

# Kapitel 6

## Elektronen in einer künstlichen Nanostruktur

Die Lebensdauer von Oberflächenelektronen ist seit geraumer Zeit Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Arbeiten [97]. Sie ist direkt mit der Phasenabklinglänge verknüpft, d.h. mit der Distanz über die sich ein Elektron bewegen kann ohne seine Phaseninformation zu verlieren. Quantenmechanische Interferenz kann nur stattfinden, wenn die Phasenabklinglänge größer ist als alle anderen relevanten Längen. Beispiele dafür sind Aharanov-Bohm-Oszillationen, Quanten-Hall-Effekt, Friedel-Oszillationen und Lokalisation. Die Rastertunnelmikroskopie bietet nun zum einen die Möglichkeit, durch atomare Manipulation künstliche geschlossene Nanostrukturen aufzubauen, und zum anderen die Vermessung der elektronischen Zustände in so einer Begrenzung. Daher wurde hier ein Dreieck aus 51 Ag Atomen auf einer Ag(111) Oberfläche aufgebaut und das resultierende Wellenmuster abgebildet. Die Auswertung der Interferenzmuster liefert dabei in Abhängigkeit der Energie sowohl die Streueigenschaften der verwendeten Adsorbate, als auch die Lebensdauer oder Phasenabklinglänge der Elektronen. Es folgt zunächst eine kurze Zusammenfassung relevanter Arbeiten, an die sich die Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten Streutheorie anschließt. Darauf folgt die Erläuterung der experimentellen Durchführung und das Kapitel endet mit der Diskussion der Ergebnisse.

## 6.1 Lebensdauermessungen von Oberflächenzuständen

Lebensdauermessungen von Oberflächenzuständen können mit verschiedenen makroskopischen Methoden durchgeführt werden. Auf der Ag(111) Oberfläche wurde insbesondere die PES<sup>1</sup> verwendet, bei der die ausgewerteten Linienbreiten Auskunft über die Lebensdauer des Oberflächenzustandes geben [97]. Weiter wurden zeitaufgelöste Femtosekunden-2PPE<sup>2</sup>-Experimente sowohl auf Metall- als auch auf Halbleiteroberflächen durchgeführt [98][99][100][101]. Diese integralen Methoden haben bisher Lebensdauern ergeben, die um bis zu einer Größenordnung kleiner waren als theoretisch vorausgesagt. Diese Diskrepanz wurde auf die Streuung an Defekten und Stufenkanten zurückgeführt.

Messungen der Lebensdauer mit einem RTM haben den Vorteil, daß Gebiete ausgewählt werden können, die praktisch defektfrei sind. So konnte die Lebensdauer am Bandminimum des Oberflächenzustandes ohne störende Einflüsse durch dI/dV-Punktspektroskopie bestimmt werden [102]. Bei der Spektroskopie an atomaren oder molekularen Systemen ist die Linienbreite u.a. durch die Lebensdauer der Zustände bestimmt. In Analogie dazu verbreitert die endliche Lebensdauer der Oberflächenelektronen die Flanke der Zustandsdichte am Bandminimum. Durch die Auswertung der Verbreiterung konnte auf der Ag(111)-Oberfläche eine Lebensdauer von  $\tau=120$  fs am Dispersionsminimum ermittelt werden [103]. Als Hauptbeiträge zur inelastischen Streuung werden dort die Elektron-Elektron-Streuung innerhalb des Oberflächenbandes und die Elektron-Phonon-Streuung genannt.

Ein anderer Weg wurde in Ref. [104][105][106] gewählt. Hier haben die Autoren das Interferenzmuster der von einer Defektstufenkante reflektierten Oberflächenelektronen ausgewertet. Die Dämpfung dieses Wellenmusters ist einerseits intrinsisch und skaliert mit  $1/\sqrt{kx}$ , andererseits ist sie durch die Lebensdauer der Elektronen bestimmt. Für den Fall, daß die Lebensdauer kürzer ist als die Zeit, die benötigt wird um von der Stufenkante zurückreflektiert zu werden, geht die Phaseninformation verloren und die Elektronenwelle

---

<sup>1</sup>PES = Photoemissionsspektroskopie

<sup>2</sup>2PPE = Zwei-Photonen Photoemission

kann nicht mehr mit sich selber interferieren. Die Lebensdauer  $\tau$  kann über die Gruppengeschwindigkeit  $v$  durch eine Phasenabklinglänge  $L$  ausgedrückt werden [107]:

$$L = \tau \cdot v \quad (6.1)$$

Die Gruppengeschwindigkeit ist gegeben durch  $v = \hbar k / m^*$  ( $k$  nach Definition 6.3). Diese Phasenabklinglänge führt zu einer zusätzlichen Dämpfung  $e^{-x/L}$  des Wellenmusters, und kann durch Anpassung der Daten an eine Modellfunktion bestimmt werden. Auf diese Weise konnten Lebensdauern der Elektronen des Oberflächenzustandes bei Energien von 1 eV - 3.3 eV über  $E_F$  gemessen werden. In Übereinstimmung mit Volumen-FLT<sup>3</sup> wurde eine Energieabhängigkeit  $\tau = \lambda \cdot (E - E_F)^{-2}$  gefunden, die absoluten Werte lagen jedoch mit  $\lambda_{Ag} = 10.4 \text{ fseV}^2$  unter denen der FLT ( $\lambda_{Ag} = 16.5 \text{ fseV}^2$  [108]). Für kleinere Energien ergeben sich vergleichsweise große Lebensdauern bzw. Phasenabklinglängen, der damit verbundene Effekt wird klein und ist auf diese Weise daher nicht mehr zugänglich. Als lebensdauerbegrenzender Prozess wird in [104][105][106] die Streuung von Oberflächenelektronen an Volumenelektronen angegeben.

Interferenzmuster in künstlichen atomaren Strukturen, sogenannten *Quantum Corrals*, wurden zum ersten Mal in den Pionierarbeiten von Eigler et al. aufgebaut und untersucht [109][110][111][112][113]. Unter anderem wurde ein *Quantum Corral* aus 48 Fe-Atomen auf einer Cu(111)-Oberfläche aufgebaut. Dabei aufgenommene Punktspektren im Zentrum der Struktur geben den Verlauf der Zustandsdichte in Abhängigkeit der Energie wieder. Maxima entstehen, sobald ein Eigenzustand erreicht ist. Die Linienbreiten wurde in Ref. [114][115] diskutiert und der Verlauf der Einhüllenden der Spektren konnte qualitativ wiedergegeben werden. Dazu mußten die Streuung der Elektronen an Adsorbaten in das Volumen und die Elektron-Elektron-Streuung nach FLT berücksichtigt werden.

In Ref. [102] wurden Elektronenzustände in hexagonalen epitaktischen Ag-Inseln auf einer Ag(111)-Oberfläche untersucht. Die entstehenden Interferenzmuster zeigten qualitative Übereinstimmung mit Rechnungen. Eben-

---

<sup>3</sup>FLT = Fermi-Liquid-Theory

falls aufgenommene Punktspektren konnten mit einer empirisch bestimmten Abhängigkeit  $\tau \propto (eU - E_B)^{-1}$  semiquantitativ beschrieben werden (mit der Tunnelspannung  $U$  und dem Dispersionsminimum  $E_B$ ) und einem konstantem Verlauf nahe  $E_B$ .

Bisher konnte die Phasenabklinglänge auf einer defektfreien Terrasse mit RTM nur am Dispersionsminimum und oberhalb von 1 eV gemessen werden. In *Quantum Corrals* wurde versucht, die Phasenabklinglänge wie auf einer Terrasse zu modellieren. Damit konnten Punktspektren qualitativ wiedergegeben werden. Es herrscht jedoch Unklarheit über den genauen Verlauf der Phasenabklinglänge und mögliche Effekte aufgrund des Einschusses der Elektronen in einem *Quantum Corral*. In der vorliegenden Arbeit wurde zum ersten Mal versucht die räumlichen Interferenzmuster in einem *Quantum Corral* quantitativ auszuwerten um den energetischen Verlauf der Streueigenschaften und der Phasenabklinglänge der Elektronen zu bestimmen. Dazu wurde das Wellenmuster in dem *Quantum Corral* berechnet und durch Variation der Modellparameter an die Messungen angepaßt.

## 6.2 Streutheorie

Das Interferenzmuster der Elektronenwellen wurde in dieser Arbeit nach einem Ansatz von Heller et al. [113] berechnet. Dabei werden Elektronen des Oberflächenzustandes als 2D-Elektronengas modelliert, die an Punktstreuern gestreut werden. Der Ansatz soll hier kurz wiedergegeben werden, ansonsten sei auf weiterführende Literatur verwiesen [116][117][118].

Im verwendeten Modell wird die Tunnelspitze als Punktquelle modelliert, von der eine Zylinderwelle ( Besselfunktion  $J_0$  ) ausgeht ( für positive Probenspannung ):

$$a_T(r) = \sqrt{\frac{2}{\pi k r}} e^{i k r - i \pi / 4} \quad (6.2)$$

Dabei ist  $r$  der radiale Abstand von der Spitze und der Wellenvektor des Elektrons  $k$  ergibt sich aus der parabolischen Dispersion des Oberflächenzu-

standes zu:

$$k = \frac{\sqrt{2m^* (E_B + U_T)}}{\hbar} \quad (6.3)$$

Dabei ist  $m^*$  die effektive Masse,  $E_B$  das Dispersionsminimum und  $U_T$  die Tunnelspannung. Trifft diese einfallende Welle auf einen Punktstreuer, so wird eine auslaufende Welle der folgenden Form erzeugt ( s - Streuung ):

$$a_T(r)a_i(r) = a_T(r) \sqrt{\frac{2}{\pi kr}} e^{i(kr - \pi/4)} \frac{(\alpha_i e^{2i\delta_i} - 1)}{2} \quad (6.4)$$

Hier ist  $\delta_i$  die Streuphase und  $\alpha_i$  die Absorption, mit der inelastische Streuprozesse und elastische Streuung in das Volumen berücksichtigt werden. Der Index  $i$  kennzeichnet hier den  $i$ 'ten Streuer. Weiter kann die einlaufende Welle auch über den Umweg eines weiteren Streuers  $j$  zur Spitze zurückgestreut werden ( Vielfachstreuung ). Dann trifft auf den  $j$ 'ten Streuer die Welle  $a_T(r_i)a_i(r_{ij})$ , wobei  $r_{ij}$  den Abstand zwischen dem  $i$ 'ten und  $j$ 'ten Streuer angibt, und an die Spitze gelangt die Amplitude  $a_T(r_i)a_i(r_{ij})a_j(r_j)$ . Die einzelnen Beiträge lassen sich übersichtlich in Matrixschreibweise ausdrücken, wenn man für die von der Spitze ausgehenden Amplituden den folgenden Vektor definiert:

$$\vec{a}_T = \begin{pmatrix} a_T(r_1) \\ \dots \\ a_T(r_N) \end{pmatrix} \quad (6.5)$$

Die von den Streuern ausgehenden Amplituden lassen sich analog in einem Vektor zusammenfassen:

$$\vec{a} = \begin{pmatrix} a_1(r_1) \\ \dots \\ a_N(r_N) \end{pmatrix} \quad (6.6)$$

Die zwischen den Streuern gestreuten Amplituden kann man schließlich

in einer Matrix ausdrücken :

$$A = \begin{pmatrix} 0 & a_{12} & \dots & a_{1N} \\ a_{21} & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & a_{N-1N} \\ a_{N1} & \dots & a_{NN-1} & 0 \end{pmatrix} \quad (6.7)$$

Das an der Spitze resultierende Amplitudenquadrat ergibt sich dann nach Interferenz sämtlicher Teilbeiträge zu:

$$\begin{aligned} \text{Re}(I(x, y)) &= \vec{a}_T^T A^0 \vec{a} + \vec{a}_T^T A^1 \vec{a} + \vec{a}_T^T A^2 \vec{a} + \dots \\ &= \vec{a}_T^T (1 - A)^{-1} \vec{a} \end{aligned} \quad (6.8)$$

In dieser Reihe enthält der erste Summand die Beiträge der Einfachstreuung. Der zweite Summand enthält die Beiträge, bei denen die Elektronenwelle ein zweites Mal an einem anderen Streuer gestreut wird, und die weiteren Summanden beschreiben die Streuprozesse höherer Ordnung. Diese geometrische Reihe konvergiert bei den in dieser Arbeit verwendeten Streugeometrien, so daß der Limes direkt berechnet werden kann. Die Formel 6.8 muß nun in Abhängigkeit des Ortes für jeden Bildpixel ausgewertet werden. Dabei ist die Matrix A unabhängig vom Ort d.h. die Matrixinversion wird pro Bild nur einmal berechnet.

Als Modifikation dieses Modells nach [113] soll hier eine weitere Größe eingeführt werden. Auf dem Weg von der Spitze zu den Streuern und zwischen den Streuern selbst können die Elektronen an anderen Elektronen und an Phononen gestreut werden. Die Phasenbeziehung zwischen der von der Spitze ausgehenden Welle und der nach diesen Streuprozessen zurückgestreuten Welle wird also zufällig sein und sich zeitlich ändern. Dabei ergeben sich zufällige Variationen zwischen destruktiver und konstruktiver Interferenz, die sich zeitlich wegmitteln. Beobachtet werden kann nur Interferenz von Wellen, deren Phasenbeziehung nicht durch solche Streuprozesse gestört wurde. Im Mittel führen diese Streuprozesse zu einer exponentiellen Dämpfung der Amplitude mit der Länge der zurückgelegten Trajektorie [107]:

$$e^{-x/L} \quad (6.9)$$

Dieser Dämpfungsfaktor wird mit der Amplitude der Spitze bzw. der Streuer multipliziert. Dabei ist  $x$  der jeweils zurückgelegte Weg. Zwischen der Spitze und einem Streuer ist  $x = r$ , zwischen zwei Streuern  $i$  und  $j$  ist der zurückgelegte Weg  $x = r_{ij}$  und für die von einem Streuer  $i$  zur Spitze laufende Welle ist  $x = r_i$ . Die Länge  $L$  ist die Phasenabklinglänge, die über die Gruppengeschwindigkeit  $v = \hbar k / m^*$  ( $k$  nach Definition 6.3) mit der Phasenabklingdauer  $\tau$  verknüpft ist [107]:

$$L = \tau \cdot v \quad (6.10)$$

Die Phasenabklingdauer ist in Abwesenheit von phasenvernichtenden Streuprozessen an Adsorbaten oder Defekten die Gesamtlebensdauer der Elektronen. Abgesehen von den Streuerpositionen enthält diese Theorie also drei Parameter zur Charakterisierung des Interferenzmusters:

1. Die Streuphase  $\delta$ , sie gibt die Phasenverschiebung nach der elastischen Streuung gegenüber der einlaufenden Welle an.
2. Die Absorption  $\alpha$ , sie enthält alle Prozesse, die zu einem Verlust der Phaseninformation durch die Streuung führen können, d.h. inelastische Prozesse oder Streuung in das Volumen.
3. Die Phasenabklinglänge  $L$ , sie führt zu einer zusätzlichen Dämpfung der Amplitude, bedingt durch Elektron-Elektron- und Elektron-Phonon-Streuung.

## 6.3 Präparation der Ag(111)-Oberfläche

Zur Realisierung der Nanostruktur ist es wünschenswert, eine große Terrasse mit möglichst wenig Defekten zur Verfügung zu haben. Problematisch sind dabei typische Defekte oder Verunreinigungen, die auf der Ag(111)-Oberfläche stets auftreten. In Abbildung 6.1 a) sind eine Reihe dieser schwarz abgebildeten Defekte zu sehen. An ihnen werden die Oberflächenelektronen gestreut und erzeugen ein Interferenzmuster, das bei kleinen Tunnelspannungen sichtbar wird. In Abbildung 6.1 b) konnte eine derartige Verunreinigung atomar aufgelöst werden. Dazu wurde die Spitze gezielt modifiziert (siehe

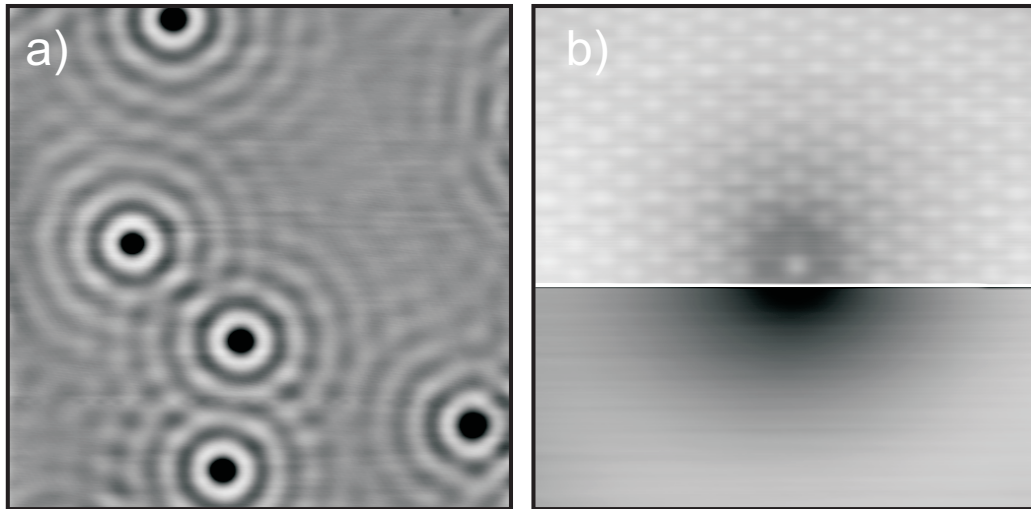


Abbildung 6.1: **a)** Typische Defekte auf der  $\text{Ag}(111)$  Oberfläche an denen die OberflächenElektronen gestreut werden ( $560 \text{ \AA} \times 560 \text{ \AA}$ ,  $U = +25 \text{ mV}$ ,  $I = 1 \text{ nA}$ ). **b)** Nach einer gezielten Modifikation der Spitze konnte ein Defekt aus **a)** atomar aufgelöst werden. Nach Spitzenänderung in der unteren Bildhälfte bildet die metallische Spitze nur noch die stehenden Wellen wie in **a)** ab ( $47 \text{ \AA} \times 47 \text{ \AA}$ ,  $U = +50 \text{ mV}$ ,  $I = 2 \text{ nA}$ ).

Abschnitt 6.4.1). In der oberen Hälfte von Abbildung 6.1 b) ist die hexagonale Struktur der Oberfläche zu sehen, die scheinbare Korrugation beträgt hier durchschnittlich  $3 \text{ pm}$ . Der unbekannte Streuer wird dagegen mit einer scheinbaren Höhe von  $6 \text{ pm}$  abgebildet. Dieser Wert liegt trotzdem noch weit unterhalb der Höhe von auf der Oberfläche adsorbierten Atomen oder Molekülen. Daher ist anzunehmen, daß der Streuer in die Oberfläche eingebaut ist. Er ist sechsfach in der Oberflächenebene koordiniert, substituiert also genau ein  $\text{Ag}$ -Atom. In der Mitte von Abbildung 6.1 b) ist das Spitzenmolekül verloren gegangen und die rein metallische Spitze bildet nur noch die stehende Welle um den Streuer herum ab. Hier wurde eine andere Grauskala gewählt, da die maximale Höhendifferenz  $30 \text{ pm}$  betrug.

Die chemische Identität dieser Verunreinigungen ist unbekannt, jedoch konnte durch unterschiedliche Präparationen gezeigt werden, daß sie aus dem Volumen an die Oberfläche segregieren. In Abbildung 6.2 a) ist die  $\text{Ag}(111)$ -Oberfläche nach mehreren Sputterzyklen und anschließendem, kurzem Hoch-



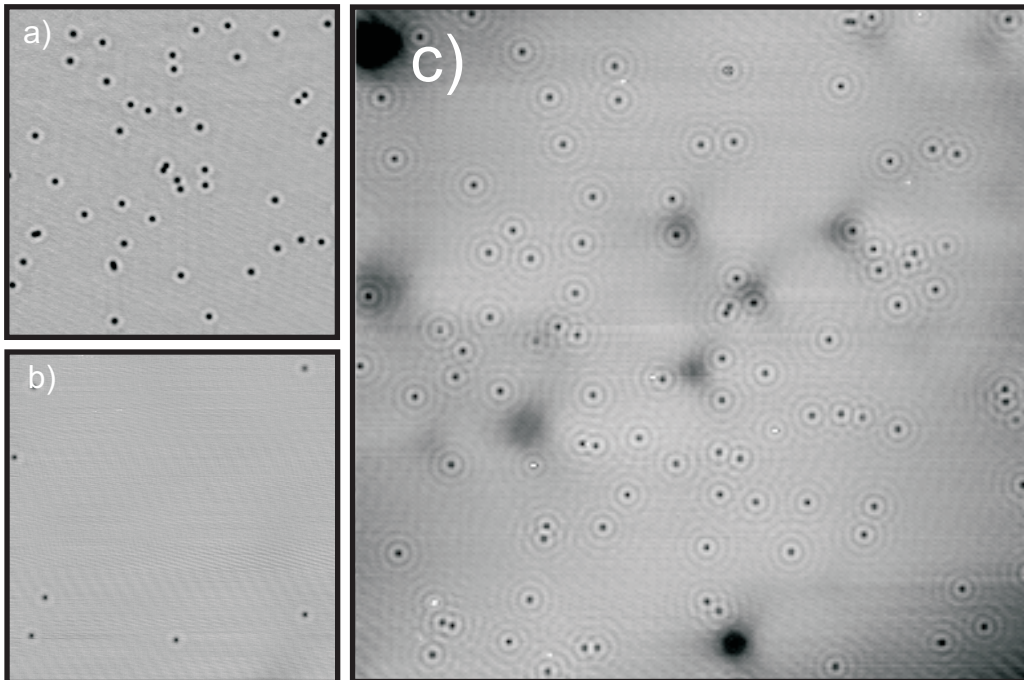


Abbildung 6.2: Größere Ausschnitte aus der Ag(111)-Oberfläche (a) und b)  $750 \text{ \AA} \times 750 \text{ \AA}$ ,  $U = +190 \text{ mV}$ ,  $I = 1 \text{ nA}$ ), die die Defektkonzentration nach verschiedenen Präparationen zeigen. **a)** Sputtern bei  $300 \text{ K}$  und anschließendes Flashen bis  $980 \text{ K}$  und **b)** Sputtern während Temperrampen gefahren wurden ( $750 \text{ K} - 950 \text{ K}$ ) und anschließendes Herunterkühlen unmittelbar danach. **c)** Die Präparation nach b) erzeugt Defekte unter der Oberfläche, die bei kleinen Tunnelspannungen sichtbar werden ( $2500 \text{ \AA} \times 2500 \text{ \AA}$ ,  $U = +25 \text{ mV}$ ,  $I = 1 \text{ nA}$ ).

heizen bis  $980 \text{ K}$  zu sehen. Die Konzentration an schwarz abgebildeten Verunreinigungen beträgt hier  $3 \cdot 10^{-4}$ . Die Oberfläche in Abbildung 6.2 b) wurde bei hohen Temperaturen gesputtert. Dazu wurden Temperaturrampen von  $750 \text{ K} - 950 \text{ K}$  gefahren und direkt nach Abschluß des Sputterns bei  $950 \text{ K}$  die Probe heruntergekühlt. Die Defektkonzentration konnte so auf durchschnittlich  $5 \cdot 10^{-5}$  gesenkt werden. Präpariert man den Kristall auf diesem Weg, so verringert man die Konzentration von Volumenverunreinigungen, die an die Oberfläche segregieren. Es handelt sich also um Verunreinigungen die bereits im Volumen vorhanden waren, vermutlich C- oder S-Atome.

Neben diesen typischen Verunreinigungen trat nun eine geringe Anzahl

von neuen Defekten auf, wie in Abbildung 6.2 c) zu sehen ist. Man erkennt mehrere schwarze Mulden mit jeweils drei schwachen Streifen, die unter einem Winkel von  $120^\circ$  zueinander angeordnet sind. Dabei handelt es sich vermutlich um Neon, das durch das Sputtern bei hohen Temperaturen in das Volumen implantiert wurde [119]. Um diese Konzentration zu verringern, wurde während der letzten Temperaturrampe die Energie der  $\text{Ne}^+$ -Ionen von 1 kV auf 0.8 kV reduziert.

Für die Erzeugung der Nanostruktur wurde die Oberfläche auf die beschriebene Weise präpariert und ein möglichst großer Bereich mit geringer Defektdichte gewählt.

## 6.4 Manipulation von Ag-Atomen auf Ag(111)

Für den Aufbau der Nanostruktur ist es notwendig, einzelne Atome oder kleinere Moleküle, die als Streuer dienen, auf die Oberfläche zu bringen. Dazu wurden Metallatome gewählt, da andere Atome oder kleine Moleküle sehr geringe Haftkoeffizienten auf der Ag(111)-Oberfläche haben und eine höhere Mobilität besitzen, d.h. sie diffundieren nach der Adsorption zu Stufenkanten hin und sind dort nur schwer ablösbar. Zusätzlich ist der Raumwinkel der Probe zur Kammer hin durch den Transfershutter sehr klein, so daß ein Adsorbieren bei tiefen Temperaturen nicht möglich war. Erst in der letzten Phase dieser Arbeit wurde ein *In-Situ*-Verdampfer eingebaut, dessen Shutteröffnung direkten Zugang zur Probenoberfläche auch bei tiefen Temperaturen erlaubt und damit Adsorptionsexperimente dieser Art ermöglicht.

Für die im folgenden beschriebenen Experimente wurde zur Adsorption von Ag-Atomen zunächst versucht, die Probe am heliumgekühlten Manipulator mit Ag im Submonolagenbereich zu bedampfen. Dabei konnte die Probe nicht ausreichend bis zur Messung gekühlt werden, so daß es zum Inselwachstum kam. Daher wurde eine andere Methode zur Präparation der Ag-Adsorbate gewählt, die in Abbildung 6.3 illustriert ist. Hier wurde an sieben verschiedenen Positionen ein Sägezahnimpuls von 10 ms Dauer und +10 V Amplitude an die Tunnelspitze angelegt (Tunnelparameter vor der Manipulation:  $U = +39$  mV,  $I = 1.1$  nA). Durch den geringen Krümmungs-

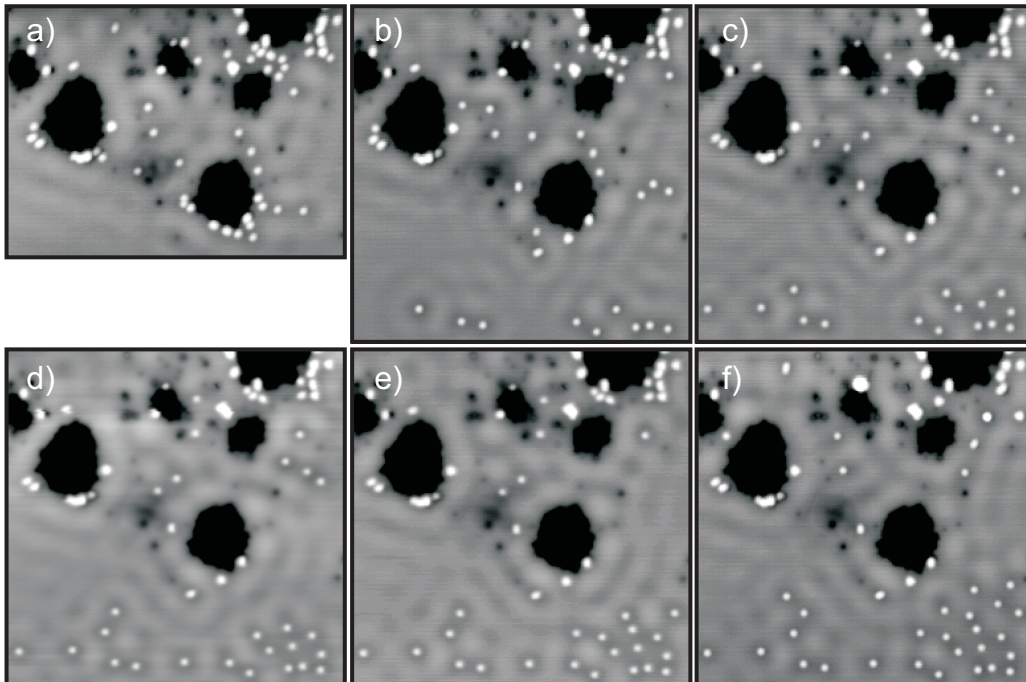


Abbildung 6.3: **a)-f)** Sequenz von RTM Bildern ( $375 \text{ \AA} \times 375 \text{ \AA}$ ,  $U = +39 \text{ mV}$ ,  $I = 1.1 \text{ nA}$ ), die das Herauslösen aus der Oberfläche und die Manipulation von Ag Atomen zeigen. An die Tunnelspitze wurde für 10 ms ein +10 V Puls gelegt, hier an sieben verschiedenen Positionen durchgeführt. Dabei entsteht in der Oberfläche jeweils ein Loch, an dessen Rand einzelne Ag Atome und kleinere Cluster liegen bleiben. Mittels lateraler Manipulation werden die einzelnen Atome dann gesammelt.

radius der Spitze entstehen sehr hohe Feldstärken am Apex der Spitze und der dabei entstehende Stress deformiert Spitze und Probe [120]. Bei richtiger Wahl von angelegter Spannungsamplitude und Abstand zwischen Spitze und Probe wird Material aus der Oberfläche herausgelöst, d.h. es entsteht ein Loch. Dieser Manipulationsprozeß ist unabhängig von der Polarität des Spannungspulses. Am Rande des Loches bleiben einzelne Ag-Atome und kleinere Ag-Cluster liegen. Mit den gewählten Parametern konnte in  $\sim 80\%$  der Versuche erfolgreich ein Loch erzeugt werden. Die Tiefe der erzeugten Löcher beträgt durchschnittlich 3 - 4 Lagen. Der Durchmesser des Loches vergrößert sich mit jeder weiteren Manipulation monoton, bis schließlich die Spitze instabil wird und eine größere Insel entsteht. Prinzipiell ist es auch

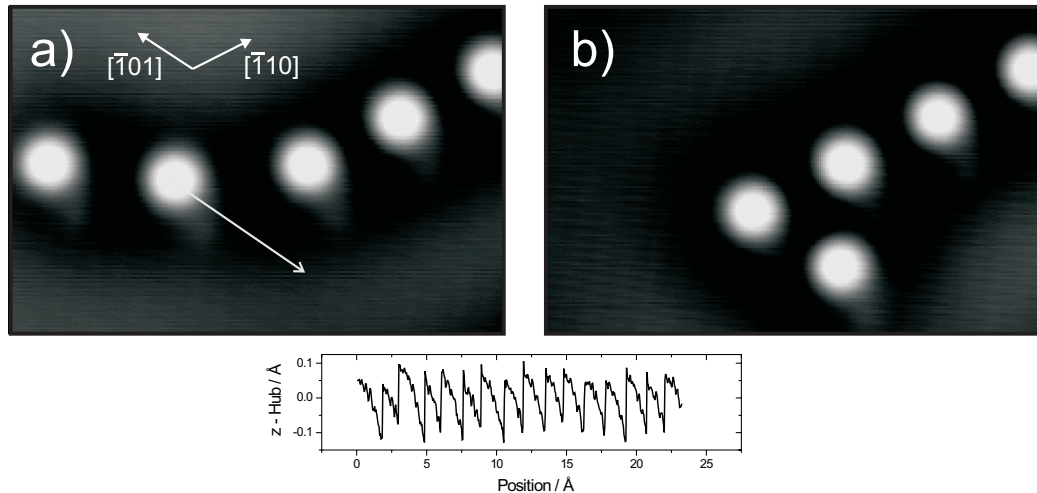


Abbildung 6.4: *Beispiel für die laterale Manipulation ( $45 \text{ \AA} \times 70 \text{ \AA}$ ,  $U = +39 \text{ mV}$ ,  $I = 1.1 \text{ nA}$ ). **a)** Die Spitze wurde über das zu manipulierende Atom längs der eingezeichneten Linie geführt und zieht dieses hinterher ( $U = -21 \text{ mV}$ ,  $I = 300 \text{ nA}$ ). **b)** Resultat nachdem noch ein weiteres Atom bewegt wurde. **Unten:** Z-Regelung während des Manipulationsprozesses mit charakteristischem Sägezahnprofil.*

möglich, einzelne Atome aus einer Stufenkante herauszulösen, so eine Vorgehensweise hat jedoch eine sehr viel geringere Effizienz und führt häufig zur Veränderung der Spitze, da Spitzenatom und zu manipulierendes Kantena-atom vergleichbar stark gebunden sind. Die gewählte Manipulation mittels Spannungspulsen kann jedoch die Spitze so weit destabilisieren, daß der gesamte zugängliche Bereich zerstört wird und die Arbeit neu begonnen werden muß. Zur Erzeugung der verwendeten 51 Ag Atome mußten etwa 20 Löcher erzeugt werden. Die relativ hohe Anzahl an Manipulationsversuche führte in drei Fällen zu einem Totalverlust des Bereiches, so daß mit 51 Atomen praktisch eine Obergrenze für die Anzahl an auf diese Art und Weise erzeugten einzelnen Atomen erreicht ist. Für die Erzeugung der 51 Ag Atome wurden insgesamt 10 Stunden aufgewendet.

Die einzelnen Atome wurden vom Lochrand bis zum Zielort mittels lateraler Manipulation bewegt. Ein Beispiel für diese Manipulationsart ist in Abbildung 6.4 a) und b) gezeigt. Dabei wird die Spitze bei konstantem

Strom längs der eingezeichneten Linie im kurzen Abstand über das zu manipulierende Atom geführt ( $U = -21$  mV,  $I = 300$  nA). Die in diesem Fall attraktiven Kräfte ziehen das Atom mit der Spitze zum Zielort. Im unteren Teil der Abbildung ist die  $z$  - Auslenkung zu sehen: Nachdem die Spitze über das Atom bewegt wurde, springt dieses um einen Adsorptionsplatz der

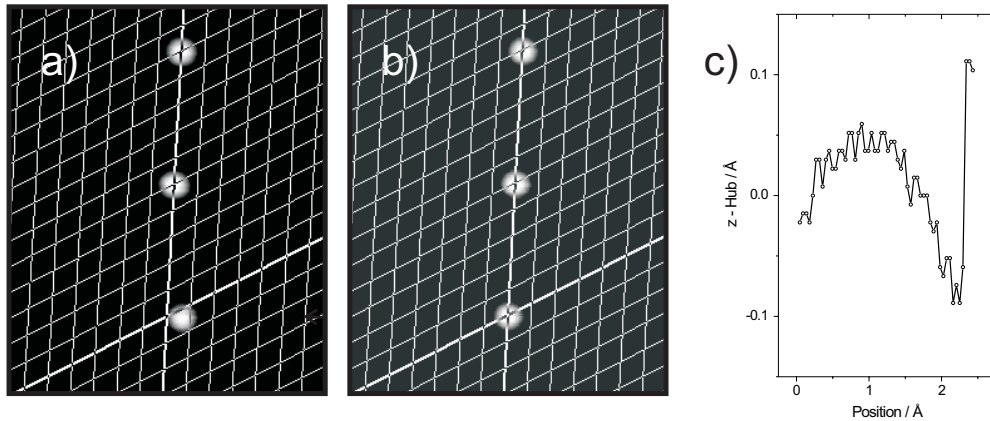


Abbildung 6.5: **a)** und **b)** Laterale Manipulation eines Ag-Atoms von einem fcc auf einen hcp Adsorptionsplatz oder von einem hcp auf einen fcc Adsorptionsplatz. Die Kreuzungspunkte des eingezeichneten Gitters entsprechen dabei nur einer Sorte von Adsorptionsplätzen. **c)** Die Manipulationskurve dieses Prozesses: Nachdem die Spitze über das Atom geführt wurde springt es um genau einen Gitterplatz, in diesem Fall um  $1.67 \text{ \AA}$ .

Spitze hinterher und der Strom erhöht sich un stetig. Die Regelung reagiert auf den Stromanstieg und zieht die Spitze zurück, es entsteht das charakteristische Sägezahnprofil [17] im unteren Teil der Abbildung. Der Abstand der einzelnen Intervalle entspricht dabei der Gitterkonstante, projiziert auf die Manipulationsrichtung. In diesem Fall ist sie um wenige Grad gegenüber der dichtgepackten  $[\bar{1}01]$ -Richtung gedreht, daher ist die Manipulationskurve nicht vollständig periodisch. Das Resultat ist in Abbildung 6.4 b) zu sehen, hier wurde noch ein weiteres Atom bewegt.

Die 51 Ag-Atome wurden zu einem Dreieck angeordnet und dabei im Abstand von 5 Gitterplätzen positioniert. Bei den verwendeten Temperaturen von  $T = 6$  K konnten die Atome von einem fcc auf einen hcp Adsorptions-

platz und umgekehrt bewegt werden, dies entspricht einer Distanz von nur  $1.67 \text{ \AA}$ . So ein einzelner Manipulationsschritt ist in Abbildung 6.5 a) und b) dargestellt. Die Kreuzungspunkte des eingezeichneten Gitters markieren nur eine Sorte von Adsorptionsplätzen. Im oberen Teil der Abbildung ist die Position des manipulierten Atoms vor und nach dem Manipulationsschritt zu sehen. Die Höhe der Atome ist im Rahmen der Messgenauigkeit auf beiden Adsorptionsplätzen gleich. In Abbildung 6.5 c) ist die zugehörige Manipulationskurve abgebildet. Die Unstetigkeitsstelle kennzeichnet den einzelnen Sprung des Atoms. Die abgebildete Höhe des Atoms vor dem Sprung ist geringer als die Höhe nach dem Sprung, da die Spitze nicht exakt über die Mitte des Atom geführt wurde. Je nach Spitzenkondition entsprechen die abgebildeten Positionen nicht denen, die während der Manipulation angesteuert werden. Eine Asymmetrie der Spitze wird erst nach der Manipulation sichtbar und muß bei einer weiteren Manipulation entsprechend korrigiert werden. Abbildung 6.6 zeigt eine Sequenz von Bildern, die verschiedene Stadien während des Aufbaus des Dreiecks illustriert. Der Aufbau dauerte 6 Stunden und konnte 6 Tage erhalten bleiben. Das Nachfüllen von Helium führte in diesem Fall zu einem Spitzencrash und zerstörte damit die Nanostruktur. Die Ag Atome sind auf jedem sechsten Gitterplatz positioniert und haben damit einen Abstand von  $14.45 \text{ \AA}$  ( $a_0/\sqrt{2} = 2.89 \text{ \AA}$ ). Die Basislänge des Dreiecks beträgt  $245.58 \text{ \AA}$ . Der kleinste Abstand zum nächsten Defekt beträgt  $180 \text{ \AA}$ , jedoch kam es im Verlauf der Messungen zu einem Spitzencrash, bei dem im Abstand von etwa  $50 \text{ \AA}$  vor dem Dreieck ein Cluster auf die Oberfläche fiel. Eine Störung des Wellenmusters durch diesen Cluster, der einen zusätzlichen Streuer darstellt, wurde jedoch nicht sichtbar (siehe Abschnitt 6.5).

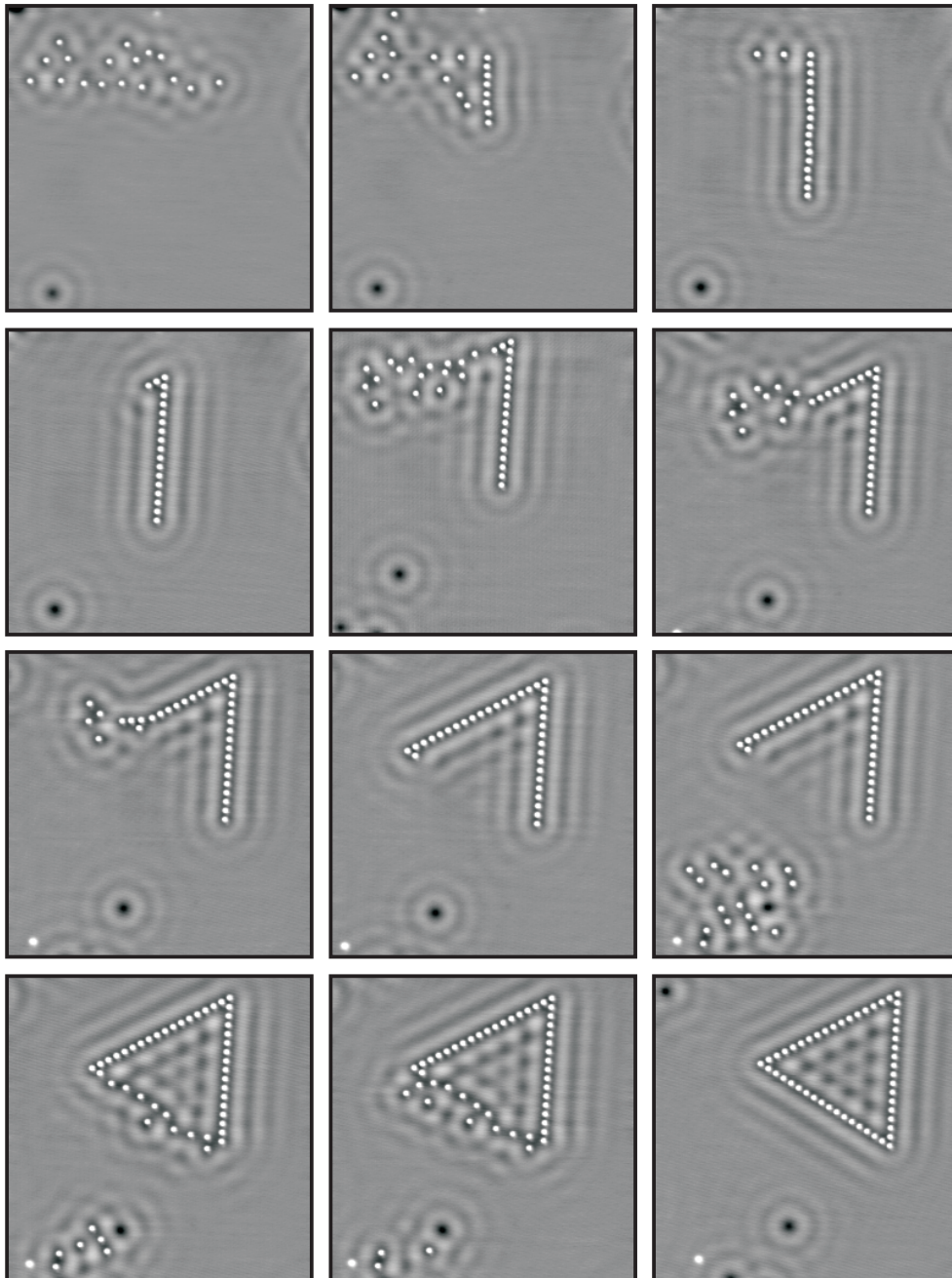


Abbildung 6.6: Sequenz von Bildern, die verschiedene Stadien während der Konstruktion des Dreiecks illustrieren ( $493 \text{ \AA} \times 493 \text{ \AA}$ ,  $U = +39 \text{ mV}$ ,  $I = 1.1 \text{ nA}$ ). Der Aufbau dauerte sechs Stunden und das Dreieck konnte sechs Tage erhalten werden, bis es zu einem Spitzencrash beim Heliumfüllen kam.

### 6.4.1 Atomare Auflösung auf Ag(111)

Im Verlauf der Messungen kam es bei der Erzeugung der einzelnen Ag Atome (siehe Abschnitt 6.4) oder nach einer Spitzenformierung häufig dazu, daß die Ag-Atome von einem unbekanntem Adsorbat dekoriert waren, wie in Abbildung 6.7 zu sehen ist. Neben Ag-Atomen und Ag-Clustern sind Teilchen mit einer sombreroartigen Struktur abgebildet. Mittels lateraler Manipulation konnte gezeigt werden, daß es sich um ein Adsorbat handelt, das ein einzelnes Ag-Atom besetzt. In Abbildung 6.8 links ist ein Ausschnitt des Dreiecks

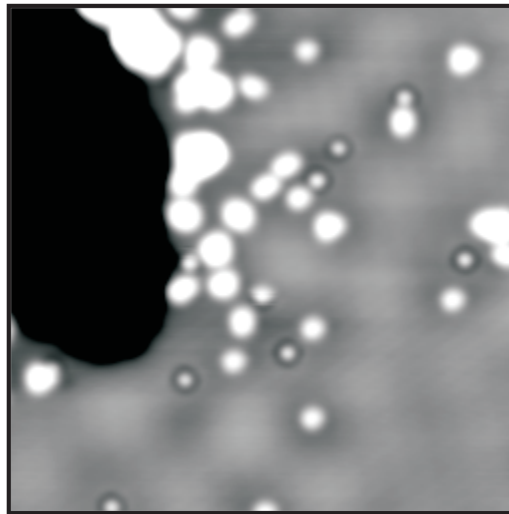


Abbildung 6.7: *Dekoration von Ag-Atomen nach einem +10 V Spannungspuls mit einem unbekanntem Adsorbat ( $188 \text{ \AA} \times 188 \text{ \AA}$ ,  $U = +39 \text{ mV}$ ,  $I = 0.97 \text{ nA}$ ).*

zu sehen, bei dem ein Ag Atom ebenfalls diese sombreroartige Struktur aufweist. Die obere Kurve des Graphen in der Mitte zeigt einen Linienscan längs der eingezeichneten Linie mit einer Tunnelspannung  $U = +39 \text{ mV}$  und  $I = 1 \text{ nA}$ . Das Adsorbat wird mit einer geringeren Höhe abgebildet und erscheint auch schmaler als die Ag-Atome. Nach diesem Linienscan befand sich das Adsorbat unverändert an derselben Stelle. Einen Linienscan aufgenommen mit einem Strom von  $I = 2 \text{ nA}$  zeigt die untere Kurve des Graphen. Hier wurde das Adsorbat mitbewegt und schließlich auf dem obersten Atom plaziert, zu sehen im rechten Bild. Die Schulter am rechten Rand der Ma-



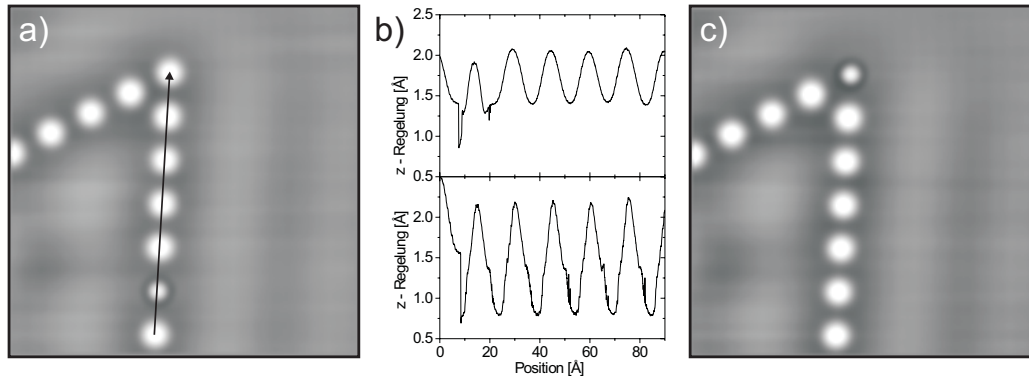


Abbildung 6.8: **a)** Anordnung von Ag-Atomen mit einem unbekanntem Adsorbat ( $117 \text{ \AA} \times 117 \text{ \AA}$ ,  $U = +39 \text{ mV}$ ,  $I = 0.4 \text{ nA}$ ). **b)** Linienscans längs des im linken Bild eingezeichneten Pfeiles. Im oberen Teil ( $U = +39 \text{ mV}$ ,  $I = 1 \text{ nA}$ ) bewegt sich das Adsorbat nicht, im unteren Teil wird es mitgezogen ( $U = +39 \text{ mV}$ ,  $I = 2 \text{ nA}$ ). **c)** Position des Adsorbats nach der lateralen Manipulation.

xima ist durch eine Asymmetrie der Spitze bedingt, wie durch eine weitere Manipulation des Adsorbats von oben nach unten gezeigt werden konnte.

Mit denselben Manipulationsparametern ( $U = +39 \text{ mV}$ ,  $I = 2 \text{ nA}$ ) läßt sich dieses Adsorbat auch von den Ag-Atomen herunterbewegen, ohne das diese ihre Position verändern. Ein so auf der Terrasse plaziertes Adsorbat ließ sich jedoch auch bei minimalen Tunnelströmen nicht abbilden. Positioniert man jedoch das Adsorbat in die Ruheposition der Spitze, so läßt es sich bei Verwendung der Manipulationsparameter ( $U = +39 \text{ mV}$ ,  $I = 2 \text{ nA}$ ) zur Bildaufnahme mit der Spitze mitbewegen. Ein auf diesem Weg gewonnenes Bild ist in Abbildung 6.9 a) zu sehen. Die Korrugation beträgt hier durchschnittlich  $1.5 \text{ pm}$ . Diese Art der Spitzenmodifikation konnte auch nach neuer Spitzenformierung vielfach wiederholt und so reproduzierbar atomare Auflösung erzielt werden. Auf dieselbe Weise erreicht man ebenfalls atomare Auflösung wenn man statt des Adsorbats ein einzelnes Ag-Atom verwendet wie in Abbildung 6.9 b) gezeigt ist. Um das Ag-Atom zu bewegen, muß die Spitze jedoch sehr viel näher an die Oberfläche herangeführt werden; dabei müssen Parameter wie zur lateralen Manipulation von Ag-Atomen verwen-

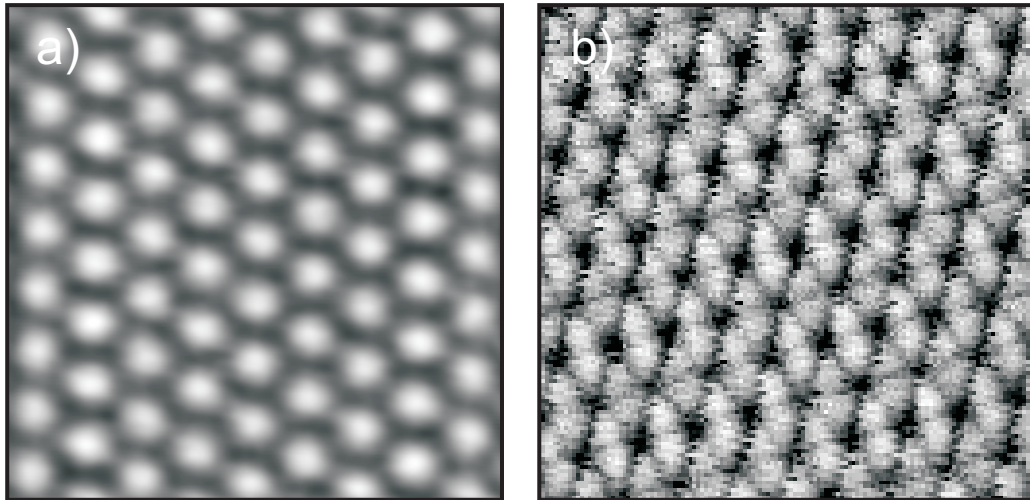


Abbildung 6.9: **a)** Die  $Ag(111)$ -Oberfläche konnte atomar aufgelöst werden indem das Adsorbat aus Abbildung 6.8 mit der Spitze mitbewegt wird ( $24 \text{ \AA} \times 24 \text{ \AA}$ ,  $U = +39 \text{ mV}$ ,  $I = 2 \text{ nA}$ ). **b)** Verwendung eines einzelnen  $Ag$  Atoms liefert ebenfalls atomare Auflösung, hier ist die Scan Richtung um  $10^\circ$  gedreht ( $24 \text{ \AA} \times 24 \text{ \AA}$ ,  $U = +6 \text{ mV}$ ,  $I = 300 \text{ nA}$ ).

det werden. In der Tat sind die Rasterlinien des Bildes nichts anderes als Manipulationskurven wie zum Beispiel aus Abbildung 6.4. Im Fall des mitbewegten  $Ag$ -Atoms sind jedoch die aufgewendeten Kräfte so groß, daß ein auf dem Substrat liegendes Atom weggeschoben wird und sich nicht abbilden läßt.

Im Fall des mitbewegten unbekanntes Adsorbats lassen sich auch einzelne auf einer Terrasse adsorbierte  $Ag$ -Atome abbilden. Abbildung 6.10 zeigt das gesamte Dreieck in atomarer Auflösung, indem besagtes Adsorbat unter der Spitze mitbewegt wurde. Die Korrugation der Terrassenatome beträgt rund  $1.5 \text{ pm}$ , einzelne  $Ag$ -Atome auf der Terrasse werden mit einer Höhe von  $1.2 \text{ \AA}$  und einer lateralen Ausdehnung von etwa  $10 \text{ \AA}$  abgebildet. Weiter sind horizontal in Scanrichtung verlaufende weiße Linien zu sehen. Hier ist das eingefangene Adsorbat verloren gegangen und es wurde mit einer metallischen Spitze abgebildet. Sie ist besser leitfähig, d.h. die Spitze wird weiter zurückgezogen, um konstanten Strom einzuregeln (vgl. Linienscans in Abbildung 6.8). Damit wird die Linie heller bzw. weiß dargestellt. Um festzustellen, ob

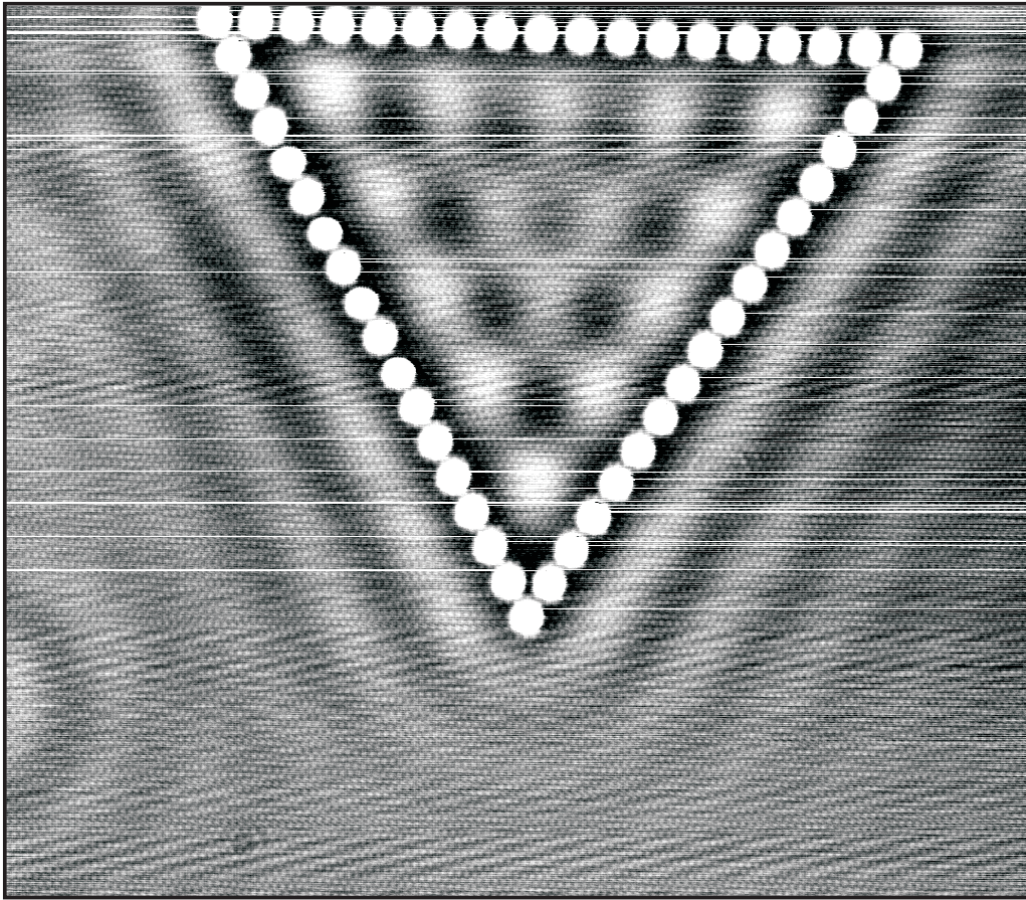


Abbildung 6.10: *Nach gezielter Spitzenmodifikation konnte das gesamte Dreieck zusammen mit dem Substrat atomar aufgelöst werden ( $375 \text{ \AA} \times 330 \text{ \AA}$ ,  $U = +39 \text{ mV}$ ,  $I = 2 \text{ nA}$ ).*

das Spitzenadsorbat sich während dieser Linien des Scannens besagter Linien seitlich an der Spitze befindet oder an einem der Ag-Atome auf der Terrasse hängen geblieben ist, kann anhand eines Bildes nicht festgestellt werden. Dazu müssten beide Rasterrichtungen (von links nach rechts und umgekehrt) zusammen aufgenommen werden. Zieht man die Spitze zurück und bewegt sie an eine andere Stelle, so bleibt das Adsorbat in einigen Fällen an der Spitze haften. Diese vertikale Manipulation konnte jedoch nicht kontrolliert durchgeführt werden, sie scheint empfindlich auf die jeweilige Spitzentopographie zu sein. Spektroskopie an diesem Adsorbat konnte nur in einem sehr begrenzten Energiebereich ( $\pm 50 \text{ meV}$ ) durchgeführt werden und lieferte keine

charakteristischen Merkmale. Inelastische Tunnelspektroskopie kann jedoch im Prinzip zur Identifizierung verwendet werden, wenn man die Spektren mit EELS<sup>4</sup>-Daten vergleicht (für CO auf Fe-Atomen/Ag(110) [121]).

Die chemische Identifizierung des Adsorbats ist nur schwer durchzuführen. Die durchgeführten Experimente lassen zunächst nur die Aussage zu, daß das Adsorbat bevorzugt auf einem Ag-Atom gebunden wird. So ein Adsorptionsplatz besitzt aufgrund des Smoluchowski-Effektes [71] ein elektrisches Dipolmoment. Ein Dipolmoment des Adsorbats könnte möglicherweise zu einem Energiegewinn gegenüber der erhöhten Anzahl an Bindungspartnern auf der Terrasse führen. Für eine fundierte Diskussion müßten jedoch Rechnungen durchgeführt werden. Das Adsorbat wird durch Spannungspulse von der Spitze desorbiert und ist bei Verwendung von stets demselben Spitzenmaterial Pt-Ir (20% Ir) auch nach Austausch individueller Spitzen während der gesamten Arbeit mit der Ag(111)-Oberfläche sowohl auf einzelnen Ag- als auch auf Cu-Atomen abgebildet worden. Daher ist als Quelle des Restgas der UHV Anlage anzunehmen (siehe Abbildung 2.3). Als dominierende Vertreter sind dort H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO und N<sub>2</sub> zu nennen. CO ist auszuschließen, da es sich bei diesen Temperaturen auch auf der Terrasse abbilden läßt. Neben den genannten Spezies kommen auch deren Spaltprodukte in Frage, da Pt als Spitzenmaterial verwendet wurde, das katalytisch aktiv ist. Für die Identifizierung müßten Adsorptionsexperimente bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden, um dann dieses Adsorbat als ideale Spitzenmodifikation kontrolliert einsetzen zu können.

## 6.5 Durchführung der Messungen

Die Vermessung der elektronischen Struktur des Dreiecks wurde mittels dI/dV-Spektroskopie durchgeführt, wobei dieses Meßsignal näherungsweise proportional zur LDOS bei der eingestellten Energie ist (siehe Abschnitt 2.1.1). Dazu wurde die Tunnelspannung mit einer kleinen Spannungsamplitude moduliert und durch Lock-In-Technik das Meßsignal aus dem Stromsignal ge-

---

<sup>4</sup>EELS = electron energy loss spectroscopy

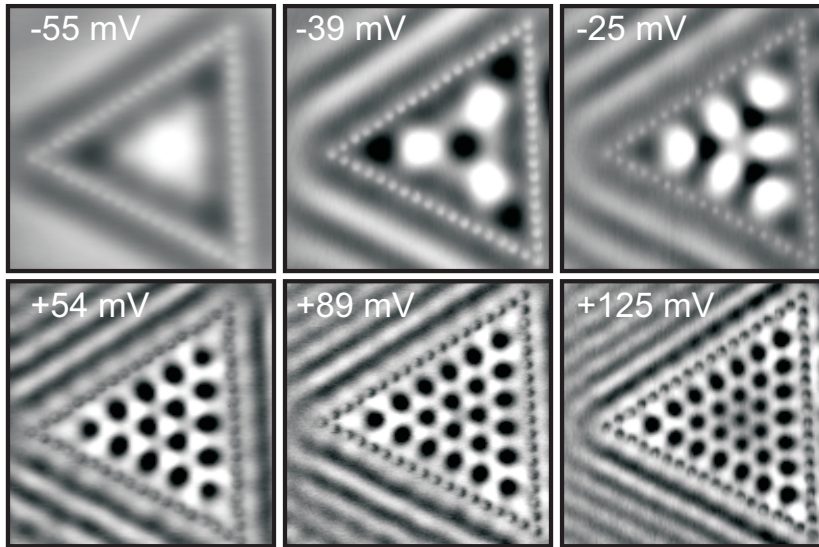


Abbildung 6.11:  $dI/dV$ -Bilder bei verschiedenen Spannungen im const.  $I$  Modus aufgenommen ( $280 \text{ \AA} \times 280 \text{ \AA}$ ,  $I = 1.1 \text{ nA}$ ).

wonnen. In dem Dreieck wurden Punktspektren bei fester Position der Spitze aufgenommen, während die Tunnelspannung das gewählte Intervall durchfährt. Schwerpunkt der Messungen lag jedoch auf der Abbildung der räumlichen Variation der LDOS. Dabei wird die Tunnelspannung konstant gehalten während die Spitze das Bild abrastert wurden. Abbildung 6.11 zeigt eine Reihe von Bildern, die bei Regelung auf konstanten Strom aufgenommen wurden. Mit steigender Spannung verkleinert sich die Wellenlänge, der stehenden Elektronenwellen, so daß zunehmend mehr Maxima in das Dreieck hineinpassen, analog zur Situation beim *particle-in-the-box* Modell. Die Regelung auf konstanten Strom führt dazu, daß der Abstand der Spitze zur Oberfläche (bezogen auf die Positionen der Oberflächenatome) abhängig von der lokalen Zustandsdichte der stehenden Wellen und der positionierten Ag-Atome variiert wird. Diese Abstandsmodulation führt zu einer zusätzlichen Variation des Meßsignals über den Transmissionfaktor, so daß das  $dI/dV$ -Signal nicht mehr proportional zur Zustandsdichte ist [13]. Nur Messungen, die bei konstanter Höhe durchgeführt werden, liefern also direkt die gewünschte LDOS. Der Einfluß der Modulation des Abstandes zwischen Spitze und Oberfläche auf das  $dI/dV$ -Signal ist in Abbildung 6.12 b) - d) illustriert.

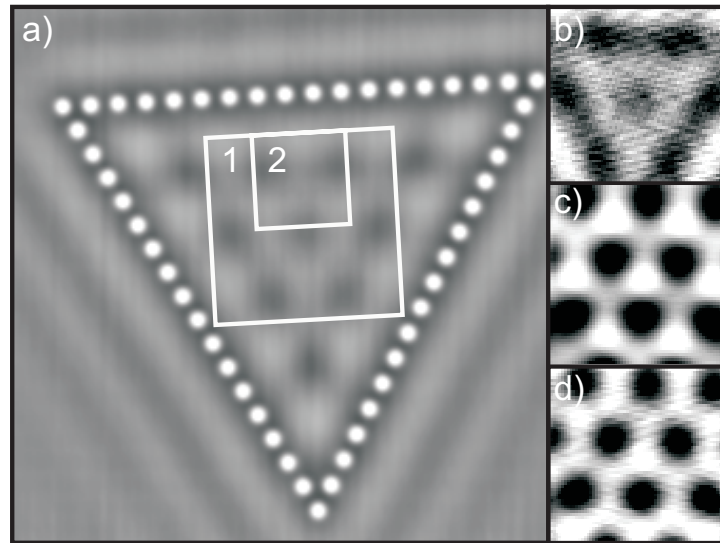


Abbildung 6.12: **a)** RTM-Bild des Dreiecks in dem die für die Messungen gewählten Bereiche gekennzeichnet sind ( $280 \text{ \AA} \times 280 \text{ \AA}$ ,  $U = +39 \text{ mV}$ ,  $I = 1.1 \text{ nA}$ ). **b)** Die Abbildung des Bereiches 1 ( $93 \text{ \AA} \times 93 \text{ \AA}$ ,  $U = +54 \text{ mV}$ ,  $I = 0.4 \text{ nA}$ ) wurde mit Regelung auf konstanten Strom gemessen und dabei simultan das  $dI/dV$ -Signal **c)** aufgenommen. **d)** Derselbe Ausschnitt ohne Regelung gemessen zeigt deutliche Unterschiede zu **c)**. Die  $z$ -Modulation aus **b)** ist Ursache für die Unterschiede zwischen **c)** und **d)**.

Ein Vergleich der Abbildungen **c)** und **d)**, die mit bzw. ohne Regelung auf konstanten Strom aufgenommen worden sind, zeigten deutliche Unterschiede. Letzterer Modus hat einerseits die Schwierigkeit, daß die Oberfläche vorher exakt aus einem mit Regelung vermessenen Bild bestimmt werden muß, und andererseits setzt hier das Kriechverhalten der Piezos in  $z$ -Richtung eine Grenze bei der Aufnahmedauer. Weiter besteht die Gefahr, daß die Spitze sehr nahe an die positionierten Ag-Atome herankommt und diese verschiebt. Da zudem die vorgestellte Streutheorie die Adsorbate als Punktstreuer modelliert, ist sie nicht in der unmittelbaren Umgebung der Ag-Atome gültig. Zur Aufnahme des Wellenmusters wurde daher ein Ausschnitt im Inneren des Dreiecks gewählt, wie in Abbildung 6.12 **a)** markiert. Dabei wurde bis zu einer Tunnelspannung von  $+300 \text{ mV}$  der Bereich 1 abgebildet, während bei höheren Spannungen Bereich 2 aufgenommen wurde. Grund hierfür ist die steigende Anzahl an Maxima, die es bei hohen Spannungen

erfordert hätte, die Pixelzahl zu erhöhen, um ausreichend Information zu erhalten. Weiter erfordert das reduzierte  $dI/dV$ -Signal bei hohen Spannungen eine größere Integrationszeit, so daß es meßtechnisch günstiger war, den abgebildeten Bereich zu verkleinern. Die  $C_3$ -Symmetrie des Dreiecks gewährleistet dabei, daß im Prinzip genausoviel Information aufgenommen wurde wie im Bereich 1, der äquivalente Bereiche des Interferenzmusters miteinschließt.

Als verbleibende Störung während der Messungen sind niederfrequente Schwingungen zu nennen (siehe Abschnitt 2.3). Bei der vergleichsweise langsamen Rastergeschwindigkeit erscheinen sie als Rauschen in den Bildern. Bei Regelung auf konstanten Strom tauchen diese Störungen nur im Topographiebild auf, ohne Regelung dagegen im  $dI/dV$ -Signal selbst (vgl. Abbildung 6.12 b) - d)).

Die Messungen wurden bei 29 verschiedenen Tunnelspannungen zwischen -55 mV und +800 mV durchgeführt. Die verwendeten Spannungen sind nicht äquidistant gewählt, sondern entsprechen Eigenzuständen und Intervallhalbierungen dazwischen. Die Meßdauer pro Bild im Bereich 1 betrug 5 min. bzw. 10 min. Die Höhe (gegeben durch  $U = +54$  mV,  $I = 0.4$  nA), die Zeitkonstante des Lock-In von 30 ms, die Modulationsamplitude  $U=4$  mV und die Modulationsfrequenz von 500 Hz wurden in diesem Bereich konstant gehalten. Die Variation der Amplituden bei verschiedenen Tunnelspannungen wurde durch die Veränderung der Verstärkerempfindlichkeit berücksichtigt. Da bei höheren Tunnelspannungen die Modulation durch die Topographie vergleichsweise gering ist, konnte hier mit Regelung gearbeitet werden. Dabei wurde Bereich 2 mit einer Modulationsamplitude von 20 mV und einer Zeitkonstante des Lock-In von 300 ms abgebildet, bei einer Meßdauer von 40 min. pro Bild ( nur für  $U = +500$  mV: Zeitkonstante 30 ms, Meßdauer 20 min. ). Bei einer Bildgröße von 64 x 64 Pixel war die Meßdauer pro Bildpunkt maximal doppelt so lang wie die Zeitkonstante des Lock-In, nach Überprüfung äquivalenter Maxima erschien dies jedoch stets ausreichend. Zum Abschluß wurden an Positionen mit hoher Symmetrie Punktspektren aufgenommen.

## 6.6 Auswertung der Messungen

Zur Auswertung der Daten wurde das Wellenmuster nach Gleichung 6.8 berechnet, mit den Messungen verglichen und die Parameter so lange variiert, bis die Abweichungen minimal wurden. Als Maß diente hier  $\chi^2 = \sum (y_{ij} - f(a_1, \dots, a_n))^2$  mit den Datenpunkten  $y_{ij}$  und dem gerechneten Bild  $f(a_1, \dots, a_n)$ , wobei eine für alle Datenpunkte konstante Standardabweichung angenommen wurde, die dann lediglich zu einer Division führt, um auf die konventionelle Definition für  $\chi^2$  zu kommen. Abbildung 6.13 zeigt eine Messung im Vergleich mit optimierten Parametern. Das Differenzbild c) zeigt nur schwache systematische Abweichungen, hierzu sei auf Abschnitt 6.7 verwiesen. Die Abweichungen am linken Bildrand sind auf einen Hystereseeffekt zurückzuführen. Die Scanrichtung verläuft horizontal, so daß am linken Bildrand sich der Umkehrpunkt der schnellen Scanrichtung bemerkbar macht. Bei den Messungen ohne Regelung führte die geringere Meßzeit zu einem weiteren Hystereseeffekt am oberen Bildrand, so daß es sinnvoll erschien für die Anpassung der Rechnungen an die Messungen vier Zeilen am linken und oberen Bildrand auszulassen. Die Verteilung der Differenzen ist in Abbildung d) gezeigt und folgt einer Gaußverteilung, wie es für statistisch verteilte Fehler zu erwarten ist. Aus solch einer Gaußverteilung erhält man eine konstan-

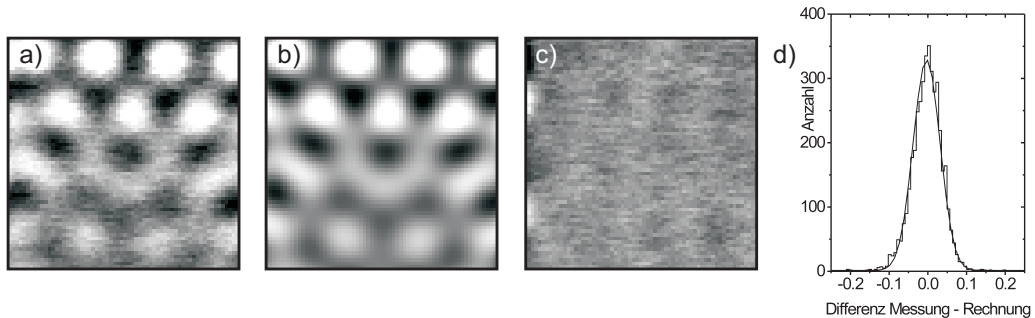


Abbildung 6.13: **a)** Das Bild zeigt den Bereich 2, der mit einer Tunnelspannung von  $U = +700$  mV aufgenommen wurde. Das mit optimierten Parametern berechnete Bild **b)** wurde von den Daten subtrahiert und ist in **c)** gezeigt. Die Verteilung der Differenzen **d)** entspricht einer Gaußverteilung.



te Standardabweichung für die Datenpunkte. Damit wurde die Krümmung im  $\chi^2$ -Raum berechnet und aus der inversen Hessematrix dann die Kovarianzmatrix bestimmt. Die Diagonalelemente der Kovarianzmatrix liefern die Standardabweichungen der angepaßten Parameter, die nur in einigen Fällen bestimmt wurden. Die Nichtdiagonalelemente enthalten die Korrelationen der Parameter untereinander. Die in die Rechnungen eingehenden Parameter seien nun beschrieben.

### 6.6.1 Lineare Skalierung der Meßdaten

Das Meßsignal des Lock-In Verstärkers ist näherungsweise proportional zur Zustandsdichte ( siehe Abschnitt 2.1.1 ). Es kann im Prinzip dazu verwendet werden, die Zustandsdichte absolut zu messen, wenn ein System zur Eichung vorhanden ist. Die Zustandsdichte eines Oberflächenzustandes ist theoretisch bekannt und kann als Kalibrierung benutzt werden. Das Meßsignal enthält jedoch noch Beiträge des Volumens, die aber durch Messung unterhalb des Dispersionsminimums bestimmt werden können. Eine absolute Eichung wird aber bei einer Spitzenänderung hinfällig und hängt zudem noch vom Abstand zwischen Spitze und Oberfläche ab. Daher wurden alle Meßdaten zunächst einmal in ein einheitliches Intervall umskaliert. Zur Anpassung der Rechnungen an die Daten wurden diese dann linear skaliert, d.h. aus dem Fit erhält man einen Offset und einen Proportionalitätsfaktor, die jedoch keine physikalische Bedeutung haben.

### 6.6.2 Geometrische Parameter

Die Positionen der 51 Ag-Atome sind exakt bekannt, da sie auf die vorgesehenen Adsorptionsplätze manipuliert werden konnten, während der Ursprung des Bildbereiches 1 bzw. 2 nicht präzise bekannt ist. Da außerdem zwischen einigen der Messungen die Spitze formiert wurde, variiert diese Position etwas und wurde als Parameter angepaßt. Ein weiterer Freiheitsgrad ist die Rotation des Dreiecks relativ zur Scanrichtung. Die Piezokonstanten konnten zwar aus atomar aufgelösten Bildern bestimmt werden, aufgrund der unterschiedlichen Scangeschwindigkeiten in horizontaler und vertikaler Richtung kommt

es durch das Nachkriechen der Piezos jedoch zu einer Stauchung der Bilder in horizontaler Richtung. Dies wurde durch das Anpassen der Piezokonstanten in horizontaler und vertikaler Richtung berücksichtigt.

Insgesamt erhält man damit 5 geometrische Parameter, die aufgrund ihrer Natur nicht miteinander korreliert sind.

### 6.6.3 Physikalische Parameter

Als physikalische Parameter gehen die bereits in Abschnitt 6.2 auf Seite 86 genannten drei Größen ein: Die Streuphase  $\delta$ , die Absorption  $\alpha$  und die Phasenabklinglänge  $L$ . Dabei wurden die Streuphase und die Absorption für alle Ag-Atome gleich angenommen. Zusätzlich wird über die Dispersion die Wellenlänge vorgegeben, hier wurden die effektive Masse  $m^* = 0.40 \pm 0.01 m_e$  und das Dispersionsminimum  $E_B = 0.065 \pm 0.003$  eV für Ag(111) [104] verwendet. Bei einem Teil der Auswertung wurde die Wellenlänge aber als Fitparameter zugelassen, da die Dispersion durch eine geometrische Eingrenzung verändert werden kann [122].

### 6.6.4 z-Drift und Planarabzug

Bei den Messungen ohne Regelung war der limitierende Faktor der Meßdauer die z-Drift. Sie entsteht zum einen durch ein Nachkriechen und die Hysterese der Piezos, aber auch durch minimale Temperaturschwankungen (Änderung der Umgebungsstrahlung durch Veränderung der Labortemperatur). Der Abstand zwischen Spitze und Probe verändert das  $dI/dV$ -Signal durch den Transmissionfaktor  $T = e^{-\kappa z}$ . Dabei ist die Höhe  $z=z(x,y,t)$  eine Funktion des Ortes und der Zeit. Bei einem Teil der Auswertung wurde  $z=z(x,y)$  als Ebene modelliert, die Zeitabhängigkeit konnte durch ein Polynom fünften Grades berücksichtigt werden.

Um die Parameterzahl zu reduzieren, wurde bei einem Teil der Rechnungen auf diese Korrektur verzichtet und bei den Daten ein manueller Planabzug vorgenommen. Die besagten Effekte führen zu einer Nichtäquivalenz von Maxima bzw. Minima und werden durch einen Planabzug nicht korrigiert, führten jedoch auf keine systematischen Abweichungen der Fitparameter.

Das Wellenmuster wurde insgesamt mehr als 500000 Mal berechnet, die gesamte PC Rechenzeit belief sich dabei auf über einen Monat.

## 6.7 Ergebnisse und Diskussion

Der vollständige Datensatz ist zusammen mit den Ergebnissen der Rechnungen in Abbildung 6.14 zu sehen. Abweichungen von den Rechnungen sind optisch nicht zu erkennen. Bei diesen Rechnungen wurden versuchsweise verschieden große Parametersätze zugelassen. So wurde der Einfluß der z-Drift berücksichtigt oder die Wellenlänge variabel gelassen. Aus Gründen der Rechenzeit konnte diese Untersuchung aber nicht für alle Energien durchgeführt werden. Das Ergebnis dieser ersten Rechnungen sind die als offene Kreise dargestellten Werte in Abbildung 6.16. Hier sind die physikalischen Parameter Streuphase  $\delta$ , Absorption  $\alpha$  und Phasenabklinglänge  $L$  gegen die Energie aufgetragen. Für die Phasenabklinglänge sind im Energiebereich 400 meV - 800 meV nach der in Abschnitt 6.6 beschriebenen Methode exemplarisch Fehler berechnet worden. In diese Fehlerbetrachtung gehen die statistischen Fehler der Daten und die Korrelationen zu den mitangepaßten Parametern ein. Exemplarisch sind in Abbildung 6.15 Rechnungen für eine Energie von 700 meV mit unterschiedlichen Parameterwerten gezeigt. Die hier gewählte Variation der Parameter ist zur Veranschaulichung sehr groß gewählt, die Anpassung der Rechnungen an die Daten geschieht jedoch nicht optisch sondern über  $\chi^2$ , das bei der hohen Anzahl an Datenpunkten sehr empfindlich auch auf eine kleine Variation der Parameter reagiert. Die Werte für die Absorption  $\alpha$  in Abbildung 6.16 streuen sehr stark, während die Streuphase einen glatten Verlauf zeigt und nur für kleine Energien streut.

Um die Rechnungen übersichtlicher zu gestalten, wurde versucht dieselben Parameter bei allen Energien zu variieren. Dazu wurde an den Daten, die ohne Regelung aufgenommen wurden, ein Planarabzug vorgenommen und

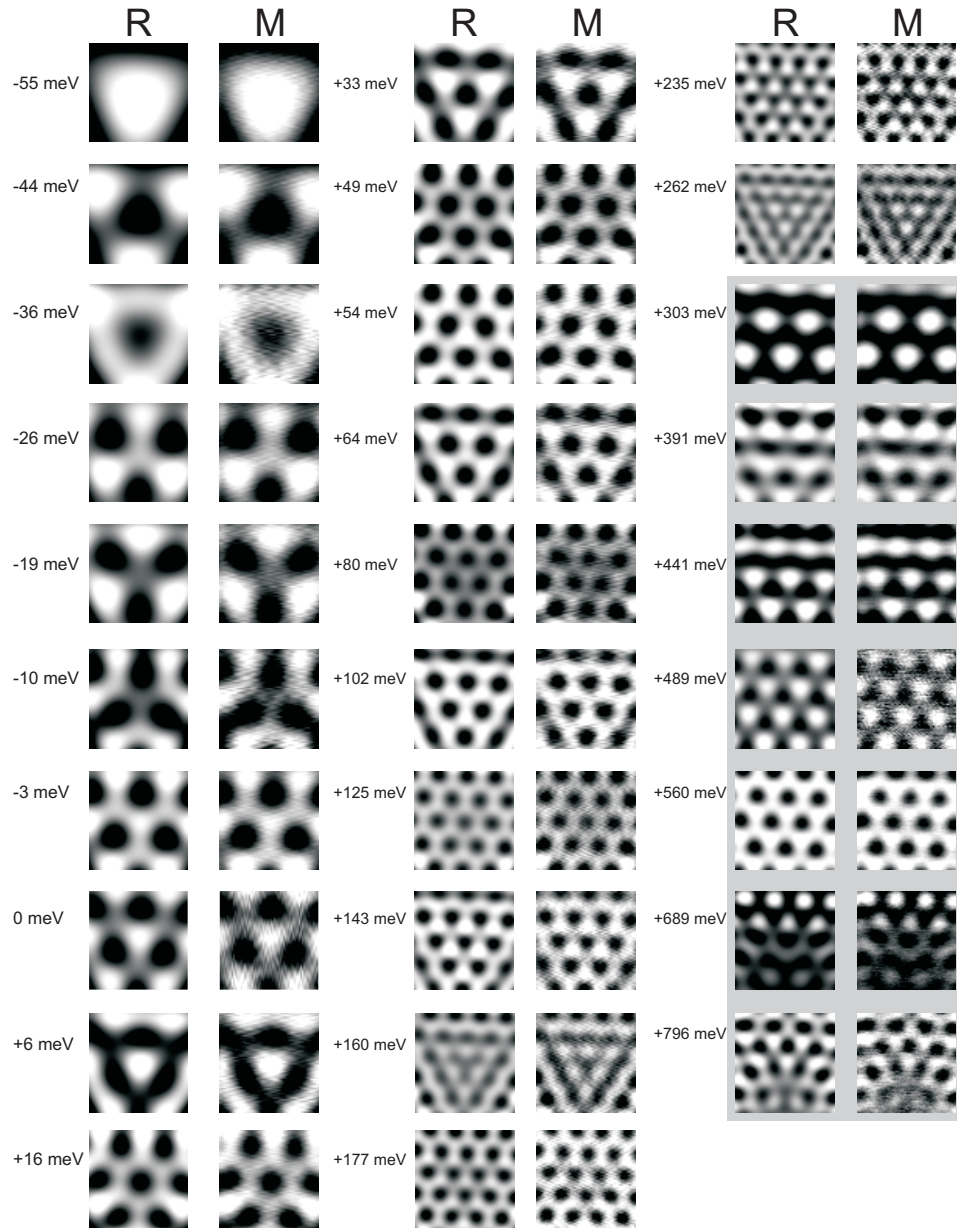


Abbildung 6.14: Der vollständige Datensatz der bei 29 verschiedenen Tunnelspannungen zwischen  $-55$  mV und  $+800$  mV aufgezeichneten  $dI/dV$ -Bildern  $\mathbf{M}$  ist den jeweiligen Rechnungen  $\mathbf{R}$  gegenübergestellt. Die grau unterlegten Bilder wurden im Bereich 2 mit Regelung aufgenommen und die übrigen Bilder ohne Regelung im Bereich 1.

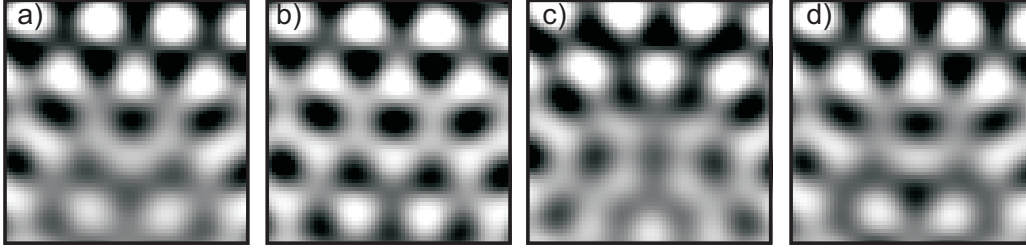


Abbildung 6.15: Diese Rechnungen für eine Energie von  $+700$  meV veranschaulichen exemplarisch die Abhängigkeit des Wellenmusters von den Parametern. Abbildung **a**) zeigt eine Rechnung mit den an die Daten angepassten Parametern ( $L=348$  Å,  $\alpha=0.27$ ,  $\delta=0.15$ ), **b**) Variation von  $\alpha$  ( $L=348$  Å,  $\alpha=0.70$ ,  $\delta=0.15$ ), **c**) Variation von  $\delta$  ( $L=348$  Å,  $\alpha=0.27$ ,  $\delta=2.15$ ) und **d**) mit unendlicher Phasenabklinglänge ( $L=\infty$  Å,  $\alpha=0.27$ ,  $\delta=0.15$ ).

die z-Drift nicht berücksichtigt. Weiter wurden die in Abschnitt 6.6.3 genannten Werte für die Dispersion benutzt und die Absorption konstant  $\alpha = 0.4$  (mittlerer Wert aus den ersten Rechnungen) gesetzt, da diese Werte stark streuten und  $\alpha$  das Wellenmuster weniger stark beeinflusst als  $\delta$ . In Ref. [113] wird die Streuung von OberflächenElektronen an Fe-Atomen auf einer Cu(111)-Oberfläche mit einer Absorption von  $\alpha = 0$  beschrieben (*black-dot behaviour*). Die hier gezeigten Resultate weichen von diesem Verhalten jedoch signifikant ab. Mit einer Absorption  $\alpha = 0$  wird das Streuermodell unabhängig von der Phasenverschiebung und auf einen Wert  $\delta=-\pi$  festgelegt. Einziger freier Parameter des hier verwendeten Modells ist dann die Phasenabklinglänge. Stichprobenartig vorgenommene Rechnungen bei verschiedenen Energien konnten nur durch die Variation der Phasenabklinglänge nicht in Übereinstimmung mit den Daten gebracht werden. Mit einer Absorption von  $\alpha = 0.4$  dagegen wurde gute Übereinstimmung erzielt. Zusammen mit den geometrischen Parametern wurden also dieselben neun Parameter bei allen Energien variiert und an die Daten angepaßt. Die so berechneten Interferenzmuster zeigten optisch ebenfalls keine Abweichung von den Messungen. Die Werte der physikalischen Parameter aus diesen Rechnungen sind in Abbildung 6.16 gegen die Energie aufgetragen (siehe volle Quadrate). Die Werte der Streuphase sind etwas höher als die Werte aus den ersten Rechnungen, zeigen jedoch im wesentlichen denselben glatten Verlauf für Energien

oberhalb von +50 meV. Für geringere Energien zeigt sich wieder eine unsystematische Streuung. Die Werte der Phasenabklinglänge sind für Energien oberhalb von +100 meV kleiner oder gleich den Werten aus den ersten Rechnungen. Um die Fermienergie herum sind die erhaltenen Werte größer als

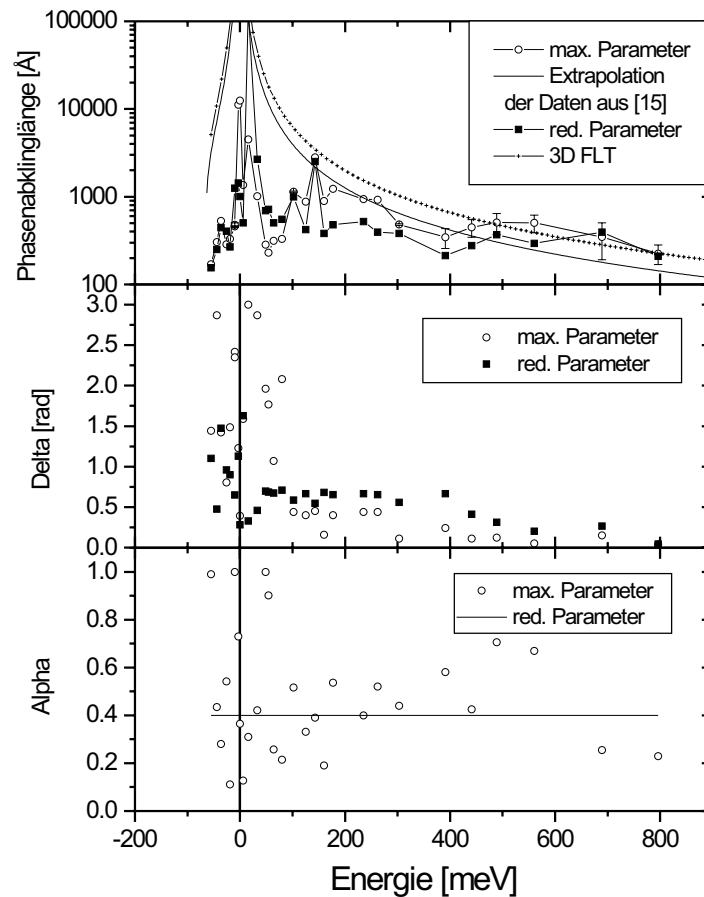


Abbildung 6.16: *Physikalische Parameter als Ergebnis der Anpassung der Vielfachstreuungsrechnungen an die Daten. Hier wurde zum einen ein maximaler Parametersatz von bis zu 16 Parametern verwendet (offene Kreise), zum anderen ein reduzierter Parametersatz von 9 Parametern nach einem manuellen Planabzug der Daten (volle Quadrate).*

die der ersten Rechnungen. Zum Dispersionsminimum hin zeigt sich dagegen im wesentlichen wieder Übereinstimmung mit den vorher berechneten

Parametern. Obwohl die absoluten Werte der Phasenabklinglänge bei den Rechnungen mit dem eingeschränkten Parametersatz von den Rechnungen mit einem größeren Parametersatz abweichen, erhält man im wesentlichen dasselbe Profil, d.h. die Maxima haben ihre Positionen nicht verändert. Der weitgehend glatte Verlauf der Streuphase läßt keine Korrelation zur Phasenabklinglänge erkennen. Dieser Befund legt den Schluß nahe, daß der Verlauf der Phasenabklinglänge qualitativ korrekt ist, weitere Auswertung ist jedoch notwendig, um diese Schlußfolgerung zu erhärten.

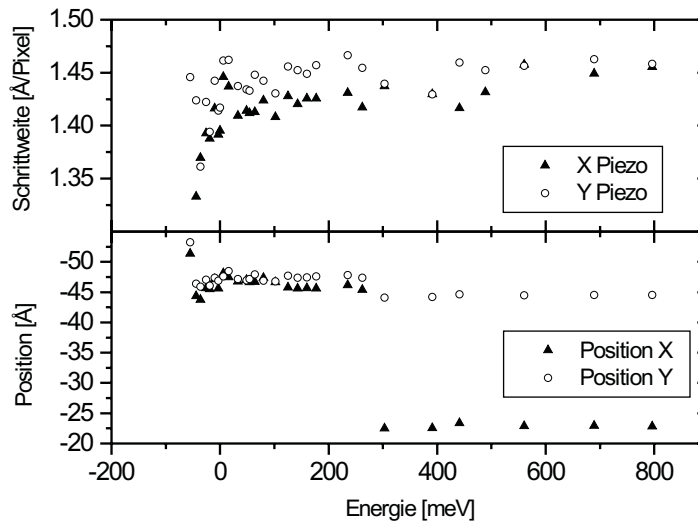


Abbildung 6.17: Die geometrischen Parameter aus einer Anpassung der Rechnungen an die Daten mit einem reduzierten Parametersatz sind hier gegen die Energie aufgetragen.

Die bei den Rechnungen mit dem eingeschränkten Parametersatz erhaltenen Werte der geometrischen Parameter sind in Abbildung 6.17 dargestellt. Die Piezokonstanten der x-Richtung (schnelle Rasterrichtung) sind stets einige Prozent kleiner als die Werte der y-Richtung (langsame Rasterrichtung). Ursache hierfür ist eine geringe Hysterese der Piezos. Bei hohen Energien konnte mit Regelung auf konstanten Strom die Meßdauer auf 40 min. erhöht werden, zum Teil sind hier daher die Piezokonstanten beider Richtun-

gen identisch. Für kleine Energien läßt sich eine systematische Abweichung erkennen. Die verwendete Dispersion des Oberflächenzustandes wurde auf einer defektarmen Terrasse bestimmt [104]. Die aus diesen Daten für die Rechnungen vorgegebene Wellenlänge muß jedoch nicht zutreffend sein. Eine kleinere Piezokonstante kann bei der Anpassung der Rechnungen an die Daten eine zu kleine Wellenlänge kompensieren, der Oberflächenzustand ist also im Dreieck etwas angehoben. Die Position des Bildausschnittes variiert etwas, da die Messungen nicht alle hintereinander ausgeführt wurden, jedoch konnte auch nach mehreren Tagen dieselbe Position bis auf wenige Angström wiedereingenommen werden. Bei kleinen Energien läßt sich eine leichte Tendenz zur Mitte des Dreiecks hin erkennen<sup>5</sup>, was zusammen mit den reduzierten Piezokonstanten im Einklang mit einer angehobenen Dispersion ist. Bei Energien oberhalb von 300 meV wurde der Bereich 2 abgebildet, daher ist die x-Position verschoben.

Die in Abbildung 6.16 durchgezogene Linie ist eine Extrapolation der Daten der Arbeiten von Kern et al. [105][106][104]. Dort wurde die Phasenabklinglänge über eine Dämpfung der stehenden Wellen vor einer Stufenkante bestimmt. Die dort erhaltenen Werte sind in Übereinstimmung mit Daten aus 2PPE-Messungen für Volumenelektronen an polykristallinem Ag [99] und folgen dem  $\tau \propto (E - E_F)^{-2}$  Gesetz, das von der FLT für Volumenelektronen vorausgesagt wird [108]. Für die Phasenabklinglänge erhält man mit der FLT  $L = v \cdot \tau = \lambda \sqrt{2/m^*(E - E_B)}/E^2$  (mit E bezogen auf  $E_F$ ). Dabei konnte  $\lambda = 10.4 \text{ fseV}^2$  bestimmt werden. Nach 3D-FLT erwartet man  $\lambda = 16.5 \text{ fseV}^2$ , dieser Verlauf ist in Abbildung 6.16 ebenfalls eingezeichnet. Kern et al. konnten die Phasenabklinglänge zwischen +1.0 eV und +3.3 eV bestimmen. Für kleinere Energien ist ihre Methode jedoch nicht durchführbar, da die ansteigende Phasenabklinglänge L über die Dämpfung  $e^{-x/L}$  nur noch einen kleinen Effekt bewirkt, der experimentell nicht mehr auflösbar ist. In dieser Arbeit wurde durch atomare Manipulation eine Streugeometrie aufgebaut, bei der sich viele Partialwellen aufaddieren und damit zu einer Verstärkung führen. Auf diese Weise wird ein Wellenmuster erzeugt, das

---

<sup>5</sup>Das Koordinatensystem wurde so gewählt, daß sich das Zentrum des Dreiecks im Ursprung befindet.



auch auf die größere Phasenabklinglänge bei kleineren Energien empfindlich ist. Die Abbildung 6.16 zeigt, daß die in dieser Arbeit bestimmten Werte oberhalb von 500 meV mit den Daten der 3D-FLT übereinstimmen. In diesem Energiebereich ist die Wellenlänge vergleichbar mit dem Abstand der Streuer und die Streugeometrie wird für die Elektronen durchlässig. Daher ist für diese Energien die Zustandsdichte im Dreieck wenig moduliert und vergleichbar mit der Zustandsdichte auf der defektfreien Terrasse. In Abwesenheit von Defekten und Adsorbaten sind die einzigen Prozesse, die zu einem Verlust der Phaseninformation führen können, die Elektron-Elektron-Streuung und die Elektron-Phonon-Streuung. In Gegenwart von Adsorbaten und Defekten sind jedoch weitere inelastische Prozesse möglich. Die inelastische Streuung an Adsorbaten führt im Mittel zu einer Reduzierung der Amplitude der zurückgestreuten Elektronenwellen, die in dem hier verwendeten Modell mit der Absorption  $\alpha$  beschrieben wird. Diese Streuprozesse führen zu einer ortsunabhängigen Verringerung der Amplitude, jedoch nicht zu einer ortsabhängigen Dämpfung der Amplitude wie die inelastische Streuung zwischen den Adsorbaten. Es sei betont, daß die Phasenabklinglänge  $L$  und die Absorption  $\alpha$  verschiedene lebensdauerbeschränkende Prozesse unabhängig voneinander beschreiben und daher die in diesem Energiebereich erhaltenen Werte realistisch erscheinen.

Die Streuwahrscheinlichkeit für Elektron-Elektron-Streuung ist von der Elektronendichte abhängig. Für kleine Energien ist die Wellenlänge der Elektronen groß gegenüber dem Abstand zwischen den Ag-Atomen und das Dreieck stellt eine effektive Begrenzung für die Elektronen dar. Injiziert man ein Elektron in das Dreieck, dann verweilt es dort länger als auf einer freien Terrasse, so daß die Elektronendichte im Dreieck für kleine Energien gegenüber der Terrasse erhöht ist. Damit sollte sich aber auch die Phasenabklinglänge der Elektronen im Dreieck verringern. In der Tat weichen die gemessenen Phasenabklinglängen für Energien unterhalb von 500 meV von den erwarteten Werten ab. Die Modulation der Zustandsdichte im Dreieck aufgrund der Eigenzustände sollte dann zu Oszillationen der Phasenabklinglänge führen, wie sie Abbildung 6.16 zeigt. Der exakte Verlauf der Phasenabklinglänge kann jedoch nicht auf einfache Weise vorhergesagt werden.

Inelastische Prozesse zwischen den Streuern können nur mit Einschränkung durch eine ortsunabhängige Phasenabklinglänge beschrieben werden. Die exponentielle Dämpfung der Amplitude einer Elektronenwelle setzt voraus, daß die Streuwahrscheinlichkeit in jedem Teilabschnitt des Weges des Elektrons gleich groß ist. Wenn die Zustandsdichte der Elektronen jedoch ortsabhängig ist, dann wird die Streuwahrscheinlichkeit für Elektron-Elektron-Streuung ebenfalls ortsabhängig, so daß diese Voraussetzung nicht mehr erfüllt ist. Oszilliert die Elektronendichte längs des Weges eines Elektrons häufig, dann läßt sich die resultierende Dämpfung aber immer noch näherungsweise durch eine exponentielle Ortsabhängigkeit beschreiben. Da die von einem Elektron durchquerten Bereiche von dem Ort abhängig sind, an dem es in das Dreieck injiziert wurde, ist die Phasenabklinglänge prinzipiell ebenfalls ortsabhängig. Die hier bestimmten Werte stellen also eine mittlere Phasenabklinglänge der Elektronen im Dreieck dar.

In [123] wurde die elektronische Struktur von hexagonalen Ag-Inseln auf einer Ag(111)-Oberfläche mittels Tieftemperatur-RTM untersucht. Die Qualität der Messungen der räumlichen Verteilung der Zustandsdichte erlaubte jedoch keine quantitative Auswertung. Ebenfalls aufgenommene Punktspektren konnten mit einer empirisch bestimmten Phasenabklinglänge  $\tau \propto (eU - E_B)^{-1}$  (mit der Tunnelspannung  $U$  und dem Dispersionsminimum  $E_B$ ) und einem konstantem Verlauf bei kleinen Energien semiquantitativ beschrieben werden. Schwierigkeit bei der Auswertung war die nur unzureichend bekannte Größe und Form der imperfekten Hexagone. In der vorliegenden Arbeit wurden durch massives Hineinfahren der Spitze in die Ag(111)-Oberfläche Dreiecksstrukturen erzeugt, wie sie in Abbildung A.4 gezeigt sind. Da die genaue Ausdehnung der Dreiecke nur schwer bestimmbar ist und die nähere Umgebung durch dieses Vorgehen auf unkontrollierte Weise ebenfalls modifiziert wird, eignen sich diese Strukturen nur wenig zur quantitativen Untersuchung der elektronischen Struktur. Die atomare Manipulation erlaubt es dagegen Streuergeometrien aufzubauen, bei denen die Positionen der Streuer exakt bekannt sind. An dem aufgebauten Dreieck wurden ebenfalls Punktspektren gemessen, die in Abbildung 6.18 gezeigt sind. Den Messungen sind zwei Rechnungen gegenübergestellt, bei denen

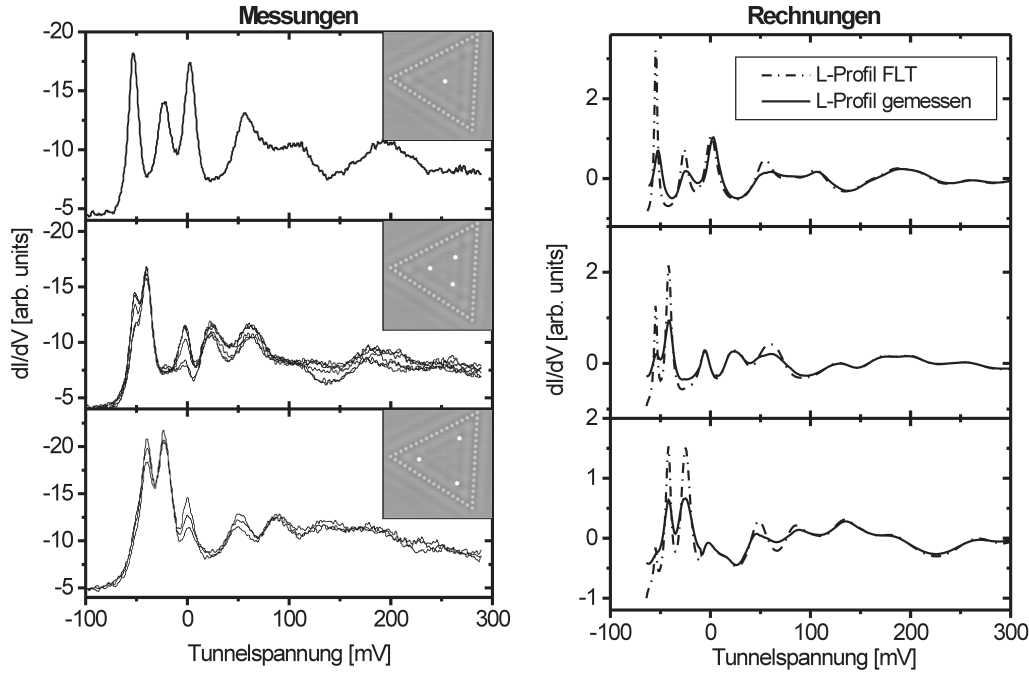


Abbildung 6.18: An drei ausgezeichneten Positionen im Dreieck wurden Punktspektren gemessen und sind Rechnungen gegenübergestellt. Die Verwendung des gemessenen Verlaufs der Phasenabklinglänge  $L$  führt zu einer besseren Übereinstimmung.

$\alpha = 0.4$  und  $\delta = 0.6$  als energieunabhängig angenommen wurden. Der Verlauf der Phasenabklinglänge in Abhängigkeit der Energie wurde dabei zum einen mit  $L = \lambda \sqrt{2/m^*(E - E_B)}/E^2$  nach FLT angenommen (mit  $\lambda$  aus den Daten nach [105][106][104]). Bei weiteren Rechnungen wurde das hier gemessene Profil der Phasenabklinglänge aus Abbildung 6.16 verwendet. Die Positionen der Maxima sind in exzellenter Übereinstimmung mit den Messungen, unabhängig von dem verwendeten Verlauf der Phasenabklinglänge. Die Intensitätsverhältnisse jedoch sind empfindlich auf die Phasenabklinglänge und mit den im Dreieck bestimmten Werten wird eine deutlich bessere Übereinstimmung mit den gemessenen Punktspektren erzielt. Dieses Ergebnis stützt die in Abbildung 6.16 gezeigten Resultate aus der räumlichen Spektroskopie, deren Werte der Phasenabklinglänge deutlich kleiner sind als die Werte nach FLT. Die spektroskopischen Daten können mit dem gemessenen Profil der Phasenabklinglänge besser wiedergegeben werden, zeigen jedoch

ebenfalls noch Abweichungen. Ursache dafür ist zum einen die Unsicherheit in den absoluten Werten der Phasenabklinglängen, zum anderen muß zur Berechnung der korrekten Intensitätsverhältnisse die Energieabhängigkeit des Transmissionsfaktors berücksichtigt oder eine Normierung der Spektren vorgenommen werden. Weiter gibt es eine experimentelle Unsicherheit in den Positionen, an denen die Messungen durchgeführt wurden, die zu Abweichungen der Spektren an äquivalenten Positionen im Dreieck führte. Schließlich muß für einen quantitativen Vergleich mit der Theorie die Zustandsdichte der Spitze ebenfalls berücksichtigt werden. Für eine detailliertere Untersuchung sind also weitere Messungen in statistisch ausreichender Zahl nötig, die mit verschiedenen Tunnelspitzen durchgeführt werden müssen.

Abschließend sollen die Ergebnisse dieses Kapitels kurz zusammengefasst werden. Es wurde durch atomare Manipulation eine dreieckige Streuergeometrie aufgebaut und mit hoher Energieauflösung das Interferenzmuster der Elektronen des Oberflächenzustandes im Inneren vermessen. Das Wellenmuster wurde mittels Streutheorie [113][106] berechnet und aus der Anpassung an die Daten die Phasenabklinglänge gewonnen. Die energieabhängige Phasenabklinglänge zeigt für Energien unterhalb von +500 meV eine signifikante Absenkung im Vergleich zu dem für eine defektfreie Terrasse zu erwartenden Verlauf gemäß FLT. Die Ursache für diese Diskrepanz wurde durch die erhöhte Zustandsdichte im Dreieck interpretiert, welche insbesondere für niedrige Energien auftritt, bei denen das *quantum corral* für eingespernte Elektronen zunehmend undurchlässig wird. Der Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Punktspektren stützt die Resultate aus der räumlichen Spektroskopie. Die Rechnungen zeigen eine erheblich bessere Übereinstimmung mit den gemessenen Punktspektren bei der Verwendung der aus der Anpassung an die Daten gewonnenen Phasenabklinglängen, als bei der Verwendung von Phasenabklinglängen nach FLT. Weitere Messungen und detailliertere theoretische Arbeiten sind notwendig, um den genauen Verlauf der Phasenabklinglänge zu bestimmen und im Detail zu erklären. Messungen an einer kreisförmigen Streuergeometrie können dabei durch die erhöhte Symmetrie zu einer Vereinfachung führen. In einer Erweiterung der durchgeführten Experimente ist die Verwendung von magnetischen Streuern denkbar oder der

Übergang zu einer Ni(111)-Oberfläche, bei der der Oberflächenzustand spin-aufgespalten ist und somit die Möglichkeit der Untersuchung von spinabhängiger Streuung bietet.

