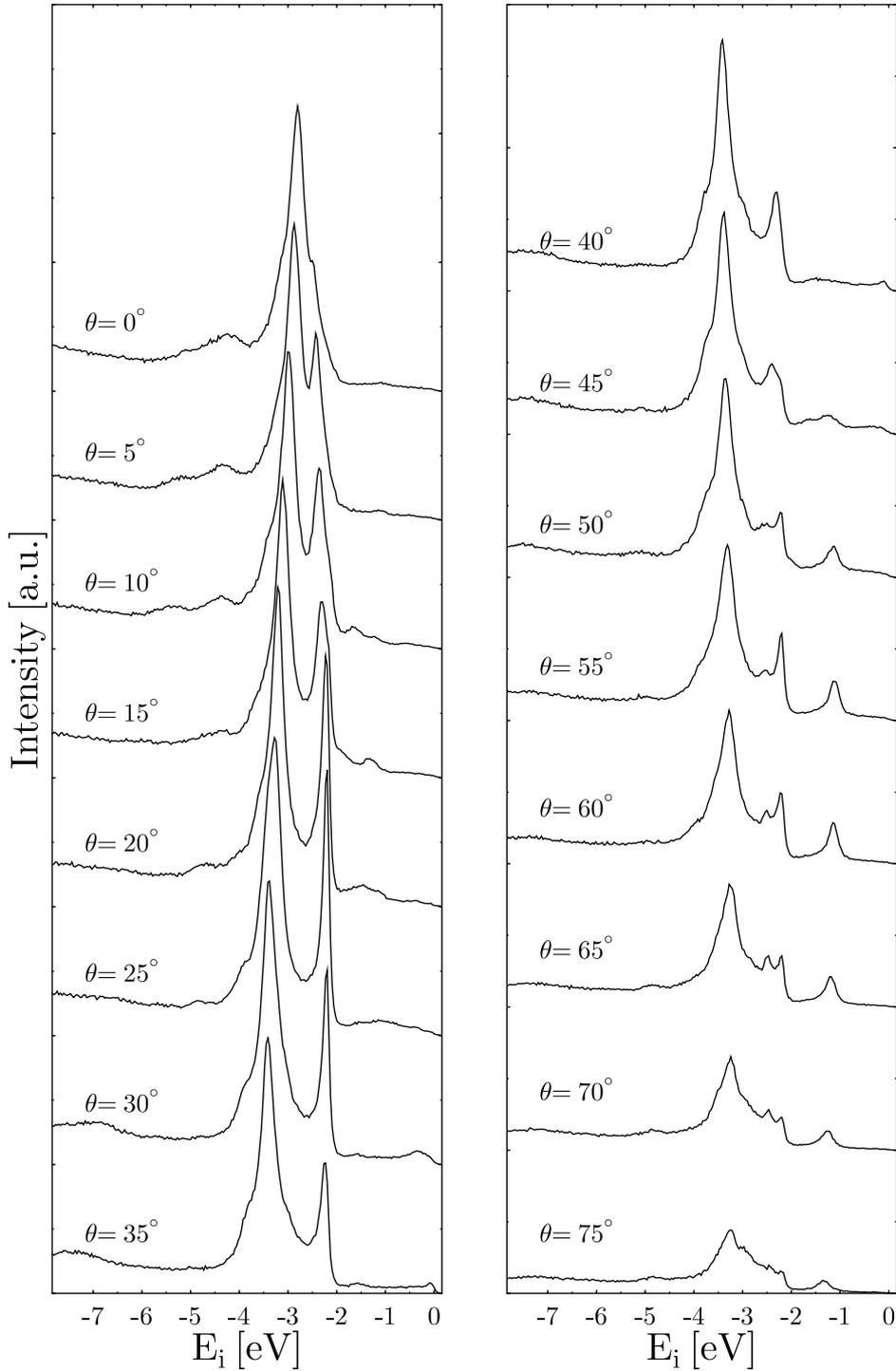


Abbildung 6.15: Photoemissionsspektren der Cu(100)c(2x2)N-Oberfläche für verschiedene Elektronenemissionswinkel θ in der Γ LUX-Spiegelebene. Die Messungen wurden mit s-polarisiertem Licht mit der Photonenenergie $\hbar\omega = 21.22\text{eV}$ durchgeführt.

Cu(100)c(2x2)N Γ LUX $h\nu=21.22\text{eV}$ p-pol.

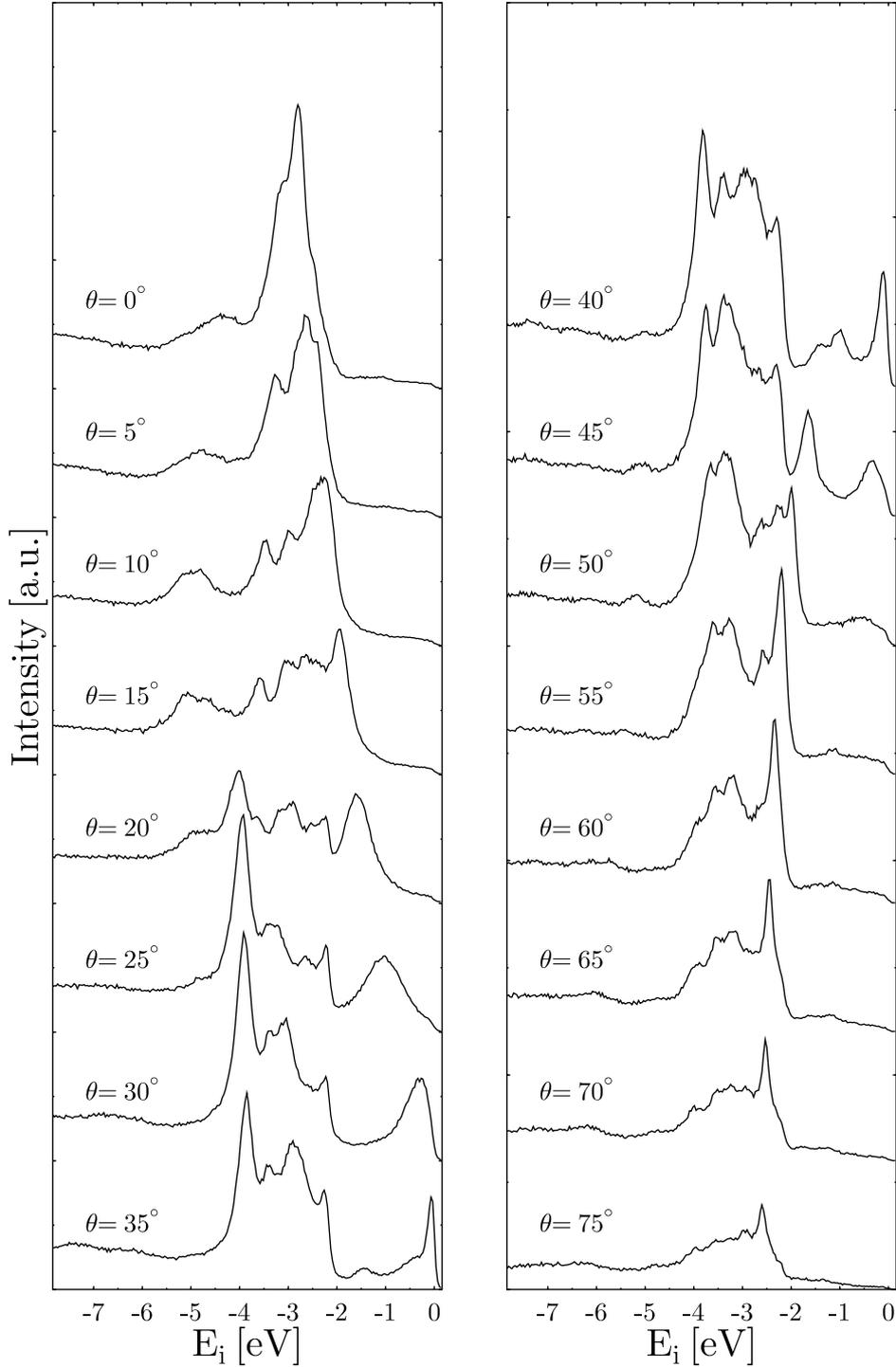


Abbildung 6.16: Photoemissionsspektren der Cu(100)c(2x2)N-Oberfläche für verschiedene Elektronenemissionswinkel θ in der Γ LUX-Spiegelebene. Die Messungen wurden mit p-polarisiertem Licht mit der Photonenenergie $\hbar\omega = 21.22$ eV durchgeführt.

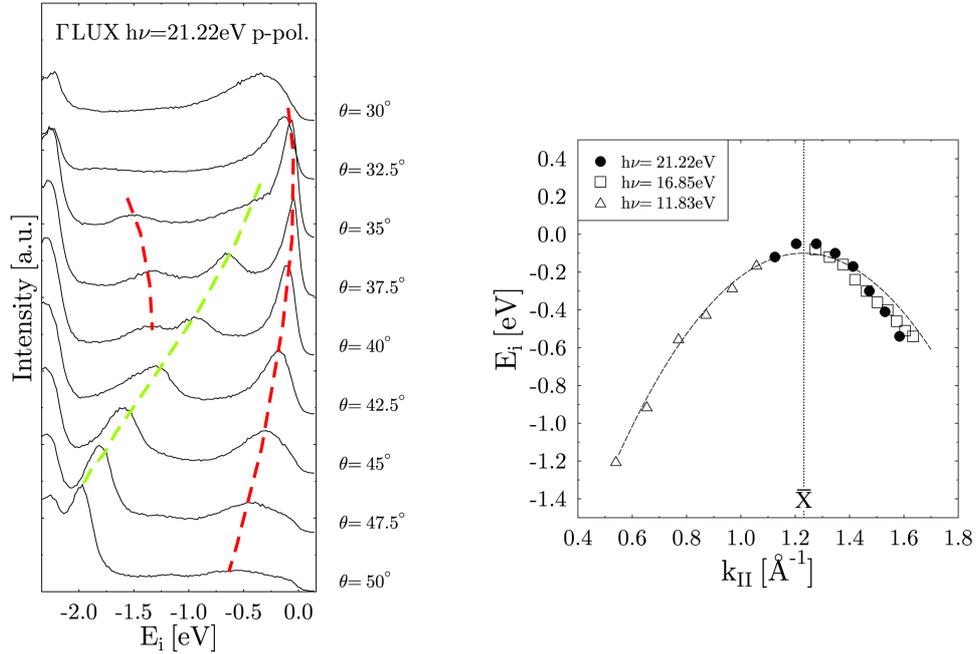


Abbildung 6.17: Links: He-I-Winkelserie (p-pol. Licht) in der FLUX-Spiegelebene. Die Dispersion drei verschiedener Zustände ist zu beobachten: Ein Volumen-sp-Band-Peak (grün) und zwei Adsorbatzustände (rot), wobei einer der beiden die Fermikante streift. Seine Dispersion um \bar{X} ist im Graphen rechts dargestellt. Die quasifreie Elektronenparabel zeigt eine effektive Masse von $m^* = -1,4 m_0$ und den Scheitelpunkt bei $V_0 = -0,1$ eV.

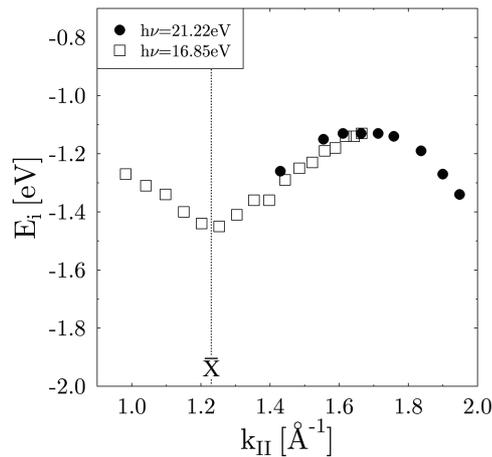


Abbildung 6.18: Dispersion eines Adsorbatzustands um den Symmetriepunkt \bar{X} , Anregung mit s-polarisiertem Licht.

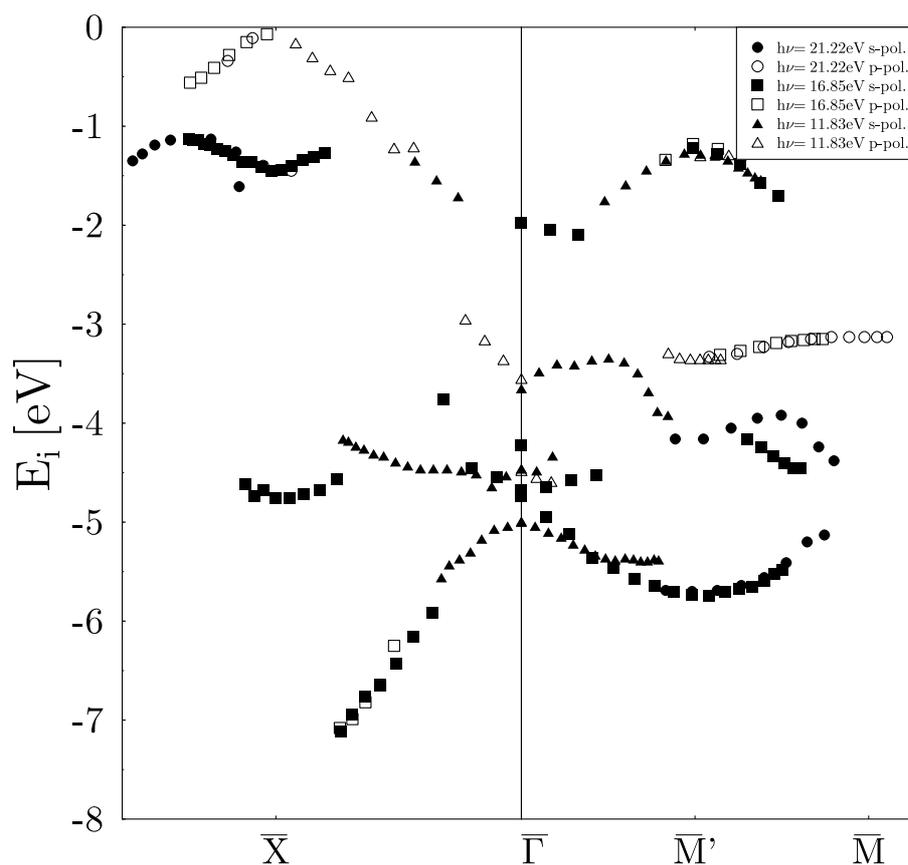


Abbildung 6.19: Oberflächenbandstruktur der durch Stickstoff induzierten besetzten Adsorbatzustände auf der Cu(100)-Oberfläche in den Spiegelebenen $\bar{\Gamma}\bar{M}$ und $\bar{\Gamma}\bar{X}$. Die Messungen wurden mit verschiedenen Photonenenergien und Polarisationen des Lichts durchgeführt.

6.3.3 Theoretische Berechnungen der Bandstruktur

Abbildung 6.20 zeigt neuste Ergebnisse aus Slab-Rechnungen von A. POSTNIKOV für das Adsorbatsystem. Die Rechnungen wurden nach der Full-Augmented-Plane-Wave-Methodik mit dem Wien2k-Code für einen 10 Atome hohen Slab durchgeführt. In der Darstellung sind alle Bänder sowohl für die Kupfer- als auch für die Stickstoff-Atome in der Oberflächenbrillouinzone dargestellt. Der Ausschnitt der Oberflächenbrillouinzone ist nur ein Bruchteil der in Abbildung 6.19 gezeigten. Mit dicken, blau unterlegten, Kreisen sind die Stickstoff-Adsorbatozustände gekennzeichnet. Die Theorieergebnisse zeigen sowohl Abweichungen als auch Übereinstimmungen mit den Messergebnissen.

Die projizierte Bandlücke bei $\bar{\Gamma}$ mit Energien $E > 2$ eV oberhalb der Fermikante (vgl. Abbildung 5.7) ist auf der Stickstoff-bedeckten Oberfläche nicht mehr vorhanden. Dies liegt an dem durch die Überstruktur zusätzlich möglichen Umklappprozess von \bar{M}' , wodurch die Volumenbänder bei \bar{M} nach $\bar{\Gamma}$ umgeklappt werden. Die d-Band-Oberkante liegt in den Rechnungen bei $E = -1,5$ eV. Bei Kupfer ist die d-Band-Oberkante eigentlich bei $E = -2,0$ eV zu finden. Um die korrekten Energien zu erhalten, muss die gesamte Energieskala entsprechend um $0,5$ eV nach oben verschoben werden. Nur wenige der gemessenen Adsorbatozustände lassen sich in der Rechnung wiederfinden. Die mit den Messungen vergleichbaren Bänder sind mit roten Linien markiert. Ein Band dispergiert von \bar{X} bei $-7,5$ eV nach $\bar{\Gamma}$ (-5 eV) und schließlich nach \bar{M}' mit $E \approx -6$ eV (in Übereinstimmung mit Rechnungen aus der Literatur, Kapitel 6.3.1). Es zeigt xy-artige Symmetrie. Mit den gleichen Bindungsenergien konnte es in den Photoemissionsspektren mit s-Licht gemessen werden. Aufgrund der Entartung der x- und y-Richtung sollte es auch mit p-Licht nachgewiesen werden können, was für einige wenige Messpunkte auch gelang. Dass nicht bei allen Energien bzw. \mathbf{k}_{\parallel} -Vektoren der Übergang mit p-Licht zu beobachten ist, lässt sich mit der geringen Intensität der Peaks begründen. Außerdem ändert sich die y-Komponente des Vektorpotentials mit dem Lichteinfallswinkel, wodurch die Intensität des Übergangs, je nach Symmetrie des Impulsübergangsmatrixelements $\mathbf{P}_{\mathbf{fi}}$, stark vom Lichteinfallswinkel abhängt. Die Energiekorrektur um $0,5$ eV für die d-Bänder bewirkt in diesem Fall, dass die energetische Position des berechneten Bandes um $0,5$ eV zu klein wird.

Von Γ nach \bar{M}' dispergiert ein Band von der d-Band-Oberkante Richtung Fermienergie. Dieses Band wird in den Messungen mit gleichem Dispersionsverhalten beobachtet. Jedoch liegt es auch nach der Energieverschiebung der Skala noch um $0,5$ eV zu hoch. Die berechnete xy-Symmetrie stimmt mit den Messergebnissen überein. Bei \bar{X} liegen einige berechnete Bänder nah an der Fermikante. Eines zeigt eine gute Übereinstimmung mit einem gemessenen Adsorbatozustand bei $E_i = -0,1$ eV, die nach der Energiekorrektur nur wenig schlechter wird. Dieser Übergang wurde ausschließlich mit p-polarisiertem Licht gemessen, was auf eine z-artige Symmetrie schließen lässt: Die Theorie zeigt hier einen Adsorbatozustand, der durch den Überlapp der Kupfer-Bänder mit den Stickstoff- $2p_z$ -Orbitalen ent-

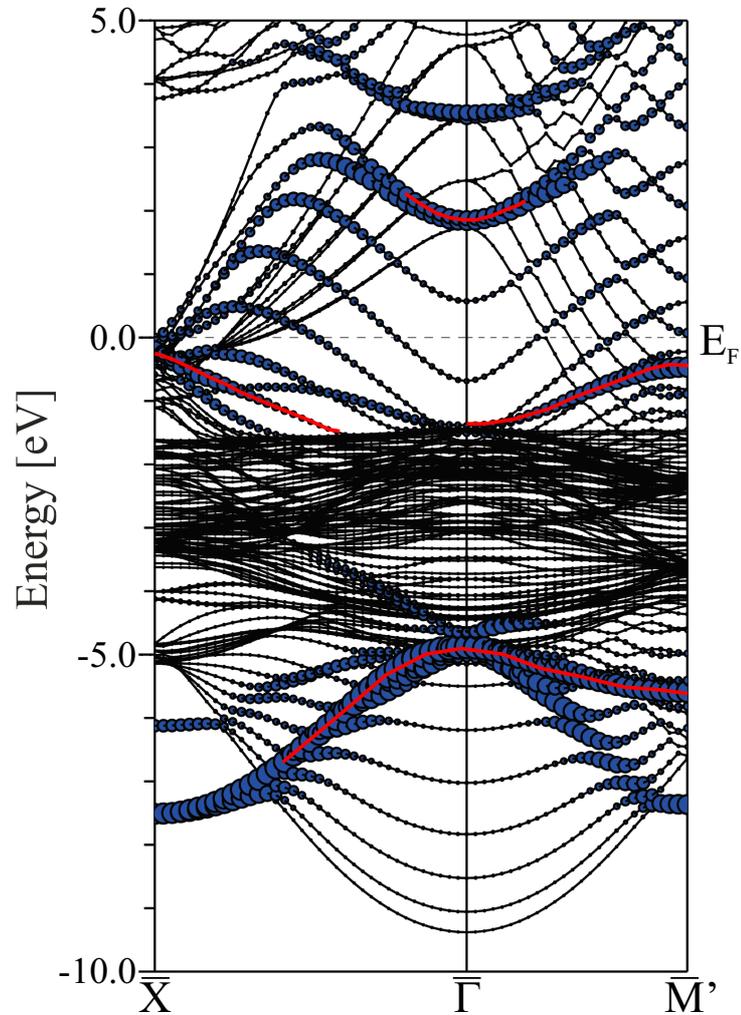


Abbildung 6.20: Slab-Bandstruktur für das Stickstoff-Adsorbatsystem nach A. POSTNIKOV. Die Stickstoff-Adsorbatsbänder sind mit blauen Punkten dargestellt. Mit den Messungen vergleichbare Adsorbatsbänder wurden zusätzlich rot markiert. Die Energieposition der d-Bänder zeigt, dass die gesamte Energielage der Bänder um ein halbes Elektronenvolt zu kleineren Energien verschoben werden muss, da die d-Band-Oberkante von Kupfer bei $E = -2,0$ eV bzgl. der Fermikante liegt.

steht. Das entsprechende bindende p_z -Orbital liegt bei ca. -6 eV bei \bar{X} , konnte in den Messungen aber nicht identifiziert werden. In den Messungen findet sich in der Nähe nur ein Adsorbatzustand bei etwa $E = -4,7\text{ eV}$, der allerdings mit s-Licht angeregt wird, also keine gerade Symmetrie zeigt.

Zwischen den d-Bändern ist in den Rechnungen kein einziger Adsorbatzustand zu erkennen. Die starke Überlagerung mit der großen Anzahl von d-Bändern macht die Bestimmung von Adsorbatzuständen in diesem Energiebereich schwierig. In den Messungen konnten dagegen zahlreiche Adsorbatzustände zwischen den Kupfer-d-Bändern zweifelsfrei bestimmt werden.

Mit Hilfe der Rastertunnelspektroskopie konnte in Übereinstimmung mit den Rechnungen ($E = +2,35\text{ eV}$) ein unbesetzter Zustand bei $E = +2,1\text{ eV}$ gemessen werden, der eine ähnliche effektive Masse hat: Die Theorie sagt eine effektive Masse von $m^* = 0,6 m_0$ vorher, die Simulation der dI/dV -Karten gelingt sehr gut mit $m^* = 0,75 m_0$ (vgl. Kapitel 5.2.2).

6.4 Elektron-Phonon-Kopplung im zweidimensionalen Adsorbatsystem

Die Elektron-Phonon-Kopplung ist ein Vielteilcheneffekt mit starker Auswirkung auf die makroskopischen Eigenschaften von Metallen. Wie in Kapitel 2.1.2 im Abschnitt über die Elektron-Phonon-Wechselwirkung beschrieben, bewirkt sie nicht nur eine Verkürzung der Lebensdauer elektronischer Zustände, also eine Zunahme der Linienbreite mit der Temperatur, sondern in der Nähe der Fermikante eine Renormierung der Dispersion und damit eine Änderung der effektiven Masse um einen Faktor $(1 + \lambda)$. λ ist der sogenannte „mass enhancement parameter“. Er gibt die Stärke der Kopplung an phononische Zustände und die Größe der damit verbundenen Renormierung der Energiedispersion an. Die Renormierung hat direkten Einfluss auf die Wärmekapazität und die elektrische Leitfähigkeit eines Materials. Außerdem spielt die Elektron-Phonon-Wechselwirkung für die konventionelle Supraleitung eine entscheidende Rolle: Sie ist der Kopplungsmechanismus für die Bindung der Elektronen zu Cooper-Paaren. Die Bestimmung des Kopplungsparameters λ ist folglich von großer Bedeutung für die Charakterisierung eines Kristalls oder einer Oberfläche. Mit Photoemissionsexperimenten ist es schwierig, den Einfluss der Elektron-Phonon-Wechselwirkung in dreidimensionalen Systemen zu bestimmen. Für das Volumen eines Kristalls ist der Einfluss des Endzustands in Photoemissionsspektren so groß, dass eine eindeutige Trennung und Charakterisierung des Vielteilcheneffekts oft nicht möglich ist (vgl. Kapitel 2.1.3). Für zweidimensionale Systeme wie Oberflächenzustände, Adsorbatzustände, dünne Schichten oder geschichtete Hochtemperatur-Supraleiter kann in detaillierten Studien die winkelaufgelöste Photoemission jedoch genutzt werden, um sowohl Real- als auch Imaginärteil der Selbstenergie als Funktion des Wellenzahlvektors, der Bindungsenergie und der Temperatur zu bestimmen [109]. Real- und Imaginärteil der Selbstenergie liefern ähnliche Informationen, da sie über die Kramers-Kronig-Relation verknüpft sind.

6.4.1 Temperaturabhängigkeit der Linienbreite

Der Kopplungsparameter λ lässt sich auf zwei Arten aus den Photoemissionsspektren ermitteln: Die erste, in diesem Kapitel vorgestellte Methode, ist die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite eines zweidimensionalen Zustands, also die Bestimmung von λ über den Imaginärteil der Selbstenergie. Abbildung 6.21 zeigt temperaturabhängige Spektren eines Adsorbatzustands des Cu(100)c(2x2)N-Adsorbatsystems. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Adsorbatpeak mit sinkender Temperatur schmaler wird und die Peakhöhe zunimmt. Außerdem zeigt er eine starke Verschiebung der Bindungsenergie mit der Temperatur. Die Linienform ist leicht asymmetrisch, was sowohl auf die endliche Winkelauflösung während des Experiments zurückzuführen ist, als auch auf die Streuung der Photolöcher

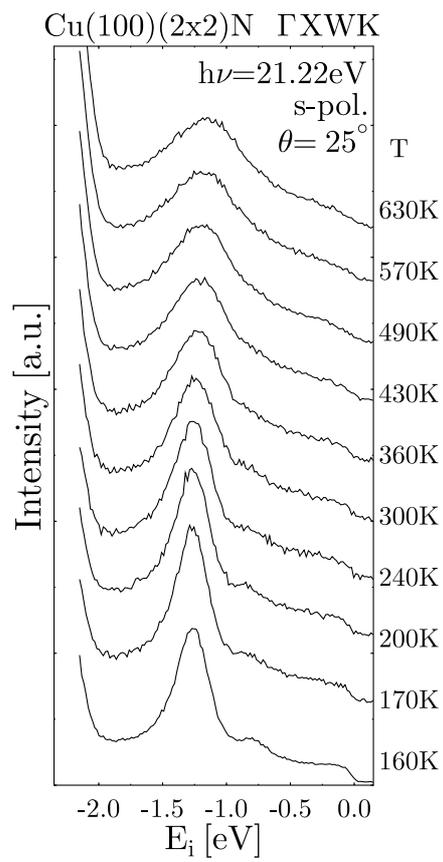


Abbildung 6.21: Temperaturserie eines Adsorbatpeaks bei \overline{M} .

an zahlreichen Defekten [25]. Um den Einfluss der endlichen Winkelauflösung möglichst gering zu halten, wurden die Temperaturserien der verschiedenen Adsorbatpeaks an den Symmetriepunkten der Oberflächenbrillouinzone durchgeführt, wo die Dispersion flach verläuft. Die gesamte Linienbreite wurde nach Abzug eines linearen Untergrundes für die Sekundärelektronen bestimmt. Für die stark asymmetrische Photoemissionslinie bei \bar{X} (Abbildung 6.25) wurde nur die rechte Halbwertsbreite ausgewertet ($\Gamma = 2 \cdot \text{HWHM}_{\text{rechts}}$), da für sie der Einfluss von Defekten verschwindet. Dies ist abhängig von dem Vorzeichen der Krümmung der Dispersionskurve. Für negative effektive Massen ist die Dispersionsparabel nach unten, zu kleineren Energien E_i geöffnet. Dadurch wird die linke Peakhälfte auf der Seite mit den kleineren Energien stärker verbreitert. Für positive effektive Massen ist der Effekt gerade an der rechten Peakhälfte zu beobachten. Die Photoemissionslinie ist zusätzlich durch die endliche Energieauflösung verbreitert. Da sowohl die Verbreiterung durch die Energie- als auch Winkelauflösung nicht temperaturabhängig sind, bedeutet dies, dass die Datenpunkte eine temperaturunabhängige Verschiebung zu größeren Energien zeigen. In Abbildung 6.23 links sind die Linienbreiten in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Der Zusammenhang zwischen Linienbreite und Temperatur ist für hohe Temperaturen und kleine Phononenenergien linear, unabhängig von dem für das Phononenspektrum angenommene Modell:

$$\Gamma_{e-ph}(T) = 2\pi\lambda k_B T. \quad (6.2)$$

Aus der Steigung der Linienbreite mit der Temperatur lässt sich folglich direkt der Kopplungsparameter λ bestimmen. Für eine genauere Analyse wurde angenommen, dass die Adsorbatzustände im Wesentlichen an die durch die Adsorbatatome induzierten optischen Phononen koppeln. Das Phononenspektrum kann dann durch das Einsteinmodell bei der jeweiligen Phononenenergie beschrieben werden, wie in Kapitel 2.1.2 erläutert. Die Linienbreite zeigt damit folgende Abhängigkeit von der Temperatur:

$$\Gamma_{e-ph} = \pi\lambda\omega_E(1 - f(E_i - \omega_E) + 2n(\omega_E) + f(E_i + \omega_E)). \quad (6.3)$$

Die größte Abweichung vom linearen Verlauf ist erst bei niedrigen Temperaturen zu erkennen. Mit dem verwendeten Probenhalter konnten keine tieferen Temperaturen als 150 K erreicht werden, weshalb Messpunkte unterhalb 150 K, die eine genauere Bestimmung der Eliashbergfunktion erlauben würden, fehlen. Abbildung 6.22 zeigt im Vergleich die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite für verschiedene Modelle der Phononenzustandsdichte. Dargestellt ist die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite für das dreidimensionale und zweidimensionale Debye-Modell, das Einstein-Modell sowie die lineare Näherung $\Gamma = 2\pi\lambda k_B T$ für hohe Temperaturen. Die entscheidenden Parameter sind hierbei die Phononenenergien in den jeweiligen Modellen: Für Kupfer ist die Debye-Phononenenergie des Volumens $\omega_{DB} = 27$ meV. Die Debye-Phononenenergie der Oberfläche ω_{DS}

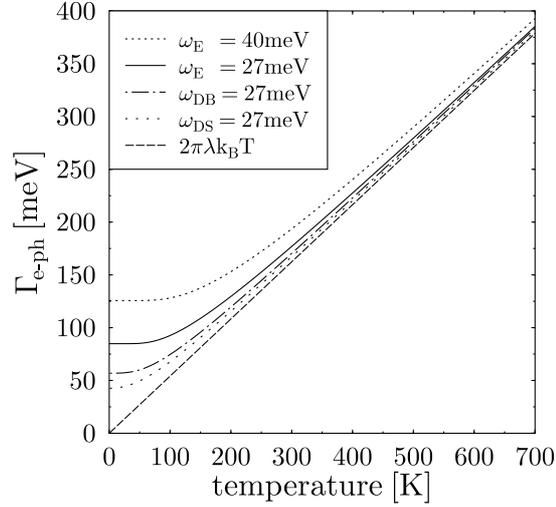


Abbildung 6.22: Temperaturabhängigkeit der Linienbreite für verschiedene Phononenmodelle und dem Kopplungsparameter $\lambda = 1.0$: Einstein-Modell mit $\omega_E = 40 \text{ meV}$ und $\omega_E = 27 \text{ meV}$; zweidimensionales Debye-Modell mit $\omega_{DS} = 27 \text{ meV}$; dreidimensionales Debye-Modell mit $\omega_{DB} = 27 \text{ meV}$; lineare Näherung für hohe Temperaturen: $\Gamma = 2\pi\lambda k_B T$.

kann von der des Volumens erheblich abweichen [110]. Zum Vergleich ist in der Abbildung die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite ebenfalls für $\omega_{DS} = 27 \text{ meV}$ gezeigt. Für das Einstein-Modell wurde $\omega_E = 40 \text{ meV}$ gewählt, die Phononenenergie des senkrecht zur Oberfläche schwingenden, optischen Phonons bei $\bar{\Gamma}$ [103]. Im Einstein-Modell spielt die Phononenenergie eine große Rolle. Je größer die Phononenenergie wird, desto weiter wird die Kurve $\Gamma(T)$ zu breiteren Linien verschoben. Deshalb ist zur Verdeutlichung dieser Verschiebung die Funktion auch für das Einstein-Modell mit $\omega_E = 27 \text{ meV}$ dargestellt. Nur bei tiefen Temperaturen sind große Abweichungen von der linearen Näherung zu erkennen. Das Einstein-Modell zeigt die größte Abweichung von der linearen Näherung (6.2). Je größer die Phononenenergie ist, an die der Zustand koppelt, desto größer wird die Linienbreite bei $T = 0 \text{ K}$. Der y-Achsenabschnitt Γ_0 lässt sich allerdings an die Datenpunkte beinahe beliebig anpassen durch die Wahl der temperaturunabhängigen Beiträge der Elektron-Elektron- und Elektron-Defekt-Streuung. Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung liegt für Kupfer-Volumenzustände in einem Bereich von $\Gamma_{e-e} = 30 \text{ meV}$ bei einer Bindungsenergie von $E_i = -1 \text{ eV}$ (vgl. Abb. 2.4). Den wesentlich größeren Anteil an der gesamten Linienbreite dürfte bei dem Stickstoffadsorbatsystem die Defektstreuung spielen. Die extrem breiten Adsor-

batlinien deuten auf ihren großen Anteil hin. Rastertunnelspektroskopieaufnahmen und die hohe Hintergrundhelligkeit in LEED-Aufnahmen zeigen ebenfalls, dass durch das Besputtern der Oberfläche mit Stickstoff diese stark aufgeraut wird. Versuche, die Adsorbatlinienbreite durch unterschiedliche Ausheilprozesse zu schmälern, zeigten nur einen geringen Effekt. Um den Einfluss der Defekte auf die Linienbreite zu bestimmen, ist ein Vergleich der Photoemissionsmessungen mit Rastertunnelspektroskopiemessungen hilfreich. Aufgrund des von $\mathbf{k}_{\parallel} = 0$ abweichenden Wellenzahlvektors dieser Adsorbatzustände ist die Wahrscheinlichkeit, sie in STS-Spektren zu beobachten, jedoch gering. Tatsächlich konnte in den gemessenen dI/dV -Kurven kein besetzter Adsorbatzustand identifiziert werden (vgl. Kapitel 5.2.1).

Drei verschiedene Adsorbatpeaks wurden temperaturabhängig gemessen. Abbildung 6.23 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite des in Abbildung 6.21 gezeigten Adsorbatpeaks beim Symmetriepunkt \overline{M} in der ΓXWK -Spiegelebene. Seine Bindungsenergie bei Raumtemperatur beträgt $E_i = -1,25$ eV. Aus dem linearen Fit mit (6.2) wird der Kopplungsparameter für die Elektron-Phonon-Kopplung bestimmt zu $\lambda = 1,26$. Das Einstein-Modell liefert mit $\omega_E = 40$ meV $\lambda = 1,40$. Eine Anpassung mit der zur Oberfläche parallelen optischen Phononenmode ($\omega_E = 92$ meV) ist für keinen der Adsorbatpeaks möglich, da der y-Achsenabschnitt Γ_0 zu groß wird. λ gibt im Wesentlichen nur die Anpassung an die Steigung von $\Gamma(T)$ wieder. Der y-Achsenabschnitt kann angepasst werden mit $\Gamma_0 = 110$ meV für das Einstein-Modell ($\Gamma_0 = 190$ meV für die lineare Temperaturabhängigkeit). Γ_0 setzt sich zusammen aus den Beiträgen der Elektron-Elektron- und Elektron-Defekt-Streuung:

$$\Gamma_0 = \Gamma_{e-e} + \Gamma_{e-ph}. \quad (6.4)$$

Zusätzlich ist die endliche Energieauflösung zu berücksichtigen. Die Energieauflösung beträgt bei diesen Messungen etwa $\Delta E = 25$ meV. Da die Linien sehr breit sind, ist ihr Anteil an der Gesamtlinienbreite jedoch vernachlässigbar klein. Für diesen Adsorbatpeak an \overline{M} ist der Kopplungsparameter sehr groß. Im Vergleich: Die Werte von λ für Kupfer liegen bei etwa 0,15. Eine derart starke Kopplung, die so extrem vom Volumenwert abweicht, kann durch die starke Lokalisierung der Elektronen an der Oberfläche und die durch die Adsorption von Stickstoff induzierten neuen Phononen-Moden verursacht werden [111]. Auch die Kopplungsparameter der anderen Adsorbatzustände weichen erheblich vom Volumenwert von Kupfer ab. Allerdings beträgt die Abweichung hier nur einen Faktor drei bis vier. Ein stark bedeckungsabhängiger Adsorbatzustand an \overline{M} mit $E_i = -3,14$ eV zeigt einen Kopplungsparameter von $\lambda = 0,44$ (Mittelwert aus linearer Anpassung und Einstein-Modell). Der Beitrag der Elektron-Elektron- und Elektron-Defektstreuung liegt für das Einstein-Modell in ähnlicher Größenordnung wie bei den anderen Adsorbatpeaks, nämlich bei $\Gamma_0 = 90$ meV. In der anderen Spiegelebene bei \overline{X} zeigt ein Adsorbatpeak bei $E_i = -1,13$ eV eine ähnlich große Kopplungsstärke von $\lambda = 0,67$ und $\Gamma_0 = 130$ meV. Die sehr

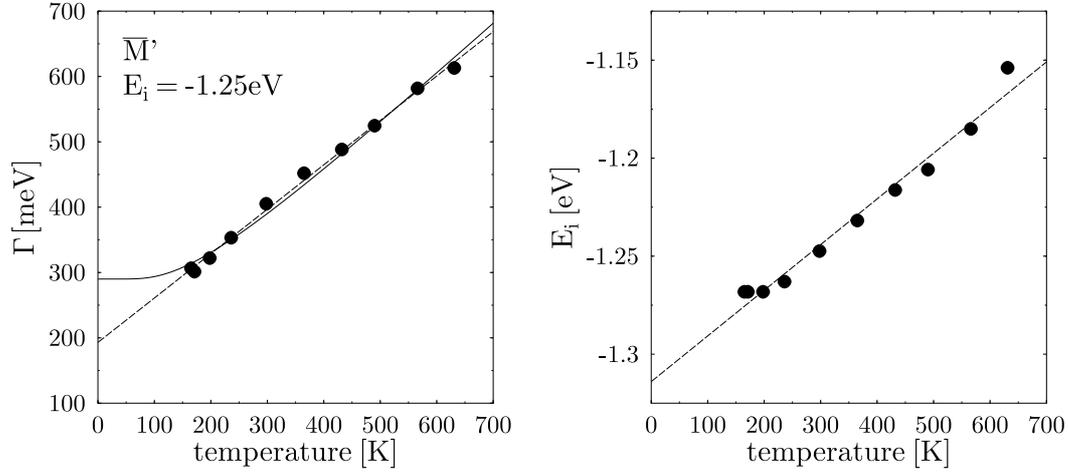


Abbildung 6.23: Adsorbatpeak bei \bar{M}' und $E_i = -1,25 \text{ eV}$. Links: Temperaturabhängigkeit der Linienbreite. Aus der linearen Anpassung nach Gleichung (6.2) wird der Kopplungsparameter zu $\lambda = 1,26$ bestimmt. Die Anpassung mit dem Einstein-Modell (durchgezogene Linie) liefert $\lambda = 1,40$ und $\Gamma_0 = 110 \text{ meV}$. Rechts: Temperaturabhängigkeit der Bindungsenergie. Eine lineare Anpassung zeigt eine Verschiebung von $\Delta E = -23 \text{ meV}$ pro $\Delta T = 100 \text{ K}$. Eine Extrapolation zu $T = 0 \text{ K}$ zeigt eine Bindungsenergie von $E_i = -1,31 \text{ eV}$.

unterschiedlichen Kopplungsstärken liegen in der Lokalisierung der verschiedenen Adsorbatzustände begründet. λ wird kleiner, je stärker der Zustand an Volumen-Phononen koppelt, d.h. je näher der Zustand bei Volumenzuständen liegt. Der Adsorbatzustand mit dem kleinsten $\lambda = 0,44$ ist mitten in den Kupfer-d-Bändern lokalisiert.

In den rechten Graphen der Abbildungen 6.23 - 6.25 ist die Energieposition der Adsorbatpeaks in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Abbildung 6.23 und 6.24 zeigen für die beiden Adsorbatpeaks in der Γ XWK-Spiegelebene ähnlich starke Verschiebungen mit der Temperatur. Die Energieposition ändert sich um etwa 20 meV bei einer Temperaturänderung von 100 K . Beide Adsorbatzustände werden mit zunehmender Temperatur Richtung Fermikante verschoben. In der anderen Spiegelebene ändert sich die Position des Adsorbatpeaks bei \bar{X} kaum. Seine Dispersionskurve hat, im Gegensatz zu den beiden anderen Adsorbatpeaks, eine positive effektive Masse. Die Verschiebung der Energieposition ist nicht auf die Elektron-Phonon-Kopplung zurückzuführen. Sie liegt vielmehr in der thermischen Ausdehnung des Kristalls durch die Temperaturerhöhung begründet. Dadurch ändert sich leicht die Gitterkonstante des Kristalls, wodurch die energetische Position der elektronischen Zustände etwas verschoben wird.

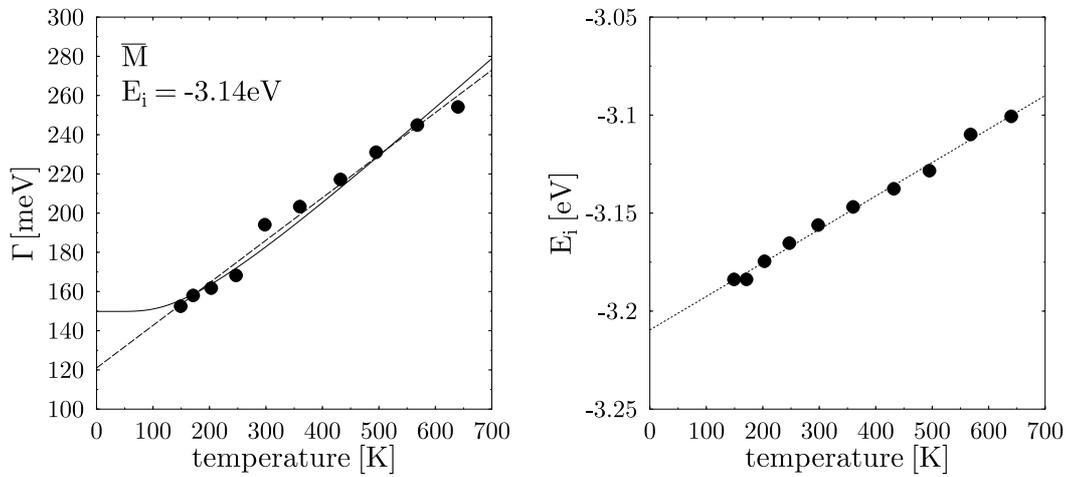


Abbildung 6.24: Adsorbatpeak bei \bar{M} und $E_i = -3,14 \text{ eV}$. Links: Temperaturabhängigkeit der Linienbreite. Aus der linearen Anpassung nach Gleichung (6.2) wird der Kopplungsparameter zu $\lambda = 0,40$ bestimmt. Die Anpassung mit dem Einstein-Modell (durchgezogene Linie) liefert $\lambda = 0,48$ und $\Gamma_0 = 90 \text{ meV}$. Rechts: Temperaturabhängigkeit der Bindungsenergie. Eine lineare Anpassung zeigt eine Verschiebung von $\Delta E = -17 \text{ meV}$ pro $\Delta T = 100 \text{ K}$. Eine Extrapolation zu $T = 0 \text{ K}$ zeigt eine Bindungsenergie von $E_i = -3,21 \text{ eV}$.

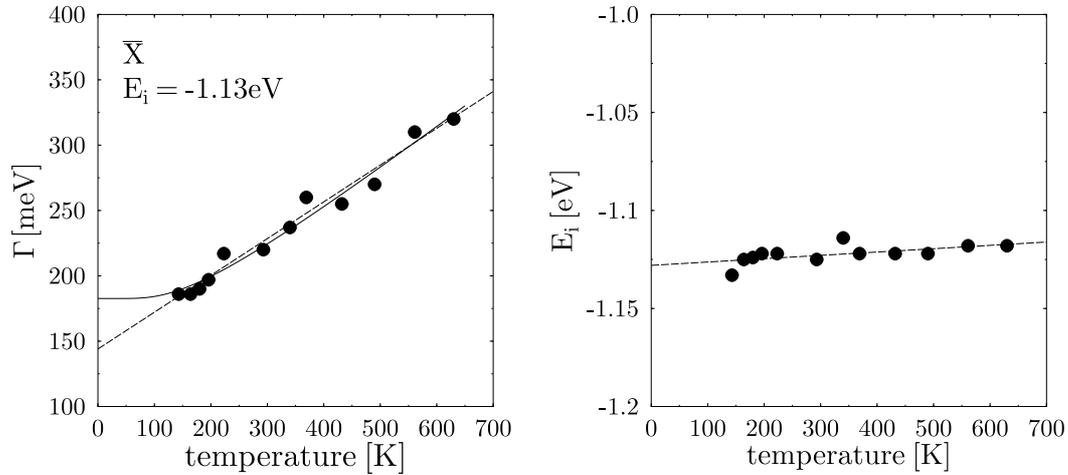


Abbildung 6.25: Adsorbatpeak bei \bar{X} und $E_i = -1,13\text{eV}$. Links: Temperaturabhängigkeit der Linienbreite. Aus der linearen Anpassung nach Gleichung (6.2) wird der Kopplungsparameter zu $\lambda = 0,52$ bestimmt. Die Anpassung mit dem Einstein-Modell (durchgezogene Linie) liefert $\lambda = 0,62$ und $\Gamma_0 = 130\text{meV}$. Rechts: Temperaturabhängigkeit der Bindungsenergie. Eine lineare Anpassung zeigt fast keine Verschiebung mit der Temperatur: $\Delta E = -1,7\text{meV}$ pro $\Delta T = 100\text{K}$.

Die Bindungsenergie von Volumenzuständen wird dabei mit zunehmender Temperatur immer kleiner (Verschiebung Richtung Fermikante). Sie kann für stark lokalisierte Oberflächen- oder Adsorbatzustände jedoch auch größer werden (z.B. bei einem Oberflächenzustand auf $\text{Be}(10\bar{1}0)$ [112]), was hier jedoch nicht beobachtet wird.

6.4.2 Einfluss des Realteils der Selbstenergie auf die Linienform

Der Kopplungsparameter λ kann auch über die Dispersion von Zuständen in der Nähe der Fermikante bestimmt werden. Aufgrund der Renormierung der Bandstruktur an der Fermikante durch die Elektron-Phonon-Kopplung weicht die Steigung der Dispersionskurve von der fast freien Elektronenparabel ab, die effektive Masse wird größer. Der Kopplungsparameter bzw. „mass enhancement parameter“ λ bestimmt die Änderung der effektiven Masse nach Gleichung (2.18). Für verschiedene Oberflächen- und Adsorbatzustände wurde λ über den Realteil der Selbstenergie bestimmt [111, 113–115].

Ein Adsorbatzustand des Stickstoffadsorbatsystems, der in der Nähe der Fermikante seine kleinste Bindungsenergie (größtes E_i) bei \bar{X} hat, zeigt ein auffälliges Verhalten: Abbildung 6.26 links zeigt temperaturabhängige Messungen des Zu-

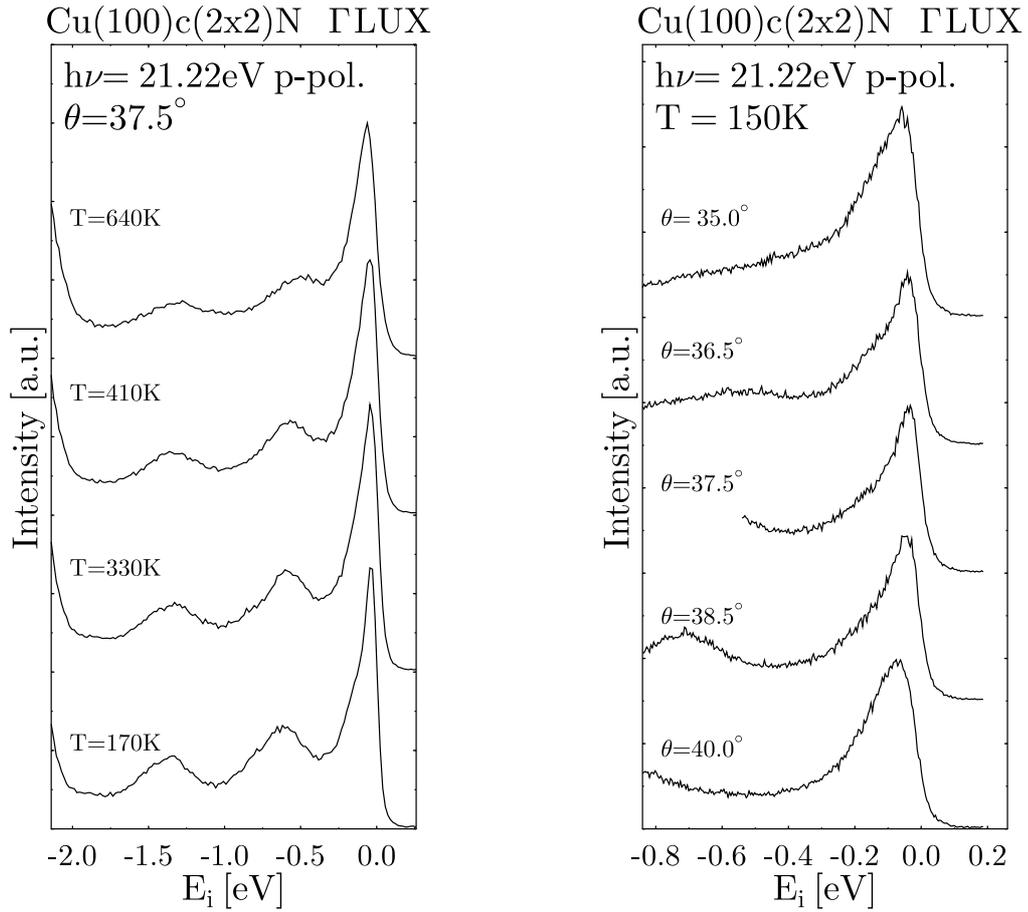


Abbildung 6.26: Temperatur- und Winkelserie des an der Fermikante gelegenen Adsorbatzustands bei \bar{X} . Die Linienform zeigt bei tiefen Temperaturen eine abrupte Änderung der Steigung bei $E_i = -0,1$ eV. Dies ist nur in einem sehr kleinen Winkelbereich von einem Grad für den Elektronenemissionswinkel θ beobachtbar. Die Winkelauflösung im rechten Bild ist $\Delta\theta = \pm 0,5^\circ$.

stands bei \bar{X} , wo er der Fermikante am nächsten kommt, oder sogar teils von ihr abgeschnitten wird. Bei der tiefsten erreichbaren Temperatur von $T = 150$ K zeigt er eine ungewöhnliche Linienform, die nicht durch eine normale asymmetrische Lorentzkurve, die durch die Fermikante abgeschnitten wird, erklärt werden kann. Bei einer Bindungsenergie von etwa $E_i = -100$ meV ändert sich abrupt die Steigung der Spektralfunktion. Auch die Dispersion des Zustands bei Raumtemperatur (Abbildung 6.17) ist auffallend, da die Peakhöhe des Zustands stark ansteigt, je näher er der Fermikante kommt. Abbildung 6.26 rechts zeigt die Dispersion für einige Winkel bei tiefer Temperatur. Die ungewöhnliche Linienform ist nur in einem Winkelbereich von $\pm 1^\circ$ beobachtbar, und verschwindet für kleinere Bindungsenergien wieder.

Ähnliche Linienformen sind auf Beryllium bei zwei Oberflächenzuständen, sowie bei Adsorbatszuständen von Wasserstoff und Deuterium auf Wolfram beobachtet worden [111,113]. Die ungewöhnliche Linienform wird mit einer starken Elektron-Phonon-Kopplung erklärt. Im Zusammenhang mit den Ergebnissen aus dem vorigen Kapitel 6.4.1, in dem gezeigt wurde, dass das Stickstoff-Adsorbatsystem eine sehr starke Kopplung aufweist, wird die Elektron-Phonon-Kopplung zur Erklärung der Linienform herangezogen.

Um die Linienform zu berechnen, wird die Spektralfunktion nach Gleichung (2.10) berechnet. Die Selbstenergie beinhaltet die Beiträge der Vielteilchenwechselwirkungen, der Elektron-Elektron-, Elektron-Phonon- und Elektron-Defekt-Streuung, die in erster Näherung einfach aufaddiert werden können:

$$\Sigma = \Sigma_{e-e} + \Sigma_{e-ph} + \Sigma_{e-d}. \quad (6.5)$$

Der Beitrag der Elektron-Defektstreuung kann als rein imaginär betrachtet werden. Er ist nur wenig energieabhängig und kann für einen Energiebereich von weniger als 1 eV als konstant angesehen werden [116]. Für die Elektron-Elektron-Wechselwirkung wird ebenfalls nur der Imaginärteil berücksichtigt. Im dreidimensionalen hängt $\text{Im}(\Sigma_{e-e})$ quadratisch von der Energie ab. Dies gilt näherungsweise auch in zwei Dimensionen [113]. Hier wird $\text{Im}(\Sigma_{e-e}) + \text{Im}(\Sigma_{e-d}) = \Gamma_0$ als energieunabhängiger Fitparameter benutzt. Damit setzt sich die Selbstenergie zusammen zu

$$\Sigma(E) = \Sigma_{e-ph} + i\Gamma_0. \quad (6.6)$$

Die Selbstenergie der Elektron-Phonon-Wechselwirkung wird nach dem Einstein-Modell berechnet, wie schon in Kapitel 2.1.2 vorgestellt:

$$\Sigma_{e-ph}(E, T) = \int_{-E_F}^{+E_F} d\epsilon \frac{\lambda\omega_E}{2} \left(\frac{1 - f(\epsilon, T) + n(\omega, T)}{E - \epsilon - \omega + i\delta^\pm} + \frac{f(\epsilon, T) + n(\omega, T)}{E - \epsilon + \omega + i\delta^\pm} \right). \quad (6.7)$$

Mit den Integrationsgrenzen $\pm E_F = \pm 10$ eV sind für Kupfer alle besetzten Anfangszustände berücksichtigt. Als Phononenenergie des optischen Phonons kann

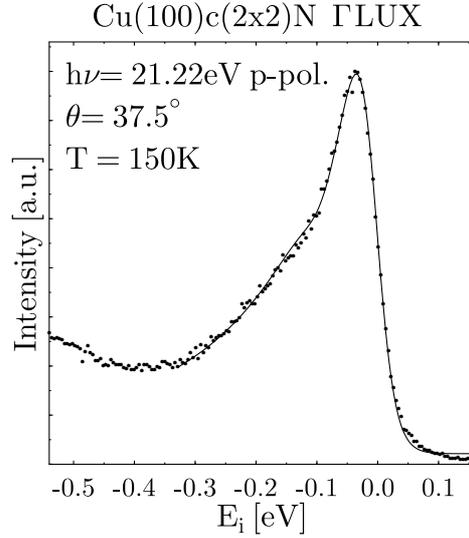


Abbildung 6.27: Adsorbatpeak und Datenfit nach Gleichung (6.8) mit den Parametern $\omega_E = 92$ meV, $\lambda = 0,22$, $E_i = +106$ meV und $\Delta E = 25$ meV. Die Messung wurde mit einer Winkelauflösung von $\Delta\theta = \pm 0,5^\circ$ durchgeführt.

die Phononenenergie der senkrechten Schwingungsmode $\omega_E = 40$ meV oder der parallelen Mode $\omega_E = 92$ meV genutzt werden. Die gemessene Funktion wird wiedergegeben durch Berechnung der Spektralfunktion multipliziert mit der Fermiverteilung zuzüglich eines konstanten Untergrunds U und gefaltet mit einer Gaußfunktion für die Energieauflösung:

$$\begin{aligned}
 N(E) = & \left(\frac{A}{\pi} \frac{\text{Im}(\Sigma(E))}{(E - E_{\mathbf{k}}^0 - \text{Re}(\Sigma_{e-ph}(E)))^2 + (\text{Im}(\Sigma(E)))^2} \cdot \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1} + U \right) \\
 & \otimes \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \Gamma_{det}} e^{-\frac{1}{2} \frac{E^2}{\Gamma_{det}^2}} \quad (6.8)
 \end{aligned}$$

Dabei ist die experimentell bestimmte Energieauflösung des Detektors $\Delta E = 2\sqrt{\ln(4)} \Gamma_{det}$, mit der Standardabweichung Γ_{det} für die Gaußfunktion. A ist ein Skalierungsfaktor. Abbildung 6.27 zeigt noch einmal den Adsorbatpeak bei \bar{X} , wenn er der Fermikante am nächsten ist. Mit Gleichung (6.8) lässt sich für verschiedene Parametersätze der Peak sehr gut anpassen. Gezeigt ist der Datenfit mit der parallelen optischen Phononenmode mit $\omega_E = 92$ meV. Der Kopplungsparameter ist $\lambda = 0,22$. Auch mit der Einstein-Phononenenergie von $\omega_E = 40$ meV lässt sich qualitativ der gleiche Kurvenverlauf darstellen, wie in Abbildung 6.28 gezeigt. Bindungsenergie und Kopplungsparameter λ sind jedoch unterschiedlich

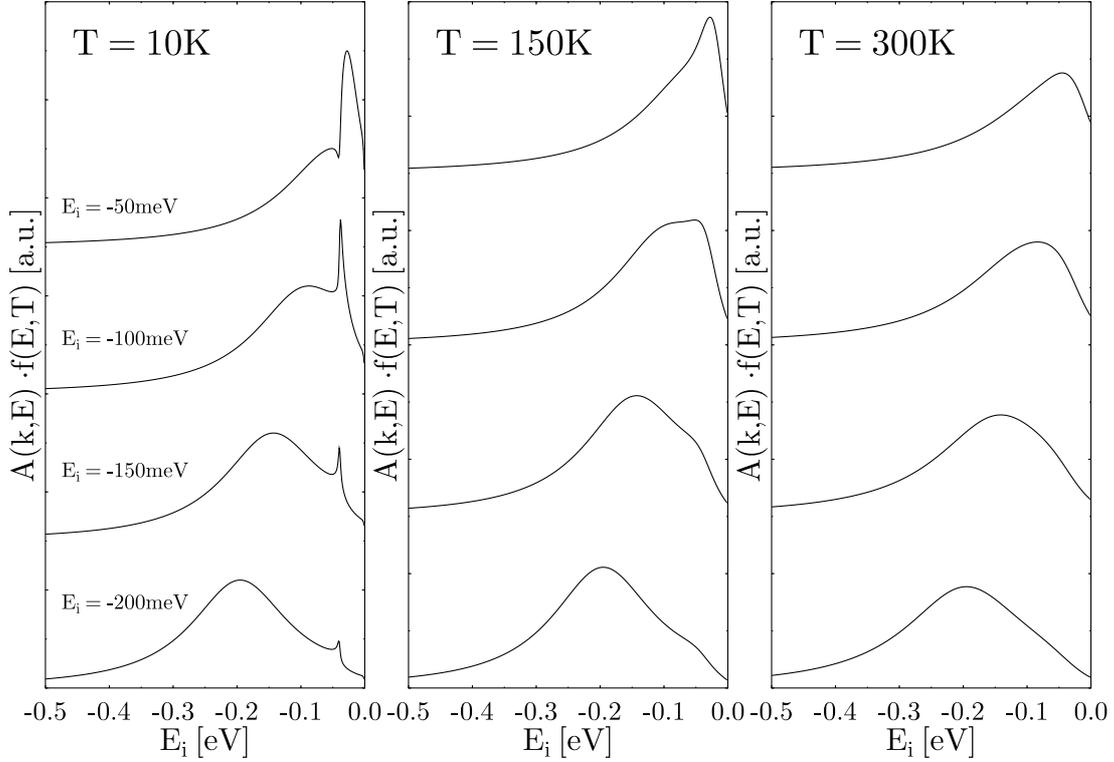


Abbildung 6.28: Spektralfunktion multipliziert mit der Fermiverteilung für verschiedene Temperaturen und Bindungsenergien mit den Parametern $\omega_E = 40\text{ meV}$, $\lambda = 0,65$ und $\Gamma_0 = 50\text{ meV}$. Für $T = 150\text{ K}$ und $E_0 = -50\text{ meV}$ ähnelt die Kurve der Messung aus Abbildung 6.27. Erst bei tiefen Temperaturen dominiert der Einfluss der Elektron-Phonon-Kopplung die Peakform.

($E_i = -50\text{ meV}$, $\lambda = 0,65$). Abbildung 6.28 zeigt eine Serie der Spektralfunktion für verschiedene Bindungsenergien und bei verschiedenen Temperaturen. Bei Raumtemperatur ist kein besonders auffallendes Verhalten des Zustands zu beobachten. Unterschiedliche Intensitäten im Vergleich zu den Messungen lassen sich mit dem nicht berücksichtigten Übergangsmatrixelement erklären, das sich in diesem Fall recht stark mit der Bindungsenergie ändern müsste. Der Einfluss der Elektron-Phonon-Kopplung auf die Linienform ist bei sehr tiefen Temperaturen wesentlich deutlicher zu erkennen. Da die Elektron-Phonon-Kopplung die Dispersion an der Fermikante deutlich ändert, sollte auch hier ihr Einfluss messbar sein. Zur Zeit der Auswertung standen jedoch nicht genügend Messdaten zur Verfügung, um eine zuverlässige Bestimmung der Dispersionskurve zu gewährleisten. Es ist wesentlich schwieriger, Abweichungen von dem parabelförmigen Verlauf der Dispersionskurve in der Umgebung des Scheitelpunktes zu bestimm-

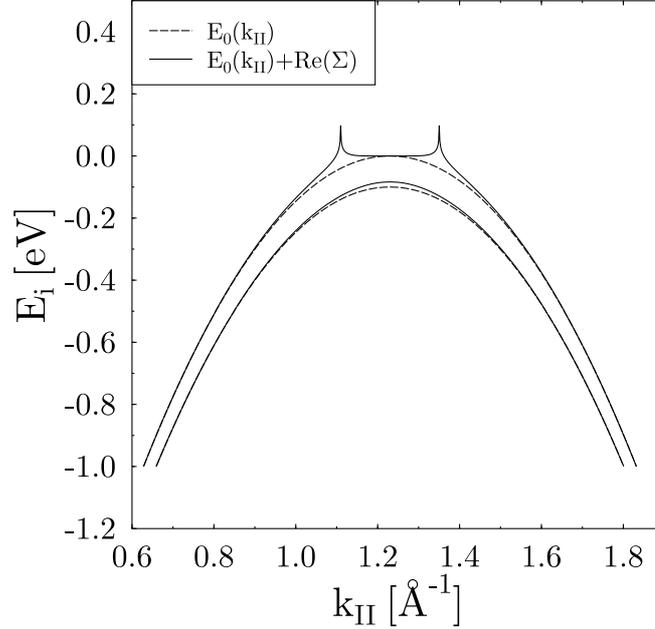


Abbildung 6.29: Quasifreie Elektronenparabel ($m^* = -1,4 m_0$) bei zwei verschiedenen Energiepositionen (gestrichelte Linie) $E_0 = -100 \text{ meV}$ und $E_0 = 0 \text{ meV}$. Die Korrektur mit der Selbstenergie (durchgezogene Linie) ($\lambda = 1,0$, $\omega_E = 40 \text{ meV}$) zeigt erst in der Nähe der Fermikante einen deutlichen Einfluss auf die Dispersionskurve.

men, als weit entfernt davon, wenn die Dispersion näherungsweise linear verläuft. In der Literatur ist bisher immer nur von Änderungen der effektiven Masse im linearen Bereich der Dispersionskurve berichtet worden. Abbildung 6.29 zeigt den theoretisch erwarteten Verlauf der Dispersionskurve für zwei verschiedene Bindungsenergien. Wenn sich der Photoemissionspeak der Fermikante nur auf $E_i = -100 \text{ meV}$ nähert, ist die Änderung der Dispersionskurve durch die Korrektur mit dem Realteil der Selbstenergie kaum zu beobachten. Erst sehr nah an der Fermikante ($E_i = 0 \text{ meV}$) wird der Effekt der Renormierung messbar groß. Linienform und Dispersion hängen empfindlich davon ab, an welche Phononen der Adsorbatzustand koppelt. Das Einstein-Modell ist sicherlich eine viel zu einfache Näherung. TANG et al. haben gezeigt, dass für das Einstein-Modell Multiphononen-Prozesse einen großen Einfluss haben [117]. Obwohl deren Beitrag zur Selbstenergie zwei Größenordnungen kleiner ist als der des Ein-Phononen-Prozesses, lässt sich das Verhalten eines Beryllium-Oberflächenzustands erst unter Berücksichtigung dieser Prozesse erklären. In einigen der neuesten Veröffent-

lichungen wurde gezeigt, dass die Eliashberg-Funktion, die die Zustandsdichte der Phononen gewichtet mit der jeweiligen Kopplungsstärke wiedergibt, einen sehr komplexen Verlauf annehmen kann [115, 118], der von den einfachen Modellen wie dem Debye- oder Einstein-Modell erheblich abweicht. Es ist anzunehmen, dass unter Berücksichtigung zusätzlicher Phononenenergien, und auch unter Hinzunahme des Debye-Modells, eine wesentlich bessere Anpassung der Linienform an den Peak auch für unterschiedliche Bindungsenergien möglich wird. Zusätzlich kann die bisher nicht berücksichtigte Rayleigh-Mode für die Phononenzustandsdichte einen erheblichen Einfluss haben [119]. Bei den Oberflächenzuständen von Cu(111) und Ag(111) werden immerhin 40% der Linienbreite des Elektron-Phonon-Kopplungs-Beitrags durch die Rayleigh-Mode verursacht [120]. Eine komplette Aufklärung der Herkunft der Linienform wird jedoch erst durch Messungen bei deutlich niedrigeren Temperaturen und mit einer besseren Energieauflösung möglich sein, wie in Abbildung 6.28 gezeigt.

Ausblick

Im Rahmen meiner Arbeit wurde ein neuer Probenhalter konstruiert, um Messungen bei tieferen Temperaturen durchführen zu können. Die Probe auf dem mit flüssigem Stickstoff und Helium kühlbaren Manipulator erreicht mit Stickstoff eine Temperatur von $T = 90$ K. Mit Helium sind bisher keine Messungen durchgeführt worden. Die Photoemissionsspektren werden mit einem hochauflösenden Scienta-Spektrometer gemessen. Hiermit lässt sich eine erheblich bessere Energieauflösung von $\Delta E \approx 10$ meV erreichen. Die Messungen werden jetzt, nach einer gemeinsamen Einarbeitungszeit, von einem neuen Doktoranden und Diplomanden fortgeführt.

Die ersten Resultate der Messungen bestätigen die bisher angenommene Theorie. Bei tieferen Temperaturen (Abbildung 6.30) tritt die ungewöhnliche Linienform wesentlich stärker hervor. Statt einer abrupten Änderung der Steigung in der Spektralfunktion ist bei 90 K schon eine deutliche Abschnürung der Photoemissionslinie zu erkennen. Die Linienform verhält sich so, wie in Abbildung 6.28 vorhergesagt. Auch das Dispersionsverhalten stimmt qualitativ mit den Vorhersagen der Theorie für die Elektron-Phonon-Kopplung überein.

Zum jetzigen Zeitpunkt wird geprüft, ob nicht auch Umklappprozesse eine Ursache der Linienform sein könnten. Die Wahrscheinlichkeit eines solchen Prozesses ist jedoch recht gering. Bisher wurden keine Umklappprozesse mit den neuen Überstruktur-Gittervektoren beobachtet. Bei komplexen Materialien konnte schon öfter beobachtet werden, dass unterhalb der Sprungtemperatur für die Charge-Density-Wave-Phase (CDW) Umklappprozesse, hervorgerufen durch den Wellenzahlvektor der CDW, eine Linienform und Dispersion an der Fermikante verursachen, die leicht mit Vielteilcheneffekten verwechselt werden kann [121]. An den Stellen, wo sich originale und rückgefaltete Bänder kreuzen würden, entstehen Hybridisierungslücken und Knicke in den Dispersionskurven.

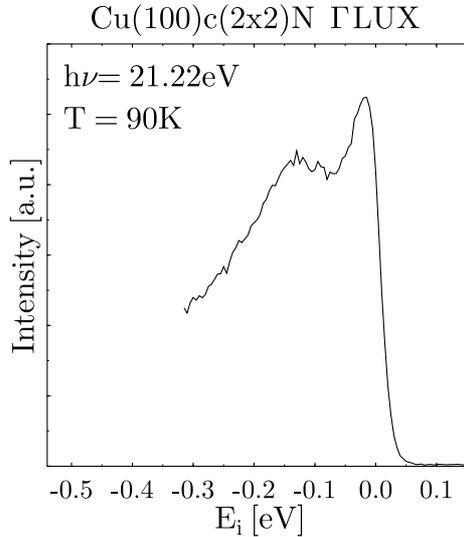


Abbildung 6.30: Adsorbatpeak bei $T = 90\text{K}$ und verbesserter Energieauflösung von $\Delta E = 10\text{meV}$.

Zwei einfache Experimente könnten diese Frage aufklären: Bei Vollbedeckung der Probe mit Stickstoff existiert die Inselüberstruktur nicht mehr. Sollte der Adsorbatpeak hier dennoch das gleiche Verhalten zeigen, können Umklappprozesse durch den Gittervektor der Stickstoff-Inseln als Erklärung für die Peakform eindeutig ausgeschlossen werden. Ebenso kann die Änderung der Photonenenergie Aufklärung verschaffen: Der Umklapp-Peak eines Volumenzustands zeigt eine Dispersion mit der Photonenenergie, da seine Bindungsenergie von \mathbf{k}_\perp abhängt. Bleibt die Linienform erhalten, so könnten auch durch diese Messung Umklappprozesse ausgeschlossen werden.

6.5 Zusammenfassung

Mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie ist die komplette Aufklärung der elektronischen Struktur von leitfähigen Festkörpern und Oberflächen möglich. Messungen mit verschiedenen Photonenenergien ermöglichten die Identifizierung charakteristischer Adsorbatzustände des Cu(100)c(2x2)N-Adsorbatsystems, die Bestimmung ihrer Bindungsenergie, Dispersion sowie die Symmetrie dieser Zustände. Theoretische Bandstrukturrechnungen nach POSTNIKOV zeigen teilweise sehr gute Übereinstimmungen mit den Messergebnissen. Einige gemessene Adsorbatbänder lassen sich in den Berechnungen jedoch nicht wiederfinden. Die Anzahl der bindenden und antibindenden Adsorbatbänder, die durch Stickstoff-

p-Orbitale induziert werden, lassen nicht darauf schließen, dass durch die Adsorption des Stickstoffs eine symmetrierniedrigende (von 4-fach zu 2-fach) Rekonstruktion in der Kupfer-Oberfläche stattfindet. Dieses Ergebnis stützt die Strukturmodelle nach LEIBSLE et al. [62]. In den Photoemissionsspektren konnten keine Quantentrogzustände identifiziert werden, die in den Stickstoff-Inseln eingesperrt sind, wie es mit STS möglich war. Vielteilcheneffekte spielen auch in dem Stickstoff-Adsorbatsystem eine große Rolle. Über die Messung der Temperaturabhängigkeit der Linienbreiten verschiedener Adsorbatzustände wurde eine sehr starke Kopplung zwischen Elektronen und Phononen nachgewiesen. Der Kopplungsparameter λ nimmt einen maximalen Wert von 1,40 an. In diesem Zusammenhang wird über die Möglichkeit einer exotischen Oberflächen-Supraleitung spekuliert [118]. Die Cooper-Paare, deren Anziehung über ein optisches Adsorbats-Phonon vermittelt würde, wären dann an der Oberfläche eingesperrt. Eine supraleitende Bandlücke an der Fermikante konnte allerdings bis zu Temperaturen von 4,9 K mit Hilfe der Rastertunnelspektroskopie nicht beobachtet werden.

Der Kopplungsparameter λ hängt offensichtlich stark von der Lokalisierung der Adsorbatzustände ab. Ein an der Oberfläche weniger stark lokalisierter Adsorbatszustand zeigt einen deutlich kleineren Kopplungsparameter $\lambda = 0,4$, der allerdings immer noch wesentlich größer ist, als der für Kupfer-Volumenzustände. Allerdings wird zur Zeit diskutiert, ob der aus der Temperaturabhängigkeit der Linienbreite abgeleitete Kopplungsparameter tatsächlich mit dem Elektron-Phonon-„mass enhancement parameter“ an der Fermikante übereinstimmt [109], da er für den selben Zustand (Oberflächenzustand auf Bi(100)) stark energieabhängig sein kann. Dieses Verhalten könnte durch die Energieabhängigkeit der elektronischen Zustandsdichte an der Fermikante beeinflusst werden.

Ein Adsorbatszustand in der Nähe der Fermikante zeigt höchstwahrscheinlich eine durch den Realteil der Selbstenergie der Elektron-Phonon-Kopplung bestimmte Linienform. Über die Messung der Dispersion war keine Bestimmung des Kopplungsparameters λ möglich, da bei tiefen Temperaturen zu wenige Messpunkte zur Verfügung stehen. Außerdem ist der Einfluss der Renormierung für Zustände, die weiter als die charakteristischen Phononenenergien von der Fermikante entfernt sind, sehr klein. Über die Linienform lässt sich der Kopplungsparameter ebenfalls abschätzen: Mit dem verwendeten Einstein-Modell für die Phononenzustandsdichte lassen sich je nach Phononenenergie Werte für λ von 0,22 ($\omega_E = 92$ meV) und 0,65 ($\omega_E = 40$ meV) finden. Messungen der Dispersion bei tieferen Temperaturen als 150 K sollten eine genauere Analyse der Eliashbergfunktion und des Kopplungsparameters ermöglichen, da die für die Adsorbatzustände relevante Phononenzustandsdichte wahrscheinlich nicht nur durch ein einzelnes Einstein-Phonon bestimmt wird. Um andere Ursachen, wie Umklappprozesse, für die ungewöhnliche Linienform des Zustands an der Fermikante auszuschließen, müssen weitere Experimente durchgeführt werden.

Kapitel 7

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird das selbstorganisierte, nanostrukturierte Adsorbatsystem Cu(100)c(2x2)N mit Photoelektronenspektroskopie und Rastertunnelspektroskopie untersucht. Bei der Adsorption von Stickstoff auf Cu(100) bilden sich auf Grund starker Verspannungen durch die inkommensurate c(2x2)-Bedeckung Stickstoff-Inseln mit einer typischen Größe von $5 \times 5 \text{ nm}^2$.

Auf diesen quasi-nulldimensionalen Quantenpunkten lässt sich lokal mit der Rastertunnelspektroskopie die elektronische Zustandsdichte messen. In den STS-Spektren und Bildern sind typische diskrete Eigenzustände eines Quantentrogs zu beobachten. Mit einem einfachen Modell ist es gelungen, diese Eigenzustände zu simulieren und wichtige physikalische Größen, wie die effektive Masse, die Bindungsenergie und die mittlere Lebensdauer der Elektronen in den Inseln zu bestimmen. Die Lebensdauer der Elektronen des ersten Eigenzustands nimmt mit zunehmender Inselgröße stark ab, so wie es im Rahmen eines Fabry-Perot-Modells vorhergesagt wird. Ein unerwartetes Ergebnis ist dagegen die von der Inselgröße unabhängige Energieposition des ersten Eigenzustands. Je kleiner die Inseln sind, desto stärker sollte der Eigenzustand zu größeren Energien verschieben. Eine Anpassung des verwendeten Modells war hier nicht möglich.

In den Photoelektronenspektren konnten zahlreiche adsorbatinduzierte Zustände identifiziert und die Bandstruktur des Adsorbatsystems gemessen werden. Der Vergleich mit theoretischen Vorhersagen für die Bandstruktur des Adsorbatsystems zeigt teilweise sehr gute Übereinstimmungen. Aufgrund der sehr kurzen Lebensdauer und der damit verbundenen großen Photoemissionslinienbreite der Adsorbatzustände lassen sich mit PES keine auf den Stickstoff-Inseln eingesperrten Quantentrogzustände identifizieren. Die Elektron-Phonon-Kopplung spielt in dem Adsorbatsystem eine wichtige Rolle. Temperaturabhängige Messungen der zweidimensionalen Zustände lassen auf eine sehr starke Kopplung schließen mit Werten bis zu 1,4 für die Kopplungskonstante. Die Kopplungsstärke ist wesentlich von der Lokalisierung der Adsorbatzustände abhängig. Auf Grund der adsorbatinduzierten, optischen Phononen kann das Einstein-Modell für die Phononenzustandsdichte verwendet werden.

Ein Adsorbatzustand zeigt ein außergewöhnliches Verhalten in der Nähe der Fermikante: Seine Spektralfunktion wird durch den Realteil der Selbstenergie der Elektron-Phonon-Kopplung bestimmt. Auch hier ist es möglich mit Hilfe des einfachen Einstein-Modells die Linienform anzupassen und wichtige physikalische Parameter wie die Kopplungsstärke und den Beitrag der Elektron-Elektron- und Elektron-Defekt-Streuung zu extrahieren. In diesem Zusammenhang könnte man spekulieren, ob sich in der Oberfläche Cooper-Paare bilden, deren Anziehung über ein optisches Adsorbatphonon vermittelt würde, und so eine exotische Oberflächen-Supraleitung verursachen.

Summary

The self organized nanopatterned adsorbate system Cu(100)c(2x2)N has been studied by means of photoelectron spectroscopy and scanning tunneling spectroscopy. The strong incommensurate c(2x2)structure causes the formation of nitrogen islands at the surface with a typical size of $5 \times 5 \text{ nm}^2$ due to strain relief mechanism.

Using scanning tunneling spectroscopy one is able to measure locally on a single island, a quasi-zero dimensional quantum dot. In STS-spectra quantum well states are observed with typical discrete eigen-states. A simple model is used to simulate these eigen-states and extract important physical parameters like the effective mass, the binding energy and the mean lifetime of the electronic states inside the islands. The lifetime of the first eigen-state (with the lowest energy) is reduced with increasing island size, according to a Fabry-Perot-modell for low dimensional structures. Surprisingly no energy shift can be observed with the island size, although the energy position of the first eigen state should increase with decreasing dimensions of the quantum well. The modell calculations could not reproduce these results.

The photoelectron spectroscopy reveals several adsorbate induced states. The bandstructure of the nitrogen adsorbate system has been measured and compared to theoretical investigations. The results show a quite good agreement. The adsorbate states have a very short lifetime, so the photoemission linewidth is very wide and does not allow the identification of quantum well states.

Electron phonon coupling plays a key role in these two dimensional states. Temperature dependent measurements reveal a very strong coupling with values up to 1,4 for the coupling constant. The coupling constant is very sensitive to the localization of the adsorbate states. The Einstein model is used to describe the phonon density of states because of the dominant role of adsorbate induced optical phonons.

One of the adsorbate induced states shows an exceptional behaviour when approaching the Fermi energy: the photoemission line shape is determined by the real part of the electron phonon self energy. With the Einstein model it is possible to adjust the spectral function and deduce important parameters like the coupling constant and the contribution of the electron-electron and electron-defect scattering. Due to the very strong electron phonon coupling in the adsorbate system

one may speculate about an exotic surface superconductivity. The Cooper pairs might be confined to the surface and their attraction might be mediated by the adsorbate optical phonons.

Literaturverzeichnis

- [1] S. Hüfner *Photoelectron Spectroscopy: Principles and applications*, Vol. 82 of *Springer Series in Solid-State Sciences*, Springer-Verlag (Berlin, Heidelberg, New York) 1995
- [2] F. Reinert, S. Hüfner *Photoelektronenspektroskopie an Festkörpern*, Physik Journal **1**, 43 (2002)
- [3] E.W. Plummer, Ismail, R. Matzdorf, A.V. Melechko, J.P. Pierce, Jiandi Zhang *Surfaces: a playground for physics with broken symmetry in reduced dimensionality*, Surf. Sci. **500**, 1 (2002)
- [4] R.Matzdorf, Z.Fang, Ismail, Jiandi Zhang, T.Kimura, Y.Tokura, K.Terakura, E.W.Plummer *Ferromagnetism stabilized by lattice distortion at the surface of the p-wave superconductor Sr₂RuO₄*, Science **289**, 746 (2000)
- [5] R.E. Thorne *Charge-density-wave conductors*, Physics Today **5**, 42 (1996)
- [6] P. Segovia D. Purdle, M. Hengsberger, Y. Baer *Observation of spin and charge collective modes in one-dimensional metallic chains*, Nature **402**, 504 (1999)
- [7] A. Dietzel *Hard Disk Drives* in: R. Waser (Editor) *Nanoelectronics and Information Technology*, Wiley VCH (Weinheim) 2003
- [8] D.E. Bürgler, P. A. Grünberg *Magnetoelectronics - Magnetism and magneto-transport in layered structures*, in: R. Waser (Editor) *Nanoelectronics and Information Technology*, Wiley VCH (Weinheim) 2003
- [9] H. Hertz *Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung*, Annalen der Physik **31**, 983 (1887)
- [10] A. Einstein *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*, Annalen der Physik **17**, 132 (1905)
- [11] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin *Solid State Physics*, Saunders College Publishing (New York) 1976

- [12] G. Ertl, J. Küppers *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft (Weinheim) 1985
- [13] E. D. Hansen, T. Miller, T.-C. Chiang *Overlayer test of surface photoemission effect in Cu(100)*, Phys. Rev. Lett. **78**, 2807 (1997)
- [14] P. M. Echenique, J. M. Pitarke, E. V. Chulkov, A. Rubio *Theory of inelastic lifetimes of low-energy electrons in metals*, Chem. Phys. **251**, 1 (1991)
- [15] T. Valla, A. V. Fedorov, P. D. Johnson, S. L. Hubert *Many-body effects in angle resolved photoemission: quasiparticle energy and lifetime of a Mo(110) surface state*, Phys. Rev. Lett. **83**, 2085 (1999)
- [16] D. Pines, P. Nozieres *The Theory of Quantum Liquids*, Benjamin (New York) 1969
- [17] O. Madelung *Festkörpertheorie 1*, Springer-Verlag (Berlin, Heidelberg, New York) 1972
- [18] G. Grimvall *The Electron-Phonon Interaction in Metals*, North Holland (Amsterdam, New York, Oxford) 1981
- [19] B. Hellsing, A. Eiguren, E. V. Chulkov *Electron-phonon coupling at metal surfaces*, J. of Phys.: Condensed Matter **14**, 5959 (2002)
- [20] S.-J. Tang, Ismail, P. T. Sprunger, E. W. Plummer *Electron-phonon coupling and temperature-dependent shift of surface states on Be(10 $\bar{1}$ 0)*, Phys. Rev. B **65**, 235428 (2002)
- [21] M. Hengsberger, R. Frésard, D. Purdie, P. Segovia, Y. Baer *Electron-Phonon Coupling in Photoemission Spectra*, Phys. Rev. B **60**, 10796 (1999)
- [22] B.A. McDougall, T. Balasubramanian, E. Jensen *Phonon contribution to quasiparticle lifetimes in Cu measured by angle-resolved photoemission*, Phys. Rev. B **51**, 13891 (1995)
- [23] F. Reinert, G. Nicolay, S. Schmidt, D. Ehm, S. Hüfner *Direct measurement of the L-gap surface states on the (111) face of noble metals by photoelectron spectroscopy*, Phys. Rev. B **62**, 1631 (2000)
- [24] F. Reinert *persönliche Mitteilung*
- [25] F. Theilmann, R. Matzdorf, G. Meister, A. Goldmann *Influence of surface structural disorder on line-widths in angle-resolved photoemission spectra*, Phys. Rev. B **56**, 3632 (1997)

-
- [26] J. E. Inglesfield, E. W. Plummer *The physics of photoemission*: S. D. Kevan (Editor) *Angle-resolved photoemission*, Studies in Surface Science and catalysis **74**, Elsevier (Amsterdam) 1992
- [27] A. Goldmann, W. Altmann, V. Dose *Experimental widths of excited electron states in metals*, Solid State Comm. **79**, 511 (1991)
- [28] M. Aeschlimann, M. Bauer, S. Pawlik *Competing nonradiative channels for hot electron induced surface photochemistry*, Chem. Phys. **205**, 127 (1996)
- [29] S. Ogawa, H. Nagano, H. Petek *Hot-electron dynamics at Cu(100), Cu(110) and Cu(111) surfaces: Comparison of experiment with fermi-liquid theory*, Phys. Rev. B **55**, 10869 (1997)
- [30] N. V. Smith, P. Thiry, Y. Petroff *Photoemission linewidths and quasiparticle lifetimes*, Phys. Rev. B **47**, 15476 (1993)
- [31] T.-C. Chiang *Photoemission linewidths narrower than the quasiparticle inverse lifetime*, Chem. Phys. **251**, 133 (2000)
- [32] R. Matzdorf *Quasi-particle lifetimes on noble metal surfaces studied by ARPES and STM*, Chem. Phys. **251**, 151 (2000)
- [33] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weible *Tunneling through a controllable vacuum gap*, Appl. Phys. Lett. **40**, 178 (1982)
- [34] J. Tersoff, D. R. Hamann *Theory and application for the scanning tunneling microscope*, Phys. Rev. Lett. **50**, 998 (1983)
- [35] J. Tersoff, D.R. Hamann *Theory of the scanning tunneling microscope*, Phys. Rev. B **31**, 805 (1985)
- [36] R. Berndt *Rastertunnelspektroskopie am Beispiel von Oberflächenzuständen in Physik der Nanostrukturen*, Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Materie und Material, Band 1, Jülich (1998)
- [37] R.J. Hamers *Atomic resolution surface spectroscopy with the scanning tunneling microscopy*, Advances in Phys. Chem. (Annual Review) **40**, 531 (1989)
- [38] M. Grundmann, D. Rimberg *Selbstordnende Quantenpunkte: Vom Festkörper zum Atom*, Physikal. Blätter **6**, 517 (1997)
- [39] J.A. Stroscio, D.M. Eigler *Atomic and molecular manipulation with the scanning tunneling microscope*, Science **254**, 1319 (1991)
- [40] M. Pivetta, F. Silly, F. Patthey, J.P. Pelz, W.D. Schneider *Reading the ripples of confined surface-state electrons: Profiles of constant integrated local density of states*, Phys. Rev. B **67**, 193402 (2003)

- [41] L. Limot, T. Maroutian, P. Johansson, R. Berndt *Surface-State Stark effect in a scanning tunneling microscope*, Phys. Rev. Lett. **91**, 196801 (2003)
- [42] J. Kröger, L. Limot, R. Berndt, P. Johansson *Stark Effect for Shockley Surface States of Au(111) and Cu(111)*, DPG-Vortrag O17.1, Regensburg (2004)
- [43] J. Kliewer, R. Berndt, E. V. Chulkov, V. M. Silkin, P. M. Echenique, S. Crampin *Dimensionality effects in the lifetime of surface states*, Science **288**, 1399 (2000)
- [44] F. Pforte *Impulsmatrixelemente bei winkelaufgelöster Photoemission: Experimente an Cu(110) und Cu(110)(2x1)O*, Diplomarbeit, Universität Kassel (1999)
- [45] T. Michalke *Oberflächenoptik in der winkelaufgelösten Photoemission: Analyse von Matrixelementen und effektiven optischen Konstanten an Cu(110)*, Diplomarbeit, Universität Kassel (1999)
- [46] J. Hager *Untersuchung des für die winkelaufgelöste Photoemission relevanten elektromagnetischen Feldes in einer Cu(110) Oberfläche*, Diplomarbeit, Universität Würzburg (2000)
- [47] R. N. Lee, H. E. Farnsworth *LEED studies of Adsorption on clean (100) copper surfaces*, Surf. Sci. **3**, 461 (1965)
- [48] A. F. Hollemann, E. Wiberg *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter (Berlin, New York) 1995
- [49] Landolt, Börnstein *Physics of Solid Surfaces*, Volume III 24 of *New Series*, Springer (1994)
- [50] M. Sotto, B. Croset *Self-organisation of adsorbed nitrogen on (100) and (410) copper surfaces: a SPA-LEED study*, Surf. Sci. **461**, 78 (2000)
- [51] J. M. Burkstrand, G. G. Kleiman, G. G. Tibbetts, J. C. Tracy *Study of the N-Cu(100) system*, J. of Vac. Sci. Tech. **13**, 291 (1976) 40
- [52] G. G. Kleiman, J. M. Burkstrand *An objective approach for deriving surface structure: application to Cu(100)/N*, Solid State Communication **21**, 5 (1977)
- [53] T. Lederer, D. Arvanitis, M. Tischer, G. Comelli, L. Tröger, K. Barbeschke *Structural determination of c(2x2)N/Cu(100): A multiple-scattering surface-EXAFS study*, Phys. Rev. B **48**, 11277 (1993)
- [54] H. C. Zeng, R. N. S. Sodhi, K. A. R. Mitchell *A LEED crystallographic analysis for the Cu(100)c(2x2)-N surface structure*, Surf. Sci **188**, 599 (1987)

-
- [55] H. C. Zeng, K. A. R. Mitchell *A further LEED study for the surface structure designated Cu(100)-c(2x2)-N*, Langmuir **5**, 829 (1989)
- [56] Q. Dai, A. J. Gellman *A structural examination of nitrogen on Cu(100) and Cu(110) surfaces*, Surf. Sci. **248**, 86 (1991)
- [57] D.J. Couleman, J. Wintterlin, R.J. Behm, G. Ertl *Novel mechanism for the formation of chemisorption phases: The (2x1)O-Cu(110) added row reconstruction*, Phys. Rev. Lett. **64**, 1761 (1990)
- [58] F. M. Leibsle, C. F. J. Flipse, A. W. Robinson *Structure of the Cu(100)-c(2x2)N surface: A scanning-tunneling-microscopy study*, Phys. Rev. B **47**, 15865 (1993)
- [59] F. M. Leibsle, S. S. Dhesi, S. D. Barrett, A. W. Robinson *STM observations of Cu(100)-c(2x2)N surfaces: evidence for attractive interactions and an incommensurate c(2x2) structure*, Surf. Sci. **317** 309 (1994)
- [60] M. Sotto, S. Gauthier, F. Pourmir, S. Rousset, J. Klein *LEED study of activated nitrogen adsorption on (100) and (h11) faces of copper*, Surf. Sci. **371**, 36 (1997)
- [61] C. Cohen, H. Ellmer, J. M. Guigner, A. L'Hoir, G. Prévot, D. Schmaus, M. Sotto *Surface relaxation and near-surface atomic displacements in the N/Cu(100) self-ordered system*, Surf. Sci. **490**, 336 (2001)
- [62] T. E. Wofford, S. M. York, F. M. Leibsle *Properly interpreting scanning tunneling microscopy images: the Cu(100)-c(2x2)N surface revisited*, Surf. Sci. **522**, 47 (2003)
- [63] F. M. Leibsle *STM studies of oxygen-induced structures and nitrogen coadsorption on the Cu(100) surface: evidence for a one-dimensional oxygen reconstruction and reconstructive interactions*, Surf. Sci. **337**, 51 (1995)
- [64] J. T. Hoeft, M. Polcik, M. Kittel, R. Terborg, R. L. Toomes, J.-H. Kang, D. P. Woodruff *Photoelectron diffraction structure determination of Cu(100)c(2x2)-N*, Surf. Sci. **492**, 1 (2001)
- [65] S. M. Driver, D. P. Woodruff *Nitrogen adsorption structures on Cu(100) and the role of a symmetry lowering surface reconstruction in the c(2x2)-N phase*, Surf. Sci. **492**, 11 (2001)
- [66] Y. Yoshimoto, S. Tsuneyuki *First-principles of inter nitrogen interaction energy of Cu(100)-c(2x2)N surface*, Surf. Sci. **514**, 200 (2002)

- [67] S. M. Driver, D. P. Woodruff *Comment on „Properly interpreting scanning tunneling microscopy images: the Cu(100)-c(2x2)N surface revisited”*, Surf. Sci. **522**, 47 (2003)
- [68] G. G. Tibbetts, J. M. Burkstrand, J. C. Tracy *Electronic properties of adsorbed layers of nitrogen, oxygen and sulfur on copper (100)*, Phys. Rev. B **15**, 3652 (1977)
- [69] T. Wiell, H. Tillborg, A. Nilsson, N. Wassdahl, N. Mårtensson, J. Nordgren *Local probing of adsorbate electronic structure using soft X-Ray emission; atomic nitrogen on Ni(100) and Cu(100)*, Surf. Sci. Lett. **304**, L451 (1994)
- [70] T. Wiell, J. E. Klepeis, P. Bennich, O. Björneholm, N. Wassdahl, A. Nilsson *Local aspects of the adsorbate-substrate chemical bond in N/Cu(100) and O/Cu(100)*, Phys. Rev. B **58**, 1655 (1998)
- [71] L. Triguero, L. G. M. Petterson *MO and DFT approaches to the calculation of X-ray absorption/emission spectra of nitrogen atom adsorbed on Cu(100)*, Surf. Sci. **398**, 70 (1998)
- [72] S. Ohno, K. Yagyuu, K. Nakatsuji, F. Komori *One-dimensional self-organized patterns on vicinal Cu(001)-c(2x2)N surfaces*, Jpn. J. Appl. Phys. **41**, L1243 (2002)
- [73] S.D’Addato, C. Binns, P. Finetti *Surface extended X-ray absorption fine structure investigation of Fe islands grown on c(2x2)N/Cu(100) surface*, Surf. Sci. **442**, 74 (1999)
- [74] S.L. Silva, F.M. Leibsle *Fabricating nanometer-scale Ag lines and islands on Cu(100) surfaces*, Surf. Sci. **440**, L835 (1999)
- [75] S. M. York, F. M. Leibsle *Scanning tunneling microscope-induced modification of Ag films and nanowire arrays on Cu(100) surfaces*, Appl. Phys. Lett. **78**, 18 (2001)
- [76] P. Avouris, I.W. Lyo *Observation of quantum-size effects at room temperature on metal surfaces with STM*, Science **264**, 942 (1994)
- [77] M.F. Crommie, C.P. Lutz, D.M. Eigler *Confinement of electrons to quantum corrals on a metal surface*, Science **262**, 218 (1993)
- [78] J. Kliewer, R. Berndt, S. Crampin *Scanning tunneling spectroscopy of electron resonators*, New Journal of Physics **3**, 22 (2001)
- [79] J. Li, W.D. Schneider, R. Berndt, S. Crampin *Electron confinement to nanoscale Ag islands on Ag(111): A quantitative study*, Phys. Rev. Lett. **80**, 3332 (1998)

- [80] M.F. Crommie, C.P. Lutz, D.M. Eigler, E.J. Heller *Waves on a metal surface and quantum corrals*, Surf. Rev. and Lett. **2**, 127 (1995)
- [81] E. Bertel, J. Lehmann *Electronic structure of self-organized lateral superlattices on a metal surface: O/Cu(110)*, Phys. Rev. Lett. **80**, 1497 (1998)
- [82] O. Sánchez, J.M. García, P. Segovia, J. Alvarez, A.L. Vázquez de Parga *Lateral confinement of surface states on stepped Cu(111)*, Phys. Rev. B **52**, 7894 (1995)
- [83] E. Räsänen, H. Saarikoski, V.N. Stavrou, A. Harju, M.J. Puska, R.M. Nieminen *Electronic structure of rectangular quantum dots*, Phys. Rev. B **67**, 235307 (2003)
- [84] M.A. Mueller E.S. Hirschorn, T. Miller, T.C. Chiang *Minimum overlayers thickness for interface formation: An experimental study of the Cu/Ag/Cu(111) system*, Phys. Rev. B **43**, 11825 (1991)
- [85] N.V. Smith *Phase analysis of image states and surface states associated with nearly-free-electron band gaps*, Phys. Rev. B **32**, 3549 (1985)
- [86] C. Großmann, H.G. Roos *Numerik partieller Differentialgleichungen*, Teubner Studienbücher, B.G. Teubner, Stuttgart 1994
- [87] E.J. Heller, M.F. Crommie, C.P. Lutz, D.M. Eigler *Scattering and absorption of surface electron waves in quantum corrals*, Nature **369**, 464 (1994)
- [88] R.M. Feenstra *Scanning tunneling spectroscopy*, Surf. Sci. **299**, 965 (1994)
- [89] S.L. Hulbert, P.D. Johnson, M. Weinert, R.F. Garrett *Unoccupied surface states on Cu(001): A comparison of experiment and theory*, Phys. Rev. B **33**, 760 (1986)
- [90] A. Postnikov *persönliche Mitteilung*
- [91] J. Li, W.D. Schneider, S. Crampin, R. Berndt *Tunneling spectroscopy of surface state scattering and confinement*, Surf. Sci **422**, 95 (1999)
- [92] J. Li, W.D.Schneider *Local density of states from spectroscopic scanning-tunneling-microscope images: Ag(111)*, Phys. Rev. B **56**, 7656 (1997)
- [93] W. Nolting *Grundkurs Theoretische Physik 5/1: Quantenmechanik - Grundlagen*, Springer-Verlag (Berlin, Heidelberg) 2002, 2004
- [94] R.M. Feenstra, J.A. Stroscio, A.P. Fein *Tunneling spectroscopy of the Si(111)2x1 surface*, Surf. Sci. **181**, 295 (1987)

- [95] G. Hörmandiger *Imaging of the Cu(111) surface state in scanning tunneling microscopy*, Phys. Rev. B **49** 13897 (1994)
- [96] V.M. Silkin, T. Balasubramanian, E.V. Chulkov, A. Rubio, P.M. Echenique *Surface-state hole decay mechanism: The Be(0001) surface*, Phys. Rev. B **64**, 85334 (2001)
- [97] W. Berthold, U. Höfner, P. Feulner, E.V. Chulkov, V.M. Silkin, P.M. Echenique *Momentum-resolved lifetimes of image-potential states on Cu(100)*, Phys. Rev. Lett. **88**, 56805 (2002)
- [98] E.V. Chulkov, J. Kliewer, R. Berndt, V.M. Silkin, B. Hellsing, S. Crampin, P.M. Echenique *Hole dynamics in a quantum-well state at Na/Cu(111)*, Phys. Rev. B **68**, 195422 (2003)
- [99] E.V. Chulkov *persönliche Mitteilung*
- [100] L. Bürgi, O. Jeandupeux, A. Hirstein, H. Brune, K. Kern *Confinement of surface state electrons in Fabry-Pérot Resonators*, PRL **24**, 5370 (1998)
- [101] J.J. Paggel, T. Miller, T.C. Chiang *Quantum-well states as Fabry-Pérot modes in a thin-film electron interferometer*, Science **283**, 1709 (1999)
- [102] R. Matzdorf *Investigation of line shapes and line intensities by high-resolution UV-photoemission spectroscopy - some case studies on noble metal surfaces*, Surf.Sci. Rep. **30**, 153 (1998)
- [103] R. Franchy, M. Wuttig, H. Ibach *Surface phonon dispersion of Cu(100)c(2x2)N*, Z. Phys. B **64**, 453 (1986)
- [104] A. Goldmann *Atomic Chemisorption*: S. D. Kevan (Editor) *Angle-resolved photoemission*, Studies in Surface Science and catalysis **74**, Elsevier (Amsterdam) 1992
- [105] N. Memmel *Monitoring and modifying properties of metal surfaces by electronic surface states*, Surf. Sci. Rep. **32**, 91 (1998)
- [106] F. Theilmann, R. Matzdorf, A. Goldmann *Photoemission linewidth studies of d-like Tamm states at the Cu(100) and Cu(100)/Au alloy surfaces*, Surf. Sci. **387**, 127 (1997)
- [107] D. Purdi, M. Hengsberger, M. Garnier, Y. Baer *An Outlook for high resolution UV-photoelectron spectroscopy of solids at low temperature*, Surf. Sci. **407**, L671 (1998)
- [108] P. Heimann, J. Hermanson, H. Miosga, H. Neddermeyer *d-like surface state bands on Cu(100) and Cu(111) observed with angle-resolved photoelectron spectroscopy*, Phys. Rev. B **20**, 3059 (1979)

- [109] J.E. Gayone, S.V. Hoffmann, Z. Li, Ph. Hofmann *Strong energy dependence of the electron-phonon coupling strength on Bi(100)*, PRL **91**, 127601 (2003)
- [110] T. Balasubramanian, E. Jensen, X.L. Wu, S.L. Hulbert *Large value of the electron-phonon coupling parameter ($\lambda = 1.15$) and the possibility of surface superconductivity at the Be(0001) surface*, Phys. Rev. B **57**, R6867 (1998)
- [111] E. Rotenberg, J. Schaefer, S.D. Kevan *Coupling between adsorbate vibrations and an electronic surface state*, PRL **84**, 2925 (2000)
- [112] S.J. Tang, Ismail, P.T. Sprunger, E.W. Plummer *Electron-phonon coupling and temperature-dependent shift of surface states on Be(10 $\bar{1}$ 0)*, Phys. Rev. B **65**, 235438 (2002)
- [113] M. Hengsberger, D. Purdie, P. Segovia, M. Garnier, Y. Baer *Photoemission study of a strongly coupled electron-phonon-system*, PRL **83**, 592 (1999)
- [114] F. Reinert, B. Eltner, G. Nicolay, D. Ehm, S. Schmidt, S. Hüfner *Electron-phonon coupling and its evidence in the photoemission spectra of lead*, PRL **91**, 186406 (2003)
- [115] J. Shi, S.J. Tang, B. Wu, W.L. Yang, V.Brouet, X.J. Zhou, Z. Hussain, Z.X. Shen, Z. Zhang, E.W. Plummer *Direct extraction of the eliashberg function for the electron-phonon coupling: a case study of Be(10 $\bar{1}$ 0)*, PRL **92**, 186401 (2004)
- [116] A. Beckmann, K. Meinel, C. Ammer, M. Heiler, H. Neddermeyer *Influence of randomly distributed surface steps on photoemission lineshape*, Phys. Stat. Solidi B **198**, 665 (1996)
- [117] D.M. Tang, J. Li, C.D. Gong *Multiphonon effects in the kink structures of electron states at the Be(0001) surface: The Einstein phonon case*, Phys. Rev. B **67**, 235421 (2003)
- [118] E. Rotenberg, S.D. Kevan *Electron-phonon coupling in W(110)-(1x1)H*, J. of Electron Spectr. and Rel. Phenomena **126**, 125 (2002)
- [119] A. Eiguren, B. Hellsing, E.V. Chulkov, P.M. Echenique *Phonon-mediated decay of metal surface states*, Phys. Rev. B **67**, 235423 (2003)
- [120] A.Eiguren, B. Hellsing, F. Reinert, G. Nicolay, E.V. Chulkov, V.M. Silkin, S. Hüfner, P.M. Echenique *Role of bulk and surface phonons in the decay of metal surface states*, PRL **88**, 66805 (2002)
- [121] K. Rossnagel, E. Rotenberg, H. Koh, N.V. Smith, M. Skibowski, L. Kipp *Electronic structure and charge density wave mechanism in 2H-TaSe₂*, to be published

Anhang A

Verwendete Akronyme

ARUPS	winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie (<i>angle resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy</i>)
a.u.	willkürliche Einheiten (<i>arbitrary units</i>)
CDW	Ladungsdichtewelle (<i>charge density wave</i>)
CMR	Kolossaler Magnetowiderstand (<i>colossal magneto resistance</i>)
dI/dV	differentielle Leitfähigkeit
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DOS	Zustandsdichte (<i>density of states</i>)
EXELFS	Energieverlustspektroskopie an transmittierten Elektronen (<i>extended electron energy loss fine structure</i>)
fcc	kubisch-flächenzentriert (<i>face centered cubic</i>)
FWHM	Halbwertsbreite (<i>full width at half maximum</i>)
GMR	gigantischer Magnetowiderstand (<i>giant magneto resistance</i>)
HREELS	hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie (<i>high resolution electron energy loss spectroscopy</i>)
HWHM	halbe Halbwertsbreite (<i>half width at half maximum</i>)
LDOS	lokale Zustandsdichte (<i>local density of states</i>)
LEED	Beugung niederenergetischer Elektronen (<i>low energy electron diffraction</i>)
LEED-IV	Intensitäts-Spannungsabhängigkeit der LEED-Reflexe
PES	Photoelektronenspektroskopie
SET	Ein-Elektronen-Transistor (<i>single electron transistor</i>)
SEXAFS	Oberflächen-Röntgen-Absorptionsspektroskopie (<i>surface extended X-ray absorption fine structure</i>)
SPALEED	Reflexprofilanalyse mit LEED (<i>spot profile analysis LEED</i>)
STM	Rastertunnelmikroskop / Rastertunnelmikroskopie (<i>scanning tunneling microscope / microscopy</i>)
STS	Rastertunnelspektroskopie (<i>scanning tunneling spectroscopy</i>)
UHV	Ultrahochvakuum (<i>ultra high vacuum</i>)
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie (<i>X-ray absorption spectroscopy</i>)
XES	Röntgenemissionsspektroskopie (<i>X-ray emission spectroscopy</i>)

Anhang B

Danke

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt:

Meinem Doktorvater Prof. Dr. René Matzdorf: Er gab den Anstoß zu vielen Ideen im Rahmen der Experimente und Auswertungen zu dieser Arbeit. Ohne die von ihm zur Verfügung gestellten, guten apparativen Bedingungen wäre die Realisierung dieser Arbeit nicht möglich gewesen.

Meinem „Mitstreiter“ Jürgen Hager¹ für die vielen ausführlichen Diskussionen und die gegenseitige Unterstützung, ohne die das Leben in unserer beschaulichen Arbeitsgruppe sicherlich sehr schwer geworden wäre.

Markus Hessler für die großen und kleinen Hilfestellungen im experimentellen Alltag. In seinem Labor fand sich immer ein „Ersatzteil“ zur Lösung dringender Probleme.

Dr. Kai Fauth für viele lehrreiche Diskussionen.

Der Seele unserer Arbeitsgruppe in Würzburg, Monika Seifer, die uns alle nicht-physikalischen Aufgaben abnahm, damit wir ja nicht von der Wissenschaft abgehalten würden.

Gabi „Drache“ Schoenewolf für die freundliche Wiederaufnahme in Kassel und die Lösung aller verwaltungstechnischen Probleme.

¹Dem größten mir bekannten Fußnotenliebhaber seien diese und die einzige weitere Fußnote meiner Arbeit gewidmet.

Der gesamten Arbeitsgruppe für die gute Zusammenarbeit und freundschaftliche Atmosphäre: Bernard Nansseu und Harry Mönig, sowie Christian „Bodo“ Bumiller und Christian Kant für die Unterstützung beim Umbau der „Scienta“, die Übernahme der Experimente am Ende meiner Arbeit, und die ausführliche Rechtschreibkorrektur.

Prof. Dr. Andrei Postnikov und Prof. Dr. Jürgen Braun für die Theorierechnungen und die geduldige Beantwortung meiner Fragen.

Prof. Dr. Albrecht Goldmann für den Notfallplan „BESSY“ und die vielen fruchtbaren Diskussionen und Erklärungen.

Dr. Gero Meister und Dr. Hans Engelhard sowie Dr. Bettina Tepper und Mike Sperling für die Unterstützung bei der BESSY-Messzeit.

Prof. Dr. Eugeni Chulkov, Prof. Dr. Friedel Reinert und Dr. Kai Rosnagel für Anregungen und Ideen im E-Mail-Austausch.

Den Werkstätten der Universitäten Würzburg und Kassel für die schnelle und gute Umsetzung aller technischen Möglichkeiten und Unmöglichkeiten.

Den Administratoren Lars Haag und Marc Winter für die schnelle Einrichtung der Rechner in Kassel und die lange Zeit danach bei der Problembehebung.

Meinem Freund Thorsten für die Begleitung meiner „wissenschaftlichen Karriere“ seit 10 Jahren, die nie fehlende Unterstützung, den seelischen Rückhalt und die Motivation auch in schwierigen Zeiten.

Meiner Familie für die große Hilfe beim Hin und Her des Umziehens und die Unterstützung in allen Lebenslagen.

Anhang C

Veröffentlichungen mit Beteiligung der Autorin

- D.D. Djayaprawira, K. Komiyama, S. Yoshimura, T. Michalke, M. Takahashi *Dependence of exchange bias field on composition of stabilizing layer and sputtering process in synthetic ferrimagnetic coupled media* Journal of Magnetism and Magnetic Materials **239**, 396 (2002)
- T. Michalke, D.D. Djayaprawira, M. Tsunoda, M. Takahashi *Computational study in synthetic ferrimagnetic coupled media*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **239**, 22 (2002)
- A. Gerlach, K. Berge, T. Michalke, A. Goldmann, R. Müller, C. Janowitz *High-resolution photoemission study of long-lived d-holes in Ag*, Surface Science **497**, 311 (2002)
- A. Gerlach, F. Pforte, D. Liese, G. Meister, A. Goldmann, T. Michalke *Nanoscale surface optical constants of copper determined by angle-resolved photoemission*, Surface Science **492**, 214 (2001)
- F. Pforte, T. Michalke, A. Gerlach, A. Goldmann, R. Matzdorf *Strong contributions from surface electromagnetic fields to angle-resolved photoemission intensities of copper*, Physical Review B **63**, 115405 (2001)
- T. Michalke, A. Gerlach, K. Berge, R. Matzdorf, A. Goldmann *Interference of direct transitions and surface emission in ARPES studied by changing the light incidence angle*, Physical Review B **62**, 10544 (2000)
- P. Straube, F. Pforte, T. Michalke, K. Berge, A. Gerlach, A. Goldmann *Photoemission study of the surface state at \bar{Y} on Cu(110): Band structure, electron dynamics, and surface optical properties*, Physical Review B **61**, 14072 (2000)

Anhang D

Lebenslauf

10.04.1975	geboren in Kassel
1981-1985	Grundschule in Fuldabrück
1985-1994	Friedrichsgymnasium, Kassel
Juni 1994	Abitur
1994 - 1999	Studium der Physik an der Universität Kassel
Nov. 1999	Abschluss Diplom-Physik
Jan. 2000 - Dez. 2000	wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Takahashi an der Tohoku Universität in Sendai, Japan
Jan. 2001 - März 2003	wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. R. Matzdorf an der Julius-Maximilians-Universität in Würzburg
seit April 2003	wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. R. Matzdorf an der Universität Kassel

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und keine anderen als die in der Dissertation angegebenen Hilfsmittel benutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht. Kein Teil dieser Arbeit ist in einem anderen Promotions- oder Habilitationsverfahren verwendet worden.

Kassel, 31. August 2004