

4 Ag(110)

Bei der Raumtemperatur-Untersuchung von Ag(110) mit dem STM werden z. T. unerwartete Höhenprofile gemessen. Wie in Kapitel 2.1 dargestellt, beeinflusst die STM-Spitze die Probe selbst bei mildesten Tunnelbedingungen. Mit der vorliegenden Arbeit konnte zusätzlich zu den in den Grundlagen genannten Mechanismen ein weiterer Manipulationsmechanismus erstmals in allen Details direkt mit dem STM nachgewiesen werden [144], der von einigen Autoren zwar vermutet [74], dessen metastabiler Zwischenzustand (siehe unten) jedoch nicht nachgewiesen wurde. Mittels dieses Mechanismus stehen Stufenkanten als große und leicht zugängliche Quellen für Ad-Atome zur Verfügung. Für Ad-Atome auf Terrassen wird gezeigt, dass die Spitze ihre Diffusion entscheidend beeinflusst [145].

4.1 hcp-Plätze beim fcc-Gitter

Wie Gold, Platin und Iridium kristallisiert auch Silber in der fcc-Struktur. Die Metall-Atome, die man hierbei vereinfacht als Kugeln mit ungerichteten Bindungen auffassen kann, ordnen sich in einer dichtestmöglichen Packung¹. Legt man die Kugeln zunächst auf einer Ebene aus [Abb. 4.1] und stapelt dann mehrere solcher Schichten übereinander, erhält man eine gute Modellvorstellung der Kristallstruktur. Wie in Abb. 4.1 zu sehen, gibt es aber jeweils zwei mögliche Anordnungen der nächstfolgenden Schicht. Ist die Schichtfolge ABCABC..., so erhält man ein sogenanntes *fcc*-Gitter, für die Schichtfolge ABABAB... ein *hcp*-Gitter². Betrachtet man (wie das Kugelmodell zunächst nahe legt) nur die Wechselwirkung nächster Nachbarn,

¹Der Nachweis, dass derart gestapelte Kugeln tatsächlich die dichtestmögliche Packung darstellen (bekannt als Kepler-Vermutung), ist höchst nichttrivial. Obwohl *anschaulich* sofort einleuchtend, stand der mathematisch einwandfreie Beweis jahrhundertlang aus und ist erst kürzlich gelungen [146, 147].

²engl. hexagonal close packed; hexagonal dichtgepackt

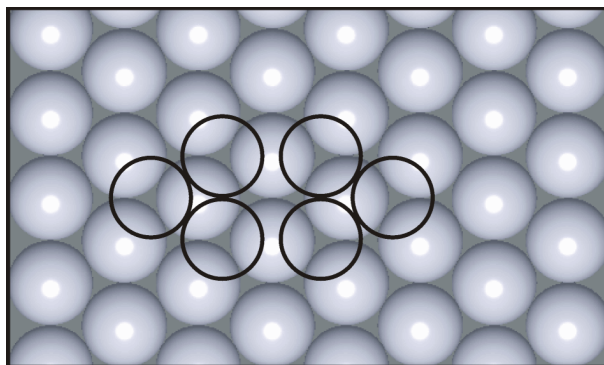


Abb. 4.1: Kugelmodell der (111)-Fläche eines fcc- oder hcp-Kristalls

so sollten sich beide Typen energetisch nicht unterscheiden. Durch längerreichweitige Kräfte (übernächste Nachbarn, ...) treten jedoch Unterschiede auf. Da beide Kristallstrukturen energetisch u. U. nur wenig voneinander abweichen, können die Atome relativ leicht auch „falsche“ Plätze einnehmen. Man spricht daher auch beim fcc-Kristall von fcc- und hcp-Plätzen. Diese einführenden Überlegungen stellen den Ausgangspunkt für die folgende Diskussion dar.

4.2 Typische Strukturmerkmale und Mess-Artefakte

Die Ag(110)-Probe wurde im UHV (siehe Kapitel 3) durch wiederholtes Sputtern mit Neon und anschließendem Ausheilen bei 600 K präpariert und bei Temperaturen zwischen 300 K und 340 K mit dem STM untersucht. Ag(110) ist bei Raumtemperatur unrekonstruiert [Abb. 2.1a]. Es existieren in $[1\bar{1}0]$ -Richtung dichtgepackte Reihen, die einen Abstand von einer Gitterkonstanten a_{Ag} haben. Innerhalb dieser Reihen haben die Atome eine Distanz von $d_{\text{Ag}} = a_{\text{Ag}}/\sqrt{2} = 0,289$ nm. Ein typisches STM-Bild der Ag(110)-Oberfläche mit einigen zusätzlichen Strukturmerkmalen ist in Abb. 4.2 dargestellt. Es sind mehrere Monostufen (Höhe $h_{\text{Ag}} = \frac{1}{2}d_{\text{Ag}} = 0,145$ nm) und Schraubenversetzungen zu sehen. Der vergrößerte Ausschnitt der Terrasse zeigt die diagonal von links unten nach rechts oben verlaufenden dichtgepackten Atomreihen mit atomarer Auflösung. Der mit SF markierte Stapelfehler mündet in einer Schraubenversetzung. Im Gegensatz zu den ausgefranst erscheinenden Monostufen werden Stapelfehler glatt abgebildet (siehe auch [21]). Sie haben auf fcc(110)-Oberflächen Höhen von $\frac{2}{3}h_{\text{Ag}}$ wie in Abb. 4.2,

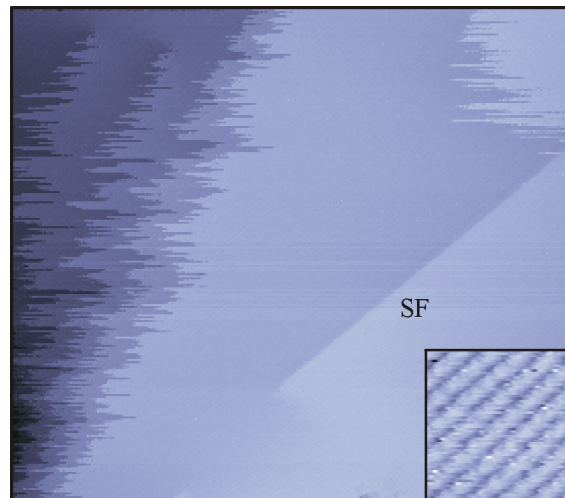


Abb. 4.2: Typisches STM-Bild der Ag(110)-Oberfläche mit einer Größe von $51 \cdot 45 \text{ nm}^2$, aufgenommen bei $(310 \pm 5) \text{ K}$; deutlich zu erkennen sind die fransigen Stufenkanten, sowie ein glatter Stapelfehler (SF), der parallel zu den dichtgepackten Atomreihen (parallel zu $[1\bar{1}0]$) verläuft (siehe vergrößerter Ausschnitt der Terrasse mit atomarer Auflösung); der Stapelfehler SF mündet in einer Schraubenversetzung, weitere Versetzungen sind links oben sichtbar; $U_T = 43 \text{ mV}$; $I_T = 0,3 \text{ nA}$.

$\frac{1}{3}h_{\text{Ag}}$ wie in Abb. 4.8 oder $\frac{0}{3}h_{\text{Ag}}$ wie in Abb. 4.10³ [148]. Da sie nicht ausgefranst abgebildet werden, können sie (zumindest die beiden ersten) leicht identifiziert werden und sind eine gute Positionsmarke auf der Oberfläche.

Wenn nicht anders angemerkt, sind bei allen STM-Bildern in dieser Arbeit dunklere Bildbereiche tiefer, hellere höher. Die *Fransen* (engl. fringes) an den Stufenkanten sind keine reale Oberflächenstruktur, sie entstehen vielmehr dadurch, dass die Stufenkanten sich während des Abrasterns permanent umordnen (*Kinkdiffusion*) [33]. Da die Scan-Geschwindigkeit gegenüber dieser Umordnung zu gering ist, werden die Stufenkanten bei jedem Scan an verschiedenen Positionen abgebildet. Durch geeignete Wahl der Scan-Richtung kann man jedoch zeigen, dass $[1\bar{1}0]$ -orientierte Stufenkanten (auf der durch die Scans gegebenen Zeitskala) stabil sind [34]. Wie auch unsere Monte-Carlo-Simulationen, die die scannende Spitze berücksichtigen, bestätigen, rauhen sie erst durch den Einfluss der STM-Spitze auf und fluktuieren dann. Anders orientierte Stufenkanten besitzen intrinsische Kinks, die sich auch ohne Spitzeneinfluss umord-

³Dieser Stapelfehler liegt vollständig in der Oberfläche, kann also nur bei atomarer Auflösung an Hand der Abweichung von der Gitterperiodizität identifiziert werden. In der Abbildung ist er daher nur durch seine beiden Begrenzungspunkte, die beiden partiellen Schraubenversetzungen nahe B, zu erkennen.

nen und zu einer fransigen Abbildung führen [34]. STM-Untersuchungen auf Ag(111) [31] und Ag(110) [29] zeigen bei 300 K und typischen Abbildungsbedingungen (d. h. Tunnelstrom/-spannung) ebenfalls einen eindeutigen Spitzeneinfluss. Da sich die STM-Spitze bei normalen Scans über jede Position sowohl hin- als auch zurückbewegt, ist der Nachweis, dass Atome extrahiert werden (und sich zumindest nicht in diesem Maße von selbst aus der Stufenkante lösen) nicht trivial. Im Mittel sollten etwa gleich viele Atome hin- wie zurückbewegt werden. Wird die Spitze aber auf einem anderen Pfad oder in anderem Abstand hin- und zurückgeführt, lässt sich gegebenenfalls ein Spitzeneinfluss beobachten [30]. Fazit der genannten Untersuchungen ist, dass die Spitze eine Möglichkeit findet, Atome gegen die Bindungskräfte der nächsten und übernächsten Nachbaratome aus einer Stufenkante herauszuziehen. Dies ist um so mehr überraschend, da der Abstand Spitze/Substrat sicherlich einige Atomdurchmesser beträgt. Die Mechanismen, wie dies mit dem STM bei einer (110)-Oberfläche gelingen kann, werden in den folgenden Abschnitten diskutiert. Hierzu wurde die Oberfläche mit dem STM sowohl *orthogonal* zu den dichtgepackten Reihen, als auch *parallel* dazu abgerastert. Diagonale Scans lassen sich im Wesentlichen als Überlagerung dieser beiden Hauptrichtungen verstehen.

4.3 Der spitzeninduzierte Atom-Austausch

Rastert man die Ag(110)-Oberfläche senkrecht zu den dichtgepackten Atomreihen ab (*Orthogonal-Scan*), so erhält man typischerweise Bilder wie Abb. 4.3. Zur besseren Darstellung der feinen Strukturen ist es kontrastverstärkt, d. h. kleine Höhendifferenzen sind gegenüber großen stark übertrieben. Die im Bild von oben nach unten verlaufenden Atomreihen sind deutlich zu erkennen. Weiterhin sind zwei Monostufen zu sehen, die durch ausgefrante Stufenkanten voneinander getrennt sind. Durch die Kontrastverstärkung sieht man im Bild „Störungen“ (*Peaks*), die es verrauscht aussehen lassen.

4.3.1 Spitzeneinfluss auf Terrassenatome

Eine detaillierte Analyse des STM-Bildes aus Abb. 4.3 ergibt, dass die „Störungen“ keinesfalls auf Rauschen/Schwingungen durch eine instabile Spitze, die STM-Mechanik oder -Elektronik zurückzuführen sind, sondern dass es sich vielmehr um eine echte Abbildung der Oberfläche

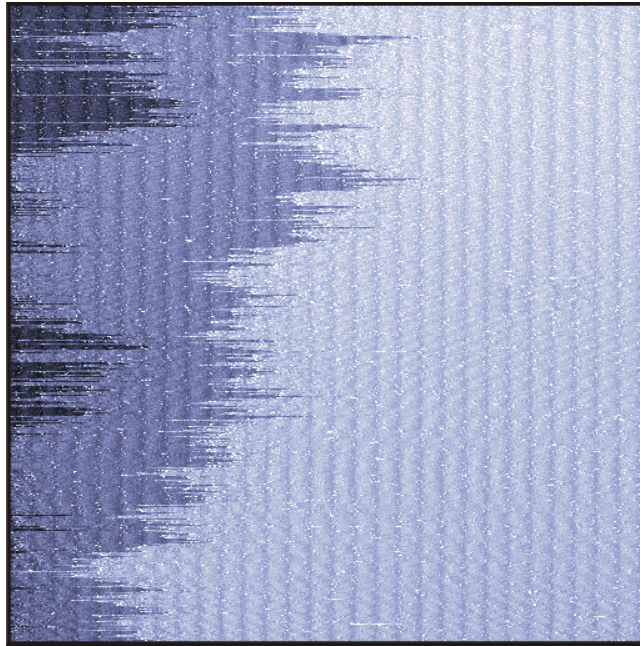


Abb. 4.3: Orthogonal gescanntes, kontrastverstärktes STM-Bild der Ag(110)-Oberfläche mit zwei Monostufen.

handelt. Eine instabile Spitze kann ausgeschlossen werden, da verschiedene Spitzen vergleichbare Bilder liefern. Es sei hier allerdings angemerkt, dass stumpfe Spitzen, also solche, mit denen die atomare Struktur nicht oder nur schlecht aufgelöst werden kann, je nach Qualität entweder keine oder nur wenige solche Peaks zeigen.

Betrachtet man die einzelnen Scans genauer, so fällt auf, dass die Peaks nicht gleichmäßig über das Bild verteilt sind. Genau das aber wäre bei einer instabilen Spitze oder sonstigen äußeren Störungen zu erwarten. Statt dessen befinden sie sich fast ausnahmslos über den Flanken der Atomreihen, nicht dazwischen, nicht darauf. Es sei hier darauf hingewiesen, dass die Position der Peaks durch Vergleich mit den Nachbar-Scans exakt bestimmt werden kann. In Abb. 4.4 sind Segmente einzelner Scans des STM-Bildes aus Abb. 4.3 zusammen mit einem Kugelmodell in Seiten- und Draufsicht dargestellt. Abb. 4.4a zeigt den Scan einer Terrasse, wie er bei stabiler Probe zu erwarten ist. Die von links nach rechts bewegte Spitze bildet die Oberflächenkorrugation der Atome 1 bis 4 ab. Bei Abb. 4.4b werden die Atome 1 und 2 erwartungsgemäß abgebildet. Nähert sich die Spitze jedoch dem links von Atom 3 gelegenen hcp-Platz, so springt dieses, von der Spitze angezogen, mit thermischer Unterstützung auf sel-

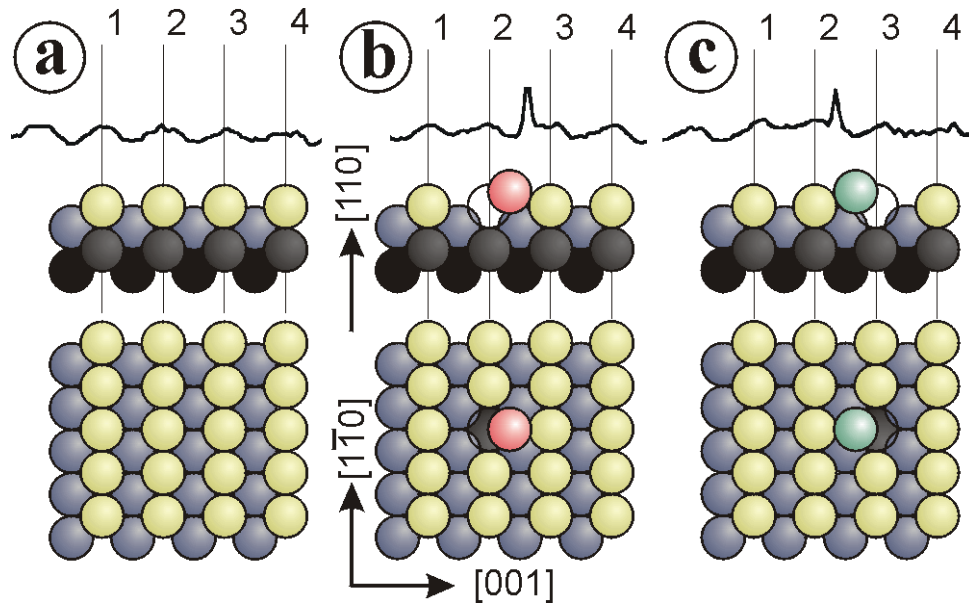


Abb. 4.4: Segmente einzelner Line-Scans aus Abb. 4.3 mit Kugelmodell in Seiten- und Draufsicht; a: ungestörte Terrasse; b: Atom-Sprünge von fcc- auf hcp-Plätze.

bige zu.⁴ Der Abstand zwischen Probe und Spitze ist schlagartig verringert und die Elektronik zieht die Spitze schnellstmöglich zurück. Hierbei verringert sich nun die attraktive Kraft der Spitze, das Atom fällt auf seinen ursprünglichen Platz zurück, die Spitze wird wieder ange nähert und scannt normal weiter. Da die Atomumordnung um ein Vielfaches schneller ist als die Bewegung der Spitze, kann diese an jedem Punkt als quasi ruhend angesehen werden. Es sollte also unerheblich sein, ob die Spitze das Atom vorher schon abgerastert hatte oder nicht. In der Tat wird eine praktisch gleich große Zahl von Sprüngen in entgegengesetzter Richtung beobachtet, wie z. B. in Abb. 4.4c zu sehen ist. Hier scannt die Spitze Atom 1 und 2 normal ab. Befindet sich die Spitze über dem rechten hcp-Platz von Atom 2, so springt Atom 3 auf diesen Platz, die Spitze wird schnellstmöglich zurückgezogen, die attraktive Kraft verringert sich, das Atom fällt zurück, die Spitze nähert sich wieder und rastert die Oberfläche normal weiter ab.

Das Auftreten von Peaks ist also schon ein erster wichtiger Hinweis, dass Silber-Atome von der Spitze (auf der Zeitskala der Datenaufnahme) auf hcp-Plätzen stabilisiert werden können (wären Sprung und Rücksprung viel schneller, hätte die Elektronik nicht genug Zeit, darauf zu reagieren und würde sie schlicht übersehen).

⁴Ohne thermische Unterstützung als Zufallselement sollte entweder *jeder* Platz eine Peak aufweisen oder aber *keiner*.

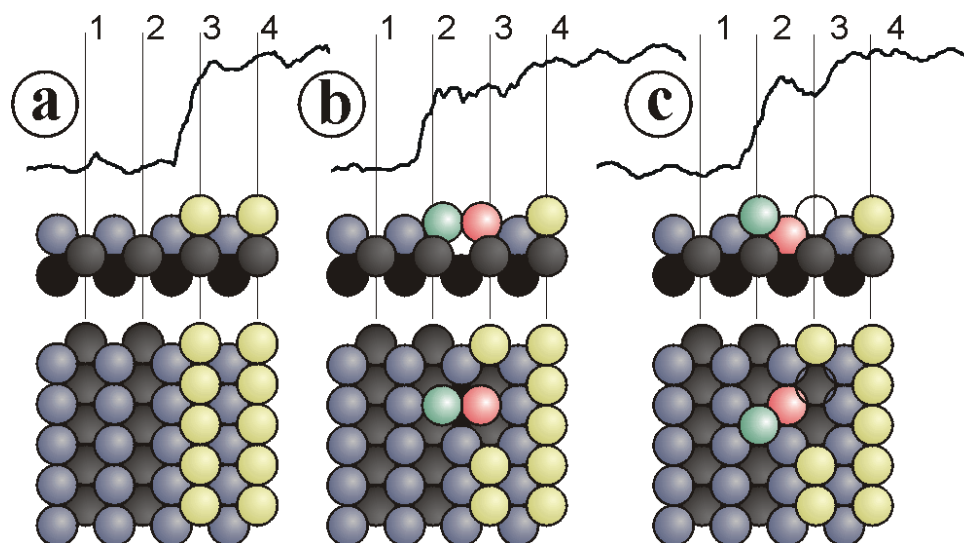


Abb. 4.5: Segmente einzelner Line-Scans aus Abb. 4.3 mit Kugelmodell in Seiten- und Draufsicht; a: ungestörte Stufenkante; b: Hantel-Konfiguration; c: Zerfall der Hantel während des Scans.

4.3.2 Spitzeneinfluss auf Stufenkantenatome

Für die Stufenkante sind in Abb. 4.5 ebenfalls Segmente von Line-Scans dargestellt. Abb. 4.5a zeigt den ungestörten Fall. Hierbei bewegt sich die Spitze wieder von links nach rechts und bildet die untere Terrasse ab. An der Stufenkante wird die Spitze von der Elektronik (abhängig von den aktuellen Einstellungen der Regelungselektronik und der Datenpunkt-Dichte) schnellstmöglich um die Höhe h_{Ag} zurückgezogen, anschließend die obere Terrasse mit Atom 3 und 4 aufgenommen. Abb. 4.5b zeigt eine zusätzliche Schulter von etwa $\frac{2}{3}h_{Ag}$. Ohne das zugehörige Kugelmodell und die Betrachtungen auf der Terrasse bleibt die Schulter rätselhaft, mit obigen Vorüberlegungen und dem Modell wird sie jedoch sofort einsichtig. Wieder bewegt sich die Spitze von links nach rechts und bildet die untere Terrasse ab. Nähert sie sich dem hcp-Platz bei Position 2, so springt das rechts davon liegenden Atom dorthin. Zur selben Zeit (zumindest auf der Zeitskala der Spitzenbewegung) springt zusätzlich ein Atom aus der Stufenkante auf den zweiten hcp-Platz, so dass sich beide gegenseitig stabilisieren. Diese symmetrische Anordnung zweier Atome in hcp-Plätzen wird als *Hantel-Struktur* (engl. dumbbell) bezeichnet. Sie wurde in unterschiedlichen theoretischen Studien (*Embedded-Atom-Method* [149], *Corrected-Effective-Medium-Theory* [150] und *Molekular-Dynamik* [151]) für die Diffusion auf verschiedenen fcc(110) Oberflächen (Ni, Cu, Ag, Pd, etc.) vorhergesagt und ist in einigen Fäl-

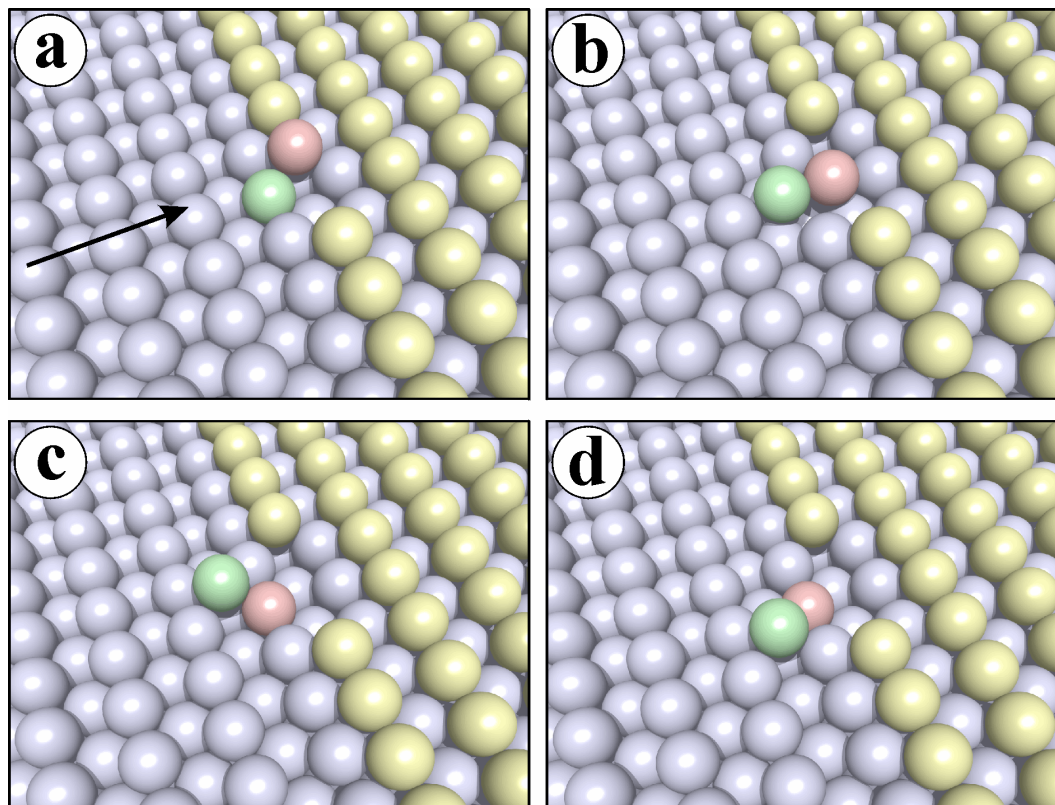


Abb. 4.6: Kugelmodell der Ag(110)-Oberfläche mit Monostufe, zur Veranschaulichung des von der STM-Spitze unterstützten Exchange-Mechanismus an Stufenkanten; die schnelle Scan-Richtung ist durch einen Pfeil angedeutet; a: Ausgangssituation; b: metastabile Hantel-Konfiguration, bestehend aus zwei Atomen, die symmetrisch in hcp-Plätzen entlang der $[001]$ -Richtung angeordnet sind; c, d: mögliche Konfigurationen nach der Extraktion eines Stufenkantenatoms; Anmerkung: ignoriert man die Atome der oberen Terrasse (gelb) und betrachtet eines der Stufenkantenatome (rot) als Ad-Atom, so illustriert dies den Austausch-Mechanismus für Ad-Atom-Diffusion.

len so lange stabil, dass sie komplett abgebildet werden kann. Zerfällt sie bereits während des Scans, so ergeben sich kompliziertere Scan-Profile [wie z. B. in Abb. 4.5c]. Die Scan-Typen aus Abb. 4.5 werden mit etwa gleicher Häufigkeit beobachtet. Die gute Übereinstimmung zwischen gemessener Höhe und Breite der Schulter verglichen mit der Hantel im Kugelmodell ist ein deutlicher Hinweis, dass der metastabile Zwischenzustand des Austausch-Mechanismus tatsächlich detektiert wurde.

Der beschriebene spitzeninduzierte Atom-Austausch (*Exchange-Mechanismus*) ist in Abb. 4.6 nochmals als 3D-Kugelmodell mit verschiedenen möglichen Endsituationen dargestellt. Analog zu dem für die Diffusion auf fcc(110)-Oberflächen experimentell gefundenen (W/Ir(110), FIM [152]) und theoretisch vorgeschlagenen Austausch-Mechanismus [149, 150,

153] folgt ein Atom also der Spitze auf dem energetisch günstigsten Pfad via einer metastabilen Hantel-Konfiguration statt eines direkten Sprungs über die Atomreihen. Erst dies ermöglicht der Spitze die Atom-Extraktion.

Natürlich muss die Hantel beim Hin-Scan nicht notwendigerweise so zerfallen, dass ein Atom vor der Stufenkante zu liegen kommt. Auch durch Rück-Scans können Atome aus der Stufe gezogen werden. Dies sollte sogar viel wahrscheinlicher sein. In diesem Fall entsteht die Hantel-Struktur allerdings erst „hinter“ der Spitze und kann nicht mehr abgebildet werden. Somit ist dieser Fall experimentell nicht zugänglich.

Wie der Abb. 4.6 zu entnehmen ist, muss für den beschriebenen Atom-Austausch in der Stufenkante ein Atom fehlen. Dies stellt jedoch keine wesentliche Einschränkung dar, da eine solche Situation an den fluktuierenden Stufenkanten sehr häufig ist [34]. Zusätzlich sollte der Austausch auch ohne Lücke ablaufen können, dann jedoch mit geringerer Wahrscheinlichkeit, da statt einer dann zwei Bindungen aufgebrochen werden müssen. Ein solch komplizierterer Übergang wurde bisher jedoch nicht eindeutig identifiziert.

Es sei hier nochmals ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die beschriebenen Prozesse unter normalen („milden“) *Abbildungsbedingungen* auftreten. Es ist zu vermuten, dass bei tiefen Temperaturen wegen fehlender thermischer Fluktuationen weit stärkere Kräfte der Spitze nötig sind, um Atome auf hcp-Plätze zu zwingen. Das aber sollte zur Folge haben, dass die entstandene Hantel von der Spitze sofort wieder zerstört wird, anstatt sie abzubilden, so dass zwar Atome aus der Stufenkante gezogen werden können, ein direkter Nachweis des Übergangs aber schwer ist.

4.3.3 Spitzeneinfluss auf Ad-Atome

Wie man der Abb. 4.6 entnehmen kann, ist für Ad-Atome ein analoger Prozess möglich. Man muss sich hierfür nur die obere Terrasse samt Stufenkante (gelb) bis auf ein einzelnes Atom (rot) als Ad-Atom wegdenken. Findet der Austausch in Scan-Richtung statt, so ist zu erwarten, dass das jeweils ausgetauschte Atom bei einem Orthogonal-Scan aus geometrischen Gründen schon nach wenigen Schritten verloren geht, bei Diagonal-Scans jedoch leichter folgt. Ein deutlicher Hinweis darauf ist Abb. 4.7, wo einige auf der Oberfläche diffundierende Atome von der

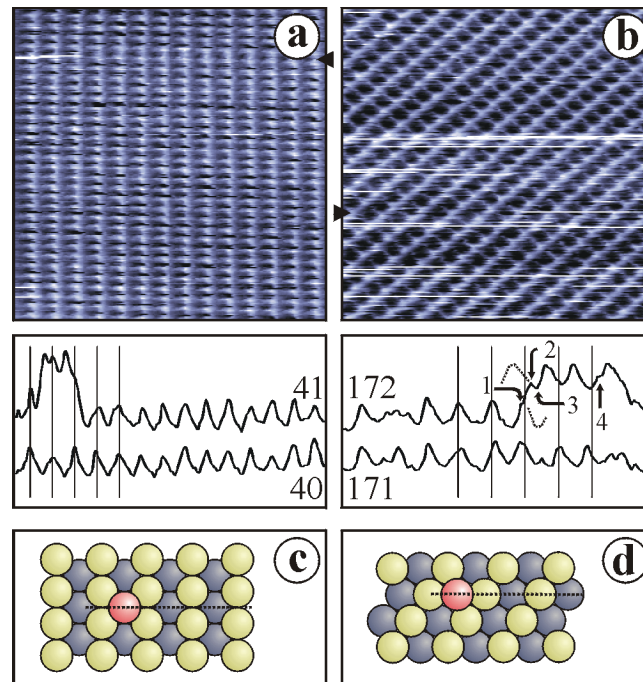


Abb. 4.7: a, b: $5,7 \cdot 5,7 \text{ nm}^2$ STM-Bilder *desselben* Ag(110)-Bereiches bei $(340 \pm 10) \text{ K}$ mit atomarer Auflösung; schnelle Scan-Richtung a: orthogonal, b: diagonal zu den dichtgepackten Reihen; $U_T = 725 \text{ mV}$, $I_T = 1,0 \text{ nA}$, $256 \cdot 256$ Datenpunkte; in den zugehörigen Line-Scans 41 bzw. 172 hat die Spitze ein diffundierendes Ad-Atom eingefangen und mitgezogen, Line-Scans 40 und 171 dienen dem Vergleich; c, d: Scan-Geometrie im Kugelmodell.

Spitze beeinflusst werden können. Die zum Orthogonal-Scan der Abb. 4.7a gehörigen Line-Scans (Nr. 40 und 41) zeigen, dass Maxima und Minima für die erhöht abgebildeten Bereiche gegenüber der Terrasse um eine halbe Periode versetzt sind. Dies sind genau die möglichen Gitterplätze der nächsten Atomlage über der Terrasse. Es handelt sich also tatsächlich um auf der Oberfläche befindliche, von der Spitze eingefangene Atome und nicht um eine Instabilität der Spitze. Das Kugelmodell [Abb. 4.7c] zeigt die Scan-Geometrie. In Abb. 4.7b ist dieselbe Oberflächenregion (folglich mit derselben Ad-Atom-Dichte) dargestellt, diesmal allerdings diagonal gescannt. Man sieht deutlich mehr erhöhte Bereiche, das Bild wirkt stark gestört. Betrachtet man jedoch auch diese Bereiche genauer (siehe zugehörige Line-Scans), so stellt man wieder fest, dass Maxima und Minima um eine halbe Periode versetzt sind. Offenbar ist ein Atom von der Spitze „eingefangen“ worden und folgt dieser über mehrere Gitterkonstanten. Man kann in der Scan-Zeile 172 sogar die genaue Position (markiert durch 1) angeben, an der das Atom eingefangen wurde. Ab dieser Stelle würde der Scan ohne Zusatzatom in

der gestrichelten Weise fortgesetzt werden. Mit Ad-Atom (vgl. obere gestrichelte Linie) folgt im gemessenen Scan wegen der endlichen Reaktionsgeschwindigkeit der Elektronik ein linearer Bereich, bis Ist- und Soll-Höhe wieder übereinstimmen (Position 2). Anschließend finden sukzessive mehrere Austauschprozesse statt, was zu dem erhöhten Bereich führt. Die kleine Schulter in Line-Scan 172 (Position 4) kann als kurze Ausbildung der Hantel interpretiert werden. Das Kugelmodell in Abb. 4.7d zeigt, dass in Diagonal-Scans das ausgetauschte Atom für den nächsten Austausch schon ideal positioniert ist. Es sei hier noch angemerkt, dass die Spitze das Substrat im vorliegenden Fall mit einer nur selten erreichten, extrem großen Korrugation abgebildet hat. Es ist daher davon auszugehen, dass die attraktive Kraft der Spitze so groß war, dass die erzeugte Hantel-Struktur sehr schnell wieder zerstört und daher (mit Ausnahme von Position 4) nicht abgebildet wurde. Die aufeinanderfolgenden Austauschprozesse erscheinen hier wie beim Gleiten [Kapitel 2.2] vielmehr kontinuierlich.

4.4 STM-kontrollierte Diffusion entlang der Atomreihen

Rastert man die Oberfläche parallel zu den dichtgepackten Reihen ab (*Parallel-Scan*), so erhält man ein z. T. völlig anderes Verhalten.

4.4.1 Spitzeneinfluss auf Stufenkantenatome

Ein typisches Bild einer derartig abgerasterten Stufenkante ist in Abb. 4.8b zu sehen. Die Stufenkante erscheint zwar auf den ersten Blick wieder „fransig“ wie bei Orthogonal- (und Diagonal-) Scans [Abb. 4.8a, c], wie sich zeigen wird, ist die Ursache der „Fransen“ bei Parallel-Scans jedoch eine grundlegend andere. Die „Fransen“ werden im Folgenden daher nicht *Fransen*, sondern *Streifen* (engl. stripes) genannt. Abb. 4.8 zeigt eine Serie von STM-Bildern, die im Abstand von je 106 s an derselben Position unter den durch schwarze Pfeile markierten Scan-Richtungen aufgenommen wurden. Die obere (U, upper) und untere (L, lower) Terrasse sind durch eine Monostufe getrennt, die $[1\bar{1}0]$ -Richtung ist horizontal. Da die Stufenkante etwa 20° gegen $[1\bar{1}0]$ geneigt ist, sind die für die Fransen verantwortlichen Kinks z. T. intrinsisch, z. T. durch die Spitze induziert. Beim Diagonal-Scan (a) ist ebenso wie beim Orthogonal-Scan (c) vor der fransig abgebildeten Stufenkante ein eng begrenzter Stapelfehler (SF) mit einer

Höhe von $\frac{1}{3}h_{\text{Ag}}$ zu sehen (siehe zugehörige Line-Scans). Dies ist im Prinzipbild (e) zur Veranschaulichung nochmals dargestellt. Diese seltene Situation eines Stapelfehlers direkt vor einer Stufenkante (durch Ellipsen hervorgehoben) wird im Folgenden benutzt, um Drift und Positionswechsel ausschließen zu können. Zusätzlich wirkt der Stapelfehler als *Barriere* für die Bewegung der Stufenkante. Abb. 4.8a und c zeigen eine nur sehr geringe Ad-Atom-Dichte auf der oberen und unteren Terrasse. Der „gestörte“, d. h. fransige Bereich ist auf die direkte Nachbarschaft der Stufenkante begrenzt. Insbesondere der Bereich vor dem Stapelfehler (rechter, unterer Bereich der Ellipse) zeigt keine Störungen, er ist frei von Ad-Atomen und liegt außerhalb des Bereichs der Kinkdiffusion an der Stufenkante. Im Gegensatz dazu zeigt Abb. 4.8b genau in diesem Bereich lange Streifen, was auf einen Spitzeneinfluss schließen lässt. Offensichtlich extrahiert die STM-Spitze Silber-Atome aus der Stufenkante (links im Bild) und zieht sie nach rechts mit. Da dies bei fast jedem Scan geschieht, muss die Wahrscheinlichkeit für diesen Prozess bei Parallel-Scans sehr hoch sein.⁵

Aus der „Feinstruktur“ der Einzel-Scans können weitere Details über die Art, wie die Spitze Atome mitzieht, hergeleitet werden. Während Scan-Abschnitte des Terrasseninneren generell glatt abgebildet werden (siehe Abb. 4.8 Line-Scans a und c, rechter Bereich von b) erhält man in dem streifigen Bereich (Abb. 4.8b Line-Scan links) ein stark gestörtes Scan-Profil. Hier nähert sich die Spitze häufig der Oberfläche, was darauf hindeutet, dass das aus der Stufenkante extrahierte Atom von der Position direkt unter der Spitze verschwindet, jedoch kurze Zeit später wieder erscheint. Demgegenüber ist der Übergangsbereich zwischen oberer und unterer Terrasse bei Diagonal- und Orthogonal-Scans recht schmal.

In Abb. 4.8b ist der Stapelfehler ohne Ellipse für den Leser zwar nicht ohne Weiteres erkennbar, in den Originaldaten durch sein charakteristisches Höhenprofil allerdings eindeutig identifizierbar. Die ungefähre Lage der Stufenkante in Abb. 4.8a ist durch eine schwarze Linie angedeutet. Eine Linie mit gleicher Position bezüglich des Stapelfehlers ist auch in Abb. 4.8b und c eingezeichnet. Auch für Abb. 4.8c wird der ungefähre Verlauf der Kante nachvollzogen, in Abb. 4.8b hingegen ist noch ein großer Bereich rechts unterhalb der Linie erhöht abgebildet. Kodiert man die Höheninformation von Abb. 4.8b neu, so dass die glatten Bereiche der oberen

⁵Ohne Stapelfehler würde die Stufenkantenposition durch die Streifen insgesamt nach rechts verschoben erscheinen. Eine eindeutige Positionierung wäre wegen möglicher thermischer Drift nicht möglich. Der Stapelfehler ist hier daher unverzichtbar.

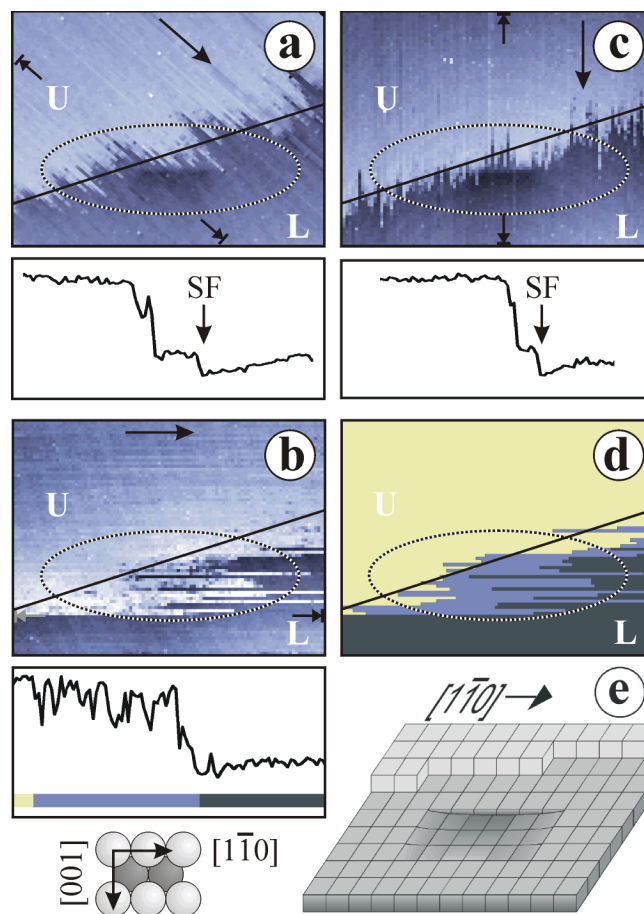


Abb. 4.8: a-c: $31 \cdot 23 \text{ nm}^2$ STM-Bilder *derselben* Oberflächenregion von Ag(110), aufgenommen bei $(325 \pm 5) \text{ K}$; die verschiedenen Scan-Richtungen sind durch die schwarzen Pfeile angegeben; $[1\bar{1}0]$ -Richtung und Stapelfehler (innerhalb der gestrichelten Ellipse) verlaufen horizontal; $U_T = -39 \text{ mV}$; $I_T = 0,1 \text{ nA}$; Zeit zwischen Aufnahme der Bilder jeweils 106 s ; Position der zugehörigen Line-Scans ist durch Paare kurzer Pfeile angegeben; d: Höheninformation von (b) per Hand kodiert: hellgrau (gelb) und dunkelgrau (schwarz) gehören zu den glatten Scan-Abschnitten der oberen (U) und unteren (L) Terrasse; fluktuierende Scan-Abschnitte sind in einem mittleren Grau (blau) kodiert (vgl. Skala des Line-Scans in (b)); e: schematische Darstellung der wesentlichen Merkmale innerhalb der Ellipse der STM-Bilder: gekinkte Monostufe (Höhe h_{Ag}) und Stapelfehler ($\frac{1}{3}h_{\text{Ag}}$).

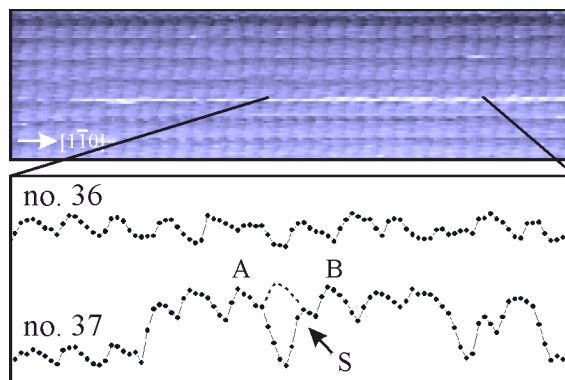


Abb. 4.9: Atomar aufgelöstes, parallel gescanntes STM-Bild von Ag(110), sowie zwei Line-Scan-Abschnitte (Nr. 36 und 37); aufgenommen bei (310 ± 5) K; schnelle Scan-Richtung horizontal; $U_T = -21$ mV, $I_T = 0,3$ nA, $256 \cdot 60$ Datenpunkte; das Bild zeigt das Mitziehen eines einzelnen Ad-Atoms durch die STM-Spitze.

Terrasse (U) hellgrau (gelb), die glatten Bereiche der unteren Terrasse (L) dunkelgrau (dunkelgrau) und der Übergangsbereich mit fluktuierendem Höhenprofil in einem mittleren Grau (blau) dargestellt werden, so erhält man Abb. 4.8d. Man erkennt sofort, dass die schwarze Linie recht gut die hellgrauen Bereiche von den mittelgrauen/dunkelgrauen trennt. Es spricht also einiges dafür, dass die „wahre“ Stufenkante in allen drei Bildern eine ähnliche Position hat und tatsächlich Atome mitgezogen werden.

4.4.2 Spitzeneinfluss auf Ad-Atome

Ein entsprechender Einfluss wie an der Stufenkante findet sich auch für Ad-Atome. Die atomar aufgelöste Abb. 4.9 zeigt Streifen mit Höhen von etwa einer Monostufe. Das Bild wurde auf einer ausgedehnten Terrasse aufgenommen, während ein diffundierendes Ad-Atom für einige Zeit von der STM-Spitze eingefangen wurde. Die schnelle Scan-Richtung ist parallel zur leichten Diffusionsrichtung, die in der Abbildung horizontal verläuft. In Übereinstimmung mit der Kristall-Geometrie ist die Korrugation der Streifen um eine halbe Gitterkonstante gegenüber der unterliegenden Terrasse verschoben (siehe Line-Scans der Abb. 4.9). Ein zwischenzeitlich an der Spitze adsorbiertes Atom würde auch zu erhöhten Scan-Profilen führen, allerdings nicht in Phase mit der Terrasse. Es sei hier angemerkt, dass auch andere mobile Spezies zu derartigen Streifen führen würden. Die Temperaturabhängigkeit der Streifen-Dichte, wie sie in früheren Untersuchungen experimentell gefunden wurde [34], legt jedoch die Interpretation

nahe, dass es sich tatsächlich um Silber-Atome handelt (auch wenn es sie nicht eindeutig beweist). Mit zunehmender Temperatur werden vermehrt Stufenkantenatome thermisch auf die darunter befindliche Terrasse emittiert, was zu einer drastischen Zunahme der Streifen-Dichte führt. Die Konzentration mobiler(!) Verunreinigungen jedoch sollte auf Grund von Desorption mit zunehmender Temperatur sinken.

In Übereinstimmung mit der vorangegangenen Diskussion folgen eingefangene Atome nicht immer der Spitze. Dann nähert sich diese der Terrasse, was zu den Einbuchtungen von etwa Monostufen-Höhe führt, wie z. B. nach der Erhöhung A im Line-Scan 37 von Abb. 4.9. Bei weiterem Scannen springt das Silber-Atom jedoch wieder unter die Spitze, was zur Schulter S führt. Die neue Position des Atoms ist durch die gestrichelte Linie markiert. Beim Scannen der Position B springt das Atom auf den unter der Spitze befindlichen Gitterplatz, was sich für die nächsten beiden Plätze analog wiederholt. Verglichen mit dem kontrollierten Mitziehen von Atomen bei Tieftemperatur-STM-Experimenten [123], bei denen einzelne Ad-Atome der Spitze über große Distanzen folgen, ist die spitzenunterstützte Bewegung bei Raumtemperatur durch zufällige Unterbrechungen gekennzeichnet. Dies ist zum einen auf die höhere thermische Energie, zum anderen aber auch auf die um Größenordnungen höheren Tunnelwiderstände (70 M Ω , verglichen mit typischerweise 100 k Ω bei tiefen Temperaturen) und damit milderen Tunnelbedingungen zurückzuführen.

Obwohl die „eingefangenen“ Atome sich häufig von der Spitze lösen, bleiben sie wegen der attraktiven Wechselwirkung mit der Spitze dennoch in deren Nähe. Selbst wenn ein Silber-Atom zwischenzeitlich dem Einflussbereich der Spitze entkommt, kehrt es mit großer Wahrscheinlichkeit nach einer Reihe von zufälligen Sprüngen wieder zur Spitze zurück.

Die maximale Länge der beobachteten Streifen bei Parallel-Scans ist 30 nm. Geometrische Überlegungen legen nahe, dass diese maximale Länge im Wesentlichen durch die experimentelle Fehlausrichtung der schnellen Scan-Richtung gegenüber den dichtgepackten Reihen gegeben ist. So bewirkt beispielsweise eine Abweichung von einem Grad, dass die Spitze aufeinanderfolgende Atomreihen nach jeweils 23 nm kreuzt. Wegen der großen Diffusionsbarriere entlang [001] verliert die Spitze das Atom hier schließlich.

4.4.3 Vergleich mit freier Diffusion

Es ist interessant, die thermische Diffusionslänge von Silber entlang $[1\bar{1}0]$ mit der Länge eines erhöht abgebildeten Scan-Bereichs (Ad-Atom unter der Spitze) zu vergleichen. Die Auswertung der Abb. 4.8b liefert typische Längen von $(1,5 \pm 1,3)$ nm, während der ein Silber-Atom *kontinuierlich* unter der Spitze ist. Mit der gegebenen Scan-Geschwindigkeit liefert dies eine Zeit um 12 ms. Aus der Diffusionstheorie folgt in der gleichen Zeit bei 325 K eine thermische Diffusionslänge von $\langle \Delta r^2 \rangle^{1/2} = (4Dt)^{1/2} \approx 1 \mu\text{m}$ (mit $D = 2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, [149]). Dieser Wert ist etwa drei Größenordnungen größer als die beobachtete Länge und bestätigt somit die attraktive Wechselwirkung zwischen Spitze und Ad-Atom. Im Gegensatz zu Tieftemperatur-Experimenten, bei denen wegen der geringen Mobilität die Silber-Atome von der Spitze stets gezogen werden [29, 74], wirkt die STM-Spitze bei 310 K – wiederum durch attraktive Wechselwirkung – als Stopper für diffundierende Atome. In beiden Fällen bewegen sich die Atome dann mit der Scan-Geschwindigkeit. Die von den Experimenten untermauerte attraktive Wechselwirkung bestätigt, dass im Szenario zu Abb. 4.8, bei dem Silber-Atome der Spitze in eine entfernte, vormals leere Terrassen-Region bewegt werden, tatsächlich von Kinkplätzen auf der linken Bildseite entfernt worden sind. Wenn Atome auch ohne Spitzeneinfluss in so großer Zahl aus der Stufenkante freigesetzt würden, müssten diese wegen der großen Verweildauer unter der Spitze auch in Diagonal- und Orthogonal-Scans abgebildet werden. Darüber hinaus steht eine hohe Ad-Atom-Dichte in deutlichem Widerspruch zur endlichen Streifen-Länge bei Parallel-Scans, da dann jederzeit Ad-Atome in den benachbarten Gräben zwischen den Atomreihen vorhanden wären.

Die Untersuchung der Spitzen-Substrat-Wechselwirkung entlang der leichten Diffusionsrichtung zeigt also den deutlichen Unterschied in der physikalischen Ursache der in den STM-Bildern sehr ähnlichen Fransen und Streifen. Während Fransen durch Kinkdiffusion an den Stufenkanten verursacht werden, beobachtet man Streifen, wenn Atome „eingefangen“ werden und der Spitze folgen. Die Bewegung der Silber-Atome bei Parallel-Scans besteht aus einer zufälligen Abfolge von Loslösen und Wiedereinfang durch die Spitze, die schließlich beendet wird, wenn die Spitze auf Grund experimenteller Fehlorientierung die nächste dichtgepackte Atomreihe kreuzt. Wie auch bei Orthogonal-Scans ist der Spitzeneinfluss bei Raum- oder

höherer Temperatur, selbst bei sehr hohen Tunnelwiderständen von $5 \text{ G}\Omega$, unvermeidbar. Im Gegensatz zu Tieftemperatur-Experimenten vermindert die Spitze die Diffusion entlang $[\bar{1}\bar{1}0]$ drastisch.

4.5 Diagonal-Scans

Die meisten Diagonal-Scans wie in Abb. 4.10b können, wie die Orthogonal-Scans, durch Kinkdiffusion erklärt werden. Wie Abb. 4.7 zeigt, treten jedoch gelegentlich (bei besonders guter, d. h. stark wechselwirkender Spitze) Streifen durch aufeinanderfolgende Austauschprozesse auf.

Abb. 4.10 zeigt einige Bilder einer STM-Serie, die alle an derselben Stelle, aber mit verschiedenen Scan-Richtungen (lange Pfeile) aufgenommen sind. Deutlich sind die Schraubenversetzungen (rechts von A und unterhalb von B), sowie mehrere Monostufen zu erkennen. Die Line-Scan-Abschnitte stammen aus Abb. 4.10a bzw. d und sind dort durch Paare kurzer Pfeile markiert. In den Orthogonal-Scans a und c, sowie dem Diagonal-Scan b sind weiterhin fransige Stufenkanten zu erkennen, im Parallel-Scan d Streifen. Mit ein und derselben Spitze können also sowohl Austausch-Prozesse (Line-Scan zu a) als auch Streifen (Line-Scan zu d) beobachtet werden. Wie Abb. 4.10d zeigt, erscheinen normale Stufenkanten ausgeglättet, dies aber wirklich nur scheinbar, wie die fluktuierenden Höhenprofile zeigen. Sie sind somit von tatsächlich glatten Stufenkanten, wie sie z. B. in [34] beschrieben sind, unterscheidbar. Wie bei Abb. 4.8 können auch hier die Stapelfehler als Positionsmarken verwendet und somit Drift ausgeschlossen werden.

Auf Grund der fluktuierenden Stufenkante (gleichgültig ob intrinsische oder induzierte Fluktuation) können nicht nur Fransen beobachtet werden, es ist auch möglich, dass größere Strukturen über längere Zeit (mehrere Scan-Zeilen) stabil sind und daher abgebildet werden können. In Abb. 4.10a rechts oberhalb von A wird eine solche Struktur beispielsweise durch die einige Zeilen darunter befindliche Schraubenversetzung an der Diffusion gehindert („gestaut“). Die Struktur kann daher nur viel langsamer zerfallen als sonst. Schon bei Abb. 4.10b hat sich die Struktur allerdings aufgelöst.

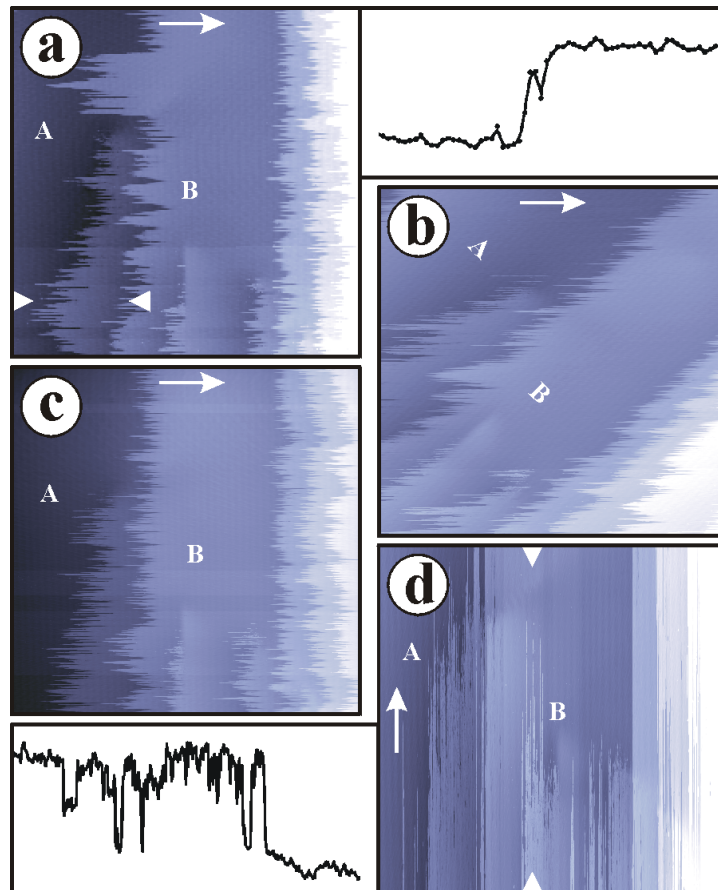


Abb. 4.10: Aufeinanderfolgende STM-Bilder derselben Ag(110)-Stelle bei Raumtemperatur, unter verschiedenen Richtungen gescannt (lange Pfeile); zu erkennen sind mehrere Schraubenversetzungen und Monostufen, sowie die (in a, c und e von oben nach unten verlaufenden) dichtgepackten Reihen auf den Terrassen; a,c: Orthogonal-Scans; b: Diagonal-Scan; d: Parallel-Scan; der zu a) gehörende Line-Scan (Position siehe Dreiecke) zeigt einen typischen Atom-Austausch, der zu d) gehörende Line-Scan das Profil durch das Mitziehen eines Atoms; somit können mit *ein und derselben STM-Spitze* fransige Stufenkanten und stabile (glatte) Stapelfehler (entlang $[\bar{1}\bar{1}0]$, nahe B), sowie Streifen und Atom-Austausch beobachtet werden; der Stapelfehler entlang $[\bar{1}\bar{1}2]$, der die beiden partiellen Schraubenversetzungen bei B verbindet, ist nicht sichtbar, da er die Höhe $\frac{0}{3}h_{\text{Ag}}$ besitzt und nur bei atomarer Auflösung zu erkennen wäre; Zeit zwischen den Aufnahmen jeweils etwa 5 min; $U_T = -1700$ mV, $I_T = 0,3$ nA.