

**WACHSTUM UND LOKALE ELEKTRONISCHE STRUKTUR
VON ULTRA-DÜNNEN NiO- UND CoO-SCHICHTEN
AUF EINER SILBEROBERFLÄCHE**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II - Chemie und Physik
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Dipl. Phys. Stephan Großer

geb.: 27.07.1979 in Halle (Saale)

Gutachter:

1. Prof. Dr. W. Widdra (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
2. Prof. Dr. J. Kirschner (Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, Halle)
3. Prof. Dr. H. Pfnür (Leibniz Universität Hannover)

Halle (Saale), am 08.07.2008 (Tag der Verteidigung)

urn:nbn:de:gbv:3-000014144

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000014144>]

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	4
2.1	Eigenschaften von Ag	4
2.2	Eigenschaften von NiO und CoO	6
2.3	Bildpotenzialzustände	9
3	Rastertunnelmikroskopie	12
3.1	Der Tunneleffekt	12
3.2	Untersuchung elektronischer Eigenschaften	15
4	Experiment	19
4.1	Die Messapparatur	19
4.2	Messspitzenpräparation	20
4.3	Probenpräparation	21
5	Lokale Untersuchungen der Ag(001)-Oberfläche	22
5.1	Spektroskopie an Stark-verschobenen Bildpotenzialzuständen	22
5.2	Defektinduzierte Streuung der Ag-Volumenzustände	27
6	NiO auf Ag(001)	36
6.1	Wachstum	36
6.1.1	Erste Monolage	37
6.1.2	Inseln der NiO-Bilage und -Trilage	43
6.1.3	Drei bis Fünf Monolagen	51
6.1.4	Dicke Schichten	58
6.2	Schichtdickenaufgelöste elektronische Eigenschaften	67
6.3	Randinduzierte elektronische Eigenschaften	71
6.4	Defektzustände an atomaren NiO-Stufen	75
6.5	Nickel Cluster auf NiO/Ag(001)	77
7	CoO auf Ag(001)	83
7.1	Wachstum	83
7.1.1	Submonolage	83
7.1.2	Zwei- bis vierlagige CoO-Inseln	86
7.1.3	Dickere Schichten	90
7.2	Schichtdickenaufgelöste elektronische Eigenschaften	91
8	Zusammenfassung	95

Literatur	98
Abkürzungsverzeichnis	107
Abbildungsverzeichnis	111

1. Einleitung

Betrachtet man die Vielfalt aller oxidischen Verbindungen, so decken sie die meisten Eigenschaften ab, die in der Physik der Festkörper zu finden sind. Dabei können Oxide z.B. supraleitend oder isolierend sein bzw. kovalente oder aber auch ionische Bindungscharakteristiken aufweisen, um nur einige Aspekte zu nennen [1, 2]. Von großem technologischen Interesse sind die herausragenden katalytischen Eigenschaften einiger Oxide [3]. Die heterogene Katalyse ist einer der zentralen Prozesse in der chemischen Industrie. Um die gezielte Entwicklungen von katalytisch aktiven Materialien zu ermöglichen bzw. deren Wirkungsgrade zu erhöhen, müssen zuerst die physikalischen Prozesse verstanden werden, die zu einer katalytischen Wirkung führen. Ein Beispiel hierfür ist die Aufklärung der katalytischen Wirkung von Ruthenium, die anhand der Untersuchung von $\text{RuO}_2(110)$ -Modellkatalysatoren auf die Bildung eines Oberflächenoxids während der Reaktion zurückgeführt werden konnte [4]. Die Oxidation von CO zu CO_2 läuft unter der Reduktion und anschließender Oxidation der $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche ab. Als reaktive Zentren konnten die ungesättigten Ruthenium-Atome der Oberfläche identifiziert werden. Erst nach der Chemisorption von CO auf den Ruthenium-Atomen, kann das CO mit dem benachbarten Sauerstoff der $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche zu CO_2 reagieren. Anschließend desorbiert das CO_2 und die Sauerstofffehlstelle wird vom Sauerstoff aus der Gasphase wieder ersetzt. Die Aufklärung dieses geschlossenen Prozesses beschreibt die katalytische Wirkung des gesamten Katalysators, indem die chemische Reaktion eines Moleküls im Detail aufgeklärt wurde. Die Wichtigkeit der Untersuchung solcher Oberflächenprozesse gerade an ideal präparierten und charakterisierten Einkristalloberflächen wird durch die Vergabe des Nobel-Preises für Chemie 2007 an Gerhard Ertl unterstrichen.

Oxide finden zudem in elektronischen Bauelementen verschiedenste Anwendungen. Dazu zählt neben der Verwendung als elektrisch isolierende Schicht auch die Nutzung als magnetische Tunnelkontakte in der Magnetoelektronik [5]. Diese Tunnelkontakte bestehen aus einem Schichtsystem von zwei ferromagnetischen Metallen, die von einer wenige Atomlagen dicken isolierenden Oxidschicht getrennt sind. Bei derartigen Schichtsystemen wurde der magnetische Tunnelwiderstand (TMR) entdeckt, der die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes von der Magnetisierung der ferromagnetischen Schichten beschreibt [6]. Für die Entdeckung des mit dem TMR eng verwandten Effekts dem Riesenmagnetwiderstand (GMR), bei dem ebenfalls lagenkontrolliertes Wachstum von Schichtsystemen höchster Qualität benötigt wird, wurde an Albert Fert und Peter Grünberg der Nobel-Preis für Physik 2007 verliehen. Auf diesem Effekt basiert heutzutage das Funktionsprinzip der Leseköpfe von Festplatten.

Das Wachstum von ultra-dünnen Schichten, deren Dicke im Bereich weniger atomarer Lagen liegt, ist nicht zuletzt auch durch die immer weiter fortschreitende Miniaturisierung elektronische Bauelemente von zunehmenden Interesse. So ergeben sich beim Übergang vom Volumenmaterial zu einer dünnen Schicht, mit Abnahme der Schichtdicke völlig neue strukturelle aber auch elektronische Eigenschaften. Des Weiteren erlaubt das

kontrollierte Multischichtwachstum heterogener Systeme die gezielte Optimierung gewünschter Eigenschaften. Derartige Ansätze werden kennzeichnender Weise unter dem Begriff des *material engineering* zusammengefasst.

Entscheidend für die Güte der Oxidschichten ist die Wechselwirkung mit dem Substrat. Im Gegensatz zum Volumenkristall sind dünne Filme zumeist durch Grenz- und Oberflächeneigenschaften dominiert. So können z.B. Verspannungen, Defektbildung oder Diffusion auftreten, welche die lokalen Eigenschaften strukturell und elektronisch deutlich verändern können. Die gezielte Nutzung der Metalloxide setzt allerdings voraus, dass ihre elektronischen Eigenschaften auch theoretisch umfassend verstanden sind. Im Falle der 3d-Übergangsmetalloxide mit ihren nicht komplett gefüllten 3d-Orbitalen gilt die exakte Beschreibung ihrer elektronischen Eigenschaften seit Jahren als eine große Herausforderung. So wurde z.B. bei NiO und CoO selbst deren elektronische Volumenstruktur noch bis etwa Ende der achtziger Jahre kontrovers diskutiert. Zunächst ging man davon aus, dass sie den Mott-Hubbard-Isolatoren zuzuordnen sind. Durch die unbesetzten 3d-Zustände der Übergangsmetallmonoxide kommt es aufgrund des magnetischen Momentes der Metallatome zu einer starken Austauschwechselwirkung zwischen den Elektronen. Diese Korrelation führt dazu, dass sich das d-Band stark aufspaltet und sich ein elektrisch isolierender Charakter ausbildet, obwohl das d-Band nur teilgefüllt ist. Doch zeigte sich aber auch, dass die Hybridisierung zwischen den Sauerstoff-2p-Zuständen mit den Übergangsmetall-3d-Zuständen dazu führen kann, dass sich die Bandlücke verringert. Dies erklärt sich aus den Sauerstoff-2p-Zuständen, welche sich innerhalb der aufgespaltenen Übergangsmetall-3d-Zustände befinden. Zaanen et al. beschreiben Materialien diesen Typs als Ladungstransfer-Isolatoren [7], wobei NiO als dessen Prototyp angesehen wird. So weisen die 3d-Übergangsmetallmonoxide mit gering gefülltem d-Orbital einen Mott-Hubbard- und die mit einem stärker gefülltem d-Orbital einen Ladungstransfer-Charakter auf [8]. Die theoretische Beschreibung derartiger elektronischer Strukturen kann nicht mehr im effektiven Einteilchenmodell erfolgen, da die starke Elektron-Elektron-Coulombabstoßung der Übergangsmetall 3d-Elektronen zu einer Lokalisierung der Elektronen an den Atomen führt.

Durch den Übergang von den Volumenstrukturen zu ultra-dünnen Filmen lässt sich das Verhalten der 3d-Übergangsmetalloxide bei reduzierter Dimensionalität betrachten. Bei ultra-dünnen Filmen mit einer Dicke von nur wenigen Atomlagen, ergeben sich dabei interessante Fragestellungen, wie z.B. das Wachstumsverhalten in Wechselwirkung mit dem Substrat oder die Schichtdickenabhängigkeit der elektronischen Eigenschaften der Oxidschicht. So lässt sich unter anderem die allmähliche Ausbildung der Bandlücke mit zunehmender Lagenzahl der Schicht verfolgen.

In der hier vorliegenden Arbeit werden orts aufgelöst die strukturellen und elektronischen Eigenschaften ultra-dünner NiO- und CoO-Schichten auf Ag(001) mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie (Scanning Tunneling Microscopy - STM) und der Rastertunnelspektroskopie (Scanning Tunneling Spectroscopy - STS) untersucht. Durch komplementäre Anwendung beider Techniken soll die strukturellen Morphologie unter Ausnutzung charakteristischer elektronischer Eigenschaften der Probe bestimmt werden. Dabei war die Zielsetzung, ein umfassendes und erweitertes Verständnis der schichtdickenabhängigen Eigenschaften der Oxide zu erlangen. Da insbesondere das NiO-Dünnschichtwachstum auf Ag(001) und die elektronischen Zustände dreidimensionaler NiO-Schichten noch unzureichend beschrieben sind, stehen das System NiO/Ag(001) im Mittelpunkt der Unter-

suchungen.

Die Arbeit ist wie folgt aufgebaut. Nach der Einleitung werden im zweiten Kapitel die physikalischen Grundlagen und stoffspezifischen Eigenschaften anhand der Volumenkristalle von Ag, NiO und CoO beschrieben. Anschließend werden die an Oberflächen auftretenden Bildpotenzialzustände betrachtet. Das dritte Kapitel beschreibt die physikalischen Grundlagen von STM und STS. Dabei wird insbesondere auf spezielle Modellvorstellungen eingegangen, welche sich bei der Untersuchung von elektrisch isolierenden Materialien als nützlich erwiesen haben. Das vierte Kapitel beschreibt das Experiment hinsichtlich des Aufbaus der Apparatur und der Präparation der Messspitze und der Proben. Im fünften Kapitel wird auf Untersuchungen des Ag-Substrats eingegangen. Hier werden verschiedene Interferenzeffekte von Elektronen in den Volumenzuständen und in den Stark-verschobenen Bildpotenzialzuständen (Stark-Shifted Image-Potential States - SS-IPS) betrachtet. Derartige Effekte treten nahe Stufenkanten und Defekten auf, die zum Teil auch unter der Oberfläche vergraben liegen. Das sechste Kapitel befasst sich mit dem NiO/Ag(001)-System. Es werden das NiO-Schichtwachstum, die schichtdickenaufgelösten elektronischen Eigenschaften der NiO-Schicht und die durch Randeinflüsse hervorgerufene Veränderung der elektronischen Zustände von NiO-Inseln untersucht. Die für die Oberflächenchemie interessanten Defektstrukturen, die katalytisch aktiv sein könnten, werden in speziellen Unterabschnitten näher beleuchtet. Im siebten Kapitel wird das System CoO/Ag(001) mittels STM und STS charakterisiert. Aufbauend auf dem bekannten Wachstumsverhalten, werden Untersuchungen zu Strukturen der vergrabenen Grenzflächen vorgestellt und schichtdickenaufgelöste spektroskopische Untersuchungen der elektronischen Eigenschaften diskutiert. Die Hauptergebnisse dieser Arbeit sind im Kapitel 8 zusammengefasst.

2. Grundlagen

In der Festkörper- und Oberflächenphysik wurden im Laufe der Jahre intensiv einkristalline Proben auf ihre physikalischen Eigenschaften untersucht. Mit Streu- und Beugungsexperimenten, Elektronenmikroskopie, Rastersondenmethoden, makroskopischen Untersuchungen beispielsweise zur Dehnung, Torsion und Härte konnte ein komplexes Bild zur Physik des Festkörpers erstellt werden. In Kombination mit Modellen und Rechnungen, die einerseits mit dem Experiment überprüft werden können, andererseits auch Vorhersagen zum Festkörperverhalten liefern, konnte das Verständnis der Festkörpereigenschaften maßgeblich vorangebracht werden. Theorie und Experiment gehören dementsprechend zwingend zusammen. In diesem Kapitel soll ein Überblick der einkristallinen physikalischen Eigenschaften von Ag, NiO und CoO wiedergegeben werden, der für das Verständnis dieser Arbeit benötigt wird.

2.1 Eigenschaften von Ag

Silber, ein in der Oberflächenphysik sehr häufig verwendetes metallisches Substrat, weist einen relativ niedrigen Haftfaktor für die Adsorption von Restgasteilchen aus dem Vakuum auf. Weiterhin lässt sich die Ag-Oberfläche, im Vergleich zu anderen Oberflächen von Metallen wie z.B. Platin, mit geringem Zeitaufwand durch Ionenbeschuss und Heizen in einen nahezu defektfreien Zustand präparieren. Makroskopisch gesehen, weist Silber einen metallischen Glanz auf. Seine Schmelztemperatur liegt bei 1234,91 K und die Siedetemperatur bei 2435,13 K. Silber kristallisiert in einer kubisch-flächenzentrierten Kristallstruktur, die in Abb. 2.1 gezeigt ist. Da es sich um eine kubische Zelle handelt, sind

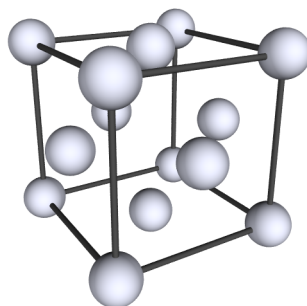


Abbildung 2.1: Die Kristallstruktur von Silber. Es kristallisiert in einer kubisch flächenzentrierten (face centered cubic - fcc) Struktur. Auf jeder Würfelkante befindet sich je ein Silberatom, das zu $1/4$ und auf jeder Würfelfläche je ein Silberatom, das zu $1/2$ in die Einheitszelle eingeht.

alle Seiten des Würfels gleich lang, wobei die Gitterkonstante $4,085 \text{ \AA}$ beträgt. Es zählt

zu den Edelmetallen und steht im Periodensystem der Elemente mit seiner Ordnungszahl 47 in der 11. Gruppe (früher bezeichnet als IIB) direkt eine Periode über Gold [9]. Die Elektronenkonfiguration entspricht $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$. Die (001)-orientierte Oberfläche eines Silbereinkristalls weist keine Rekonstruktion auf [10]. Es konnte nur eine geringe Relaxation der obersten Lagen nachgewiesen werden [11]. Die (001)-artigen Flächen entsprechen den Würfelflächen der Kristallstruktur, d.h. eine in (001)-orientierte Oberfläche weist eine quadratische Anordnung der Atome auf, bei der der nächste Nachbarabstand eines Ag-Atoms $2,89 \text{ \AA}$ beträgt. Ag ist von seinem elektronischen Verhalten her ein Metall, da es nur ein zum Teil besetztes Valenzband besitzt. Abbildung 2.2 zeigt die Oberflächenbandstruktur von Ag(001), die von Altmann et al. mittels winkelaufgelöster inverser Photoemission (Angle Resolved Inverse Photoelectron Emission Spectroscopy - ARIPES) bestimmt wurde [12]. Bei einer Oberflächenbandstruktur werden die Bänder der Volumenzustände, aufgrund der Symmetriebrechung an der Oberfläche, auf die Oberflächenbrillouinzone projiziert. Daher ist der Wellenvektor senkrecht zur Oberfläche (k_{\perp}) keine brauchbare Quantenzahl mehr, da die Translationssymmetrie senkrecht zur Oberfläche verloren geht. Lediglich parallel zur Oberfläche ist die Translationssymmetrie erhalten. Um den $\bar{\Gamma}$ -Punkt, d.h. für Elektronen mit $k_{\parallel} \approx 0$, tritt für Energien von 2,3 bis 6,7 eV eine Bandlücke auf. Für Untersuchungen mittels STM führt die Bandlücke um den $\bar{\Gamma}$ -Punkt zu einer niedrigeren Transmissionswahrscheinlichkeit der tunnelnden Elektronen, die aus der Verringerung der Zustände im Silber resultiert. Die Austrittsarbeit von Ag(001) wird mit 4,4 eV angegeben [13].

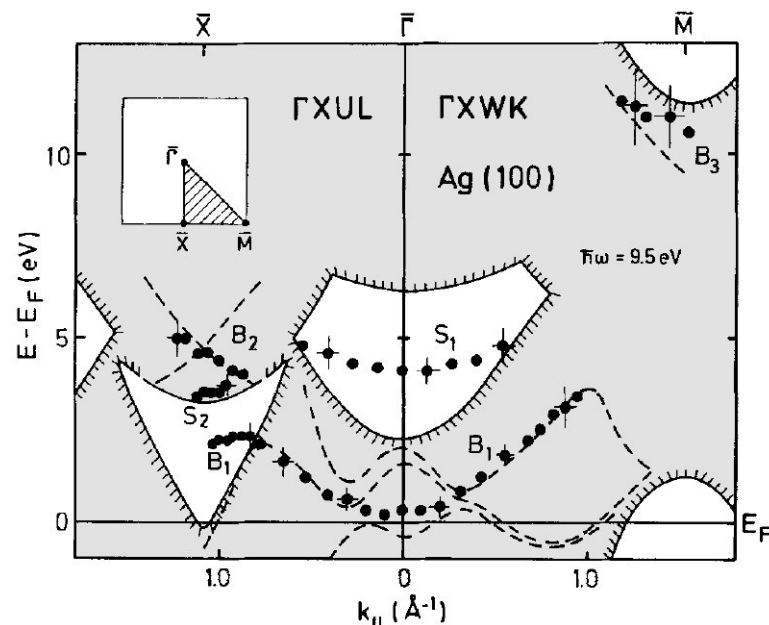


Abbildung 2.2: Die Oberflächenbandstruktur der Ag(001)-Oberfläche mit dem Bildpotenzialzustand S_1 , dem Oberflächenzustand S_2 und den beobachteten Festkörper-Interbandübergängen B_1 bis B_3 (entnommen aus Altmann et al. [12]).

2.2 Eigenschaften von NiO und CoO

NiO und CoO gehören sicherlich zu den am intensivsten untersuchten Übergangsmetalloxiden [14]. Dies liegt daran, dass sie ein stark korreliertes Elektronensystem mit komplexen elektronischen Eigenschaften aufweisen. NiO und CoO werden der Gruppe der 3d-Übergangsmetallmonoxiden zugeordnet. Ihre Metallatome besitzen unvollständig gefüllte 3d-Orbitale ($[\text{Ar}]3d^74s^2$ für Co und $[\text{Ar}]3d^84s^2$ für Ni), während der Sauerstoff mit $[\text{He}]2s^22p^4$ ein unvollständiges 2p-Orbital hat. Für die Monooxide ergibt sich in einem ionischen Bild, dass die Metallatome Elektronen an den Sauerstoff abgeben, so dass der Sauerstoff eine stabile Konfiguration von $[\text{He}]2s^22p^6$ bildet.

NiO kristallisiert in einer Steinsalzstruktur, die in Abbildung 2.3 dargestellt ist, wobei sich die Struktur aus einem kubisch-flächenzentrierten Ni-Gitter und aus einem um die halbe Gitterkonstante dagegen verschobenem kubisch-flächenzentrierten Sauerstoff-Gitter zusammensetzt. Die Übergangsmetallatome sind von vier Sauerstoffatomen in oktaedrischer Koordination umgeben. Die Gitterkonstante beträgt $4,177 \text{ \AA}$ [9]. Das CoO besitzt wie NiO ebenfalls eine Steinsalzstruktur mit einer Gitterkonstante von $4,26 \text{ \AA}$ [9]. Im Gegensatz zum NiO wird bei Kobaltoxiden noch einkristallines Co_3O_4 beobachtet, welches eine Spinelstruktur mit einer Gitterkonstante von $8,06 \text{ \AA}$ aufweist.

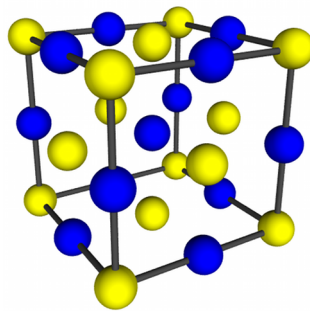


Abbildung 2.3: Kugelmodell der Steinsalzstruktur von NiO bzw. CoO. Die gelben Kugeln stellen die Ni- bzw. Co-Atome und die blauen Kugeln die O-Atome der Kristallstruktur dar. Die Radien entsprechen in der Abbildung nicht den Ionenradius.

Im NiO bzw. CoO betragen die Ionenradien der Metallatome $0,7 \text{ \AA}$ für Ni und $0,65 \text{ \AA}$ für Co [15]. Allerdings lässt sich mit einer ionischen Bindung die elektronische Struktur nur näherungsweise beschreiben. NiO und CoO gehören sie zu den isolierenden Oxiden. Die Bandlücke wird dabei durch mehrere Effekte bestimmt, wie der Kristallfeldaufspaltung, der Austauschwechselwirkung und der Verbreiterung der Zustände durch Orbitalüberlapp. Zunächst soll die Aufspaltung der 3d-Orbitale diskutiert werden. Aufgrund der starken Austauschwechselwirkung der Elektronen innerhalb eines Metallions spalten die 3d-Orbitale energetisch in spin-up und spin-down Zustände auf. Des Weiteren beschreibt die Ligandenfeld-Theorie die Aufhebung der fünffach Entartung der 3d-Orbitale. Diese setzen sich aus d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$ zusammen, welche in d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} (irreduzible Darstellung t_{2g}) und d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ (irreduzible Darstellung: e_g) aufspalten. Die Keulen der Orbitale mit t_{2g} -Symmetrie zeigen in Richtung benachbarter Metallatome und die mit e_g -Symmetrie in Richtung der Sauerstoffe entlang der Würfelkanten. Zusätzlich führen auch noch die Kopplungen innerhalb und zwischen den magnetischen Untergittern zu einer

Verschiebung und Verbreiterung der energetischen Zustände (Modell von Terakura et al. [16]).

Abbildung 2.4 zeigt eine schematische Entwicklung der Bandstruktur um das Fermi-niveau für einen Ladungstransfer-Isolator. Die Energiedifferenz der beiden Bänder, die durch die 3d-Zustände des Metalls gebildet werden, bezeichnet man als Hubbard-Lücke (Hubbard U). Dieser Wert beschreibt die Energie, die benötigt wird, damit ein Elektron von einem Metallion zum nächsten zu tunneln kann. Im Falle von NiO und CoO ist diese Energie aufgrund der großen Coulombabstoßung der stark lokalisierten 3d-Elektronen sehr groß. In den reinen Übergangsmetallen Ni und Co wird die Coulombabstoßung durch die ausgedehnten 4s-Orbitale abgeschirmt, so dass U sehr klein wird und das Valenzband und das Leitungsband sich überlagern, wie in Abb. 2.5 (a) dargestellt. Als Oxid hingegen führt die Bindung der Sauerstoff-2p und der Metall-4s-Orbitale zu einer Hybridisierung und einem sp-artigen Molekülorbital. Eine Abschirmung der Coulombwechselwirkung ist damit nicht mehr möglich und es bildet sich eine Bandlücke aus.

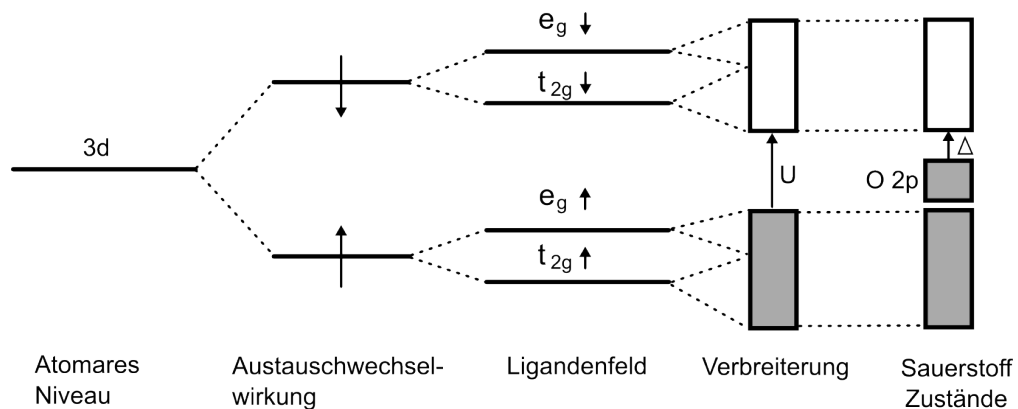


Abbildung 2.4: Schematische und vereinfachte Entwicklung der Bandstruktur für NiO: Aufspaltung der atomaren 3d-Niveaus des Ni durch Austauschwechselwirkung in spin up und down, Ligandenfeldaufspaltung, Bandverbreiterung durch atomaren Überlapp und Zustandsdichte der O-2p

Es zeigt sich allerdings, dass man die elektronische Struktur sowohl von NiO als auch von CoO nicht als einen Mott-Hubbard-Isolator (Abb. 2.5 (b)) beschreiben kann, bei dem die Bandaufspaltung allein durch eine d-d Coulombwechselwirkung bestimmt wird [17, 18, 19]. Im Falle von NiO und CoO befinden sich Sauerstoff-2p-Zustände innerhalb der Aufspaltung der Hubbard-Bandlücke, wie in Abb. 2.5 (c) dargestellt ist. Wegen der ferromagnetischen Eigenschaften von Ni und Co hängt die Zustandsdichte der Oxide auch von der magnetischen Konfiguration der Spins ab. Dies ist eine Folge der Kopplung zwischen den Isospin-Ebenen, die durch spin up und spin down gebildet werden, wie z.B. Terakura et al. für MnO und NiO gezeigt haben [16]. Messungen mittels Neutronenstreuung [20, 21] und der Faraday-Technik [22] zeigen, dass NiO und CoO eine antiferromagnetische Struktur 2 (AF2) besitzen, d.h. dass die Ebenen gleichen Spins die [111]-Ebenen sind. Jüngere Berechnungen der spinaufgelösten Bandstruktur für NiO wurden von Köderitzsch mit Dichtefunktional-Theorie (DFT) in lokaler Spindichtenäherung (LSDA) und Selbstwechselwirkungskorrektur (SIC) vorgenommen [23, 24]. Die Rechnungen ergaben, dass das einfache Modell für NiO als Ladungstransfer-Isolator (siehe Abb. 2.4) nicht korrekt ist. Es zeigt sich, dass die O-2p-Zustände zwar das Valenzband dominieren, aber

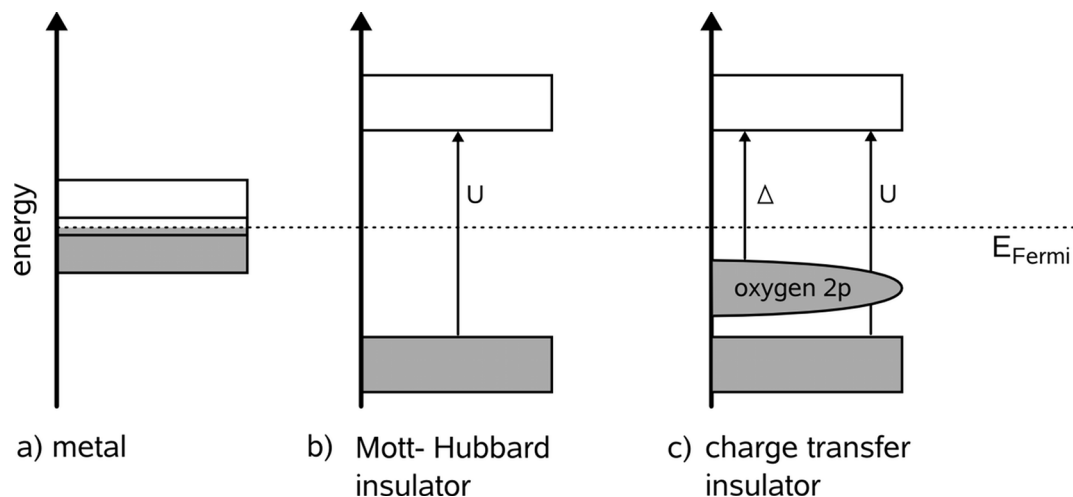


Abbildung 2.5: Bandschema für (a) Metalle, (b) Mott-Hubbard Isolatoren mit Bandaufspaltung U und (c) Ladungstransfer-Isolatoren mit Bandaufspaltung Δ .

auch leicht mit 3d-Zuständen des Nickels hybridisieren. Zaanen et al. charakterisieren die elektronische Struktur als Mischung zwischen einem Mott-Hubbard Isolator und einem Ladungstransfer-Isolator, wobei der aktuelle Bindungszustand die schwach gebundenen Zustandsdichten bestimmt und der Ladungstransport mittels schweren Elektronen geschieht [7]. Auf dieses Modell verweisen auch Schuler et al. aufgrund ihrer mittels ortsspezifischer weicher Röntgenemission-, Röntgenabsorption- und Photoelektronenbeugungsexperimente (PES) gemessenen Daten [25]. Sie zeigen, dass sowohl das Valenz- als auch das Leitungsband nahe der Fermi-Energie aus einer Hybridisierung von hauptsächlich Ni-3d mit O-2p-Zuständen gebildet wird. Van Elp et al. interpretieren ihre Messungen an CoO mittels Röntgen-Photoelektronenemission- (XPS), Bremsstrahlungsisochromaten- (BIS) und Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) analog zu NiO als ein Zeichen für eine Hybridisierung des ersten ionisierten Zustands von Co-3d und O-2p-Zuständen [26]. Für die Bandlücke von NiO werden in der Literatur Werte von 4 eV bis 4,3 eV [2, 25, 27, 18, 28] und für CoO Werte zwischen 3 eV [28] und 4,3 eV [26] angegeben.

Nach dem Modell von Zaanen et al. ergeben sich beim Einsatz von nichtionisierenden und ionisierenden Messmethoden große Differenzen in den Spektren [7]. Hüfner et al. haben intensiv die elektronische Struktur von NiO mit Ultravioletter Photoelektronenemissionsspektroskopie (UPS) für besetzte Zustände und mit BIS für unbesetzte Zustände untersucht [29, 30, 31, 2]. Bei ionisierender UPS zeigen sich z.B. Zustände, die sich aus dem angeregten Zustand des Nickels ergeben. Da der Sauerstoff mittels eines Ladungstransfers zum Nickel dessen positive Ladung abschirmt, wird das Photoelektron beschleunigt und die Anregung eines $3d^8$ Elektrons zeigt ein zusätzliches Maximum $3d^8\bar{L}$ (\bar{L} entspricht der Abgabe eines Elektrons vom Liganden) im Spektrum bei niedrigeren Bindungsenergien. Diesen Effekt erwartet man auch bei der Spektroskopie mittels STM.

Bei Oberflächen sind aufgrund der gebrochenen Symmetrie Unterschiede zu den reinen Festkörpereigenschaften zu erwarten, was beim Einsatz oberflächensensitiver Techniken wie STM zu beachten ist. Allerdings sind bei den isolierenden Oxiden Messungen meist nur möglich, wenn die elektrische Leitfähigkeit hoch genug ist. Man muss in diesem Zu-

sammenhang aber auch die Beobachtungen von Bobrov et al. nennen, die gezeigt haben, dass STM-Messungen auch bei isolierenden Proben wie einem Diamant (100)-Einkristall möglich sind, wobei eine C(100)-(2x1)-Struktur aufgelöst wurde [32]. Für einkristallines CoO und Lithium dotiertes NiO geben Castell et al. für Raumtemperatur einen spezifischen Widerstand von $\approx 10^8 \Omega \text{ cm}$ (CoO) und $100 \Omega \text{ cm}$ (Li:NiO) bzw. für 473 K einen Widerstand von $\approx 10^5 \Omega \text{ cm}$ (CoO) und $10 \Omega \text{ cm}$ (Li:NiO) an [33, 34]. Durch STM Messungen bei erhöhten Temperaturen haben sie auf einkristallinen CoO und NiO festgestellt, dass die atomare Korrugation von NiO doppelt so groß ist wie die von CoO. Anhand von ab initio LSDA+U Rechnungen führen sie dies auf die unterschiedliche Symmetrie der untersten unbesetzten Zustände zurück, die ihren Ergebnissen nach bei NiO aus $3d_{z^2}$ -artigen Zuständen und bei CoO aus $3d_{xy}$ -artigen Zuständen bestehen.

Weitere Untersuchungen zu Oberflächeneigenschaften stammen von Freitag et al., die mit Elektronen-Energie-Verlustspektroskopie (EELS) gemessen wurden [35]. Sie haben aufgrund der Wechselwirkung von Adsorbaten mit den Verlusten der reflektierten Elektronen deutliche Hinweise auf Oberflächenzustände auf der Ni(100) Oberfläche gefunden. Auch Gorschlüter et al. zeigen mit EELS für NiO(100) und CoO(100), dass das NiO einen Oberflächenzustand besitzt, der von einem d-artigen Zustand gebildet wird [36]. Einen Defektzustand an der Oberfläche von NiO wurde von Mackay et al. durch Ionenbeschuss mit 500 eV erzeugt [37]. Sie beschreiben, dass auch auf CoO ein solcher Defektzustand generiert werden kann, wobei aber eine Beschleunigungsspannung von 5000 eV benötigt wird. Untersuchungen dieser Oberfläche ergaben, dass molekularer Sauerstoff bei niedrigen Partialdrücken durch eine dissoziative Adsorption an CoO-Defekten adsorbiert. Für hohe Partialdrücke adsorbiert der Sauerstoff auch molekular.

2.3 Bildpotenzialzustände

Echenique und Pendry beschrieben 1978 erstmals die Existenz von Rydberg-artigen Zuständen an Oberflächen [38], die später von Straub und Himpsel bzw. Dose et al. experimentell auf Au(100)- und Cu(100)-Oberflächen gefunden wurden [39, 40]. Unter einem Bildpotenzialzustand (Image Potential State - IPS) versteht man einen gebundenen Zustand eines Elektrons vor einer Oberfläche. Ein solcher Zustand kann sich ausbilden, wenn das freie Elektronengas der Probe das elektrische Feld des Elektrons, das sich vor der Probenoberfläche befindet, abschirmt. Theoretisch lässt sich dies durch eine positive Ladung in der Probe beschreiben, die sich spiegelbildlich, mit der Probenoberfläche als Spiegelebene, zum Elektron befindet. Voraussetzung für einen zeitlich stabilen IPS ist, dass die Probe eine Bandlücke aufweist. Diese muss bei Energien nahe dem Vakuumniveau liegen, da das Elektron ansonsten in einen unbesetzten Zustand der Probe ankoppeln kann. Die Bindung der Bildpotenzialzustände, dargestellt in Abb. 2.6(a), ist der Bindung eines Elektrons im Wasserstoff sehr ähnlich, so dass sich analog folgende Gleichung für die Bindungsenergien angeben lässt [41]

$$E_n = E_{vac} - 13,6 \text{ eV} \frac{Z^2 \cdot m_{eff}}{(n + a)^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (2.1)$$

Der Energieeigenwert E_n eines Zustandes wird durch seine Quantenzahl n bestimmt. Er nähert sich mit steigendem n der Vakuumenergie E_{vac} asymptotisch an. Weiterhin hängt

E_n von der effektiven Masse m_{eff} , von $Z = \frac{1}{4} \cdot \frac{\epsilon-1}{\epsilon+1}$ (dielektrische Konstante ϵ) und vom Quantendefekt a ab [42]. Unter dem Quantendefekt kann man die Kopplung der wasserstoffartigen Lösungen der Schrödingergleichung im Vakuum an die gedämpften Bloch-Wellenfunktionen des Metalls verstehen. Aufgrund der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen auch in der Probe, die freilich geringer ist als die vor der Probe, besitzen IPS eine geringe Lebensdauer, die zwischen einigen Femtosekunden und wenigen Picosekunden liegt. Sie skaliert mit den Quantenzahlen n , da ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeit innerhalb der Probe mit steigenden n abnimmt und somit die Wahrscheinlichkeit inelastischer Intra-Band-Streuprozesse sinkt. Die Zwei-Photonen-Photoemission (2PPE) erlaubt

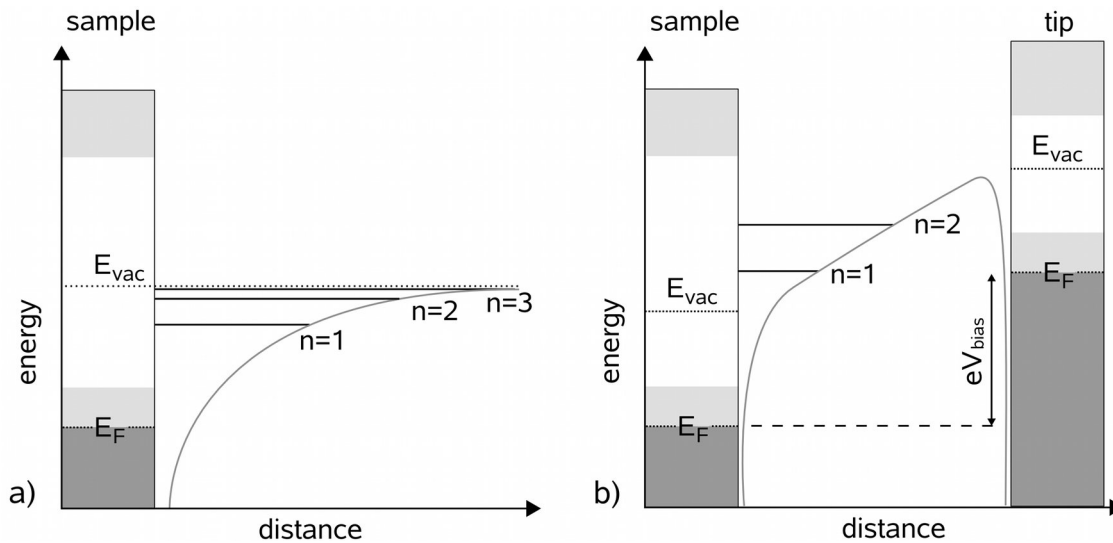


Abbildung 2.6: Ungestörte und Stark-verschobene Bildpotenzialzustände vor der Oberfläche in eindimensionaler Darstellung. In a) sind die ungestörten Zustände $n = 1$ bis 3 dargestellt, die sich vor einer Bandlücke ausgebildet haben. b) zeigt einen Tunnelkontakt und die Veränderungen der IPS, die sich zwischen der Probe und einer Tunnelspitze bei angelegter Spannung U_{bias} ergeben, mit der Vakuumergie (E_{vac}) und der Fermienergie (E_F). Die besetzten Zustände sind dunkelgrau, die unbesetzten Zustände hellgrau und die verbotenen Zustände weiß dargestellt.

die Bindungsenergie, die Lebenszeit und die Dispersionsrelation dieser Zustände zu messen, wobei eine wesentlich höhere Auflösung als bei der inversen Photoemission (Inverse Photoelectron Emission Spectroscopy - IPES) erreicht wird. Elektronen in den Bildpotenzialzuständen sind nur senkrecht zur Oberfläche an das Substrat gebunden. Parallel zur Oberfläche können sie sich hingegen nahezu frei bewegen. Dies konnte z.B. von Ferrini et al. [43] an der Ag(001) Oberfläche mittels 2PPE bestätigt werden, indem für die effektiven Massen des ersten und den zweiten IPS Werte gleich der freien Elektronenmasse m_e nachgewiesen wurden. Des Weiteren wurden die IPS auf verschiedenen Oberflächen, wie Cu-Oberflächen unterschiedlicher Orientierungen [44, 45, 46, 47], Si(100) $c(4 \times 2)$ [48] und Ag(001) [43, 49] untersucht, um nur einige zu nennen. Einflüsse von Edelgasschichten auf die Lebenszeit der IPS zeigen an, dass die Lebenszeit aufgrund der geringeren Wechselwirkung mit dem Metall ansteigt. Es konnte aber auch am Beispiel von Xe/Ag(111) gezeigt werden, dass es in Abhängigkeit von der Dicke der Adsorbatschicht zu einer Oszillation der Lebenszeit kommt [50].

Bildpotenzialzustände sind auch mittels STM zugänglich, wobei im Gegensatz zur IPES und zur 2PPE sich zusätzlich ein elektrisches Feld vor der Oberfläche befindet, wie in

Abb. 2.6 (b) dargestellt, so dass dem Bildpotenzial ein ansteigender Potenzialverlauf überlagert ist. Dies führt zu einer energetischen Verschiebung der IPS, die man als Stark-Verschiebung bezeichnet. Schon 1966 konnte Gundlach diese Zustände als Oszillationen in der Elektronentransmission berechnen [51]. Aus diesem Grund werden Bildpotenzialzustände, die durch elektrische Felder verschoben sind, in der Literatur als Gundlach-Oszillationen, Feldemissionsresonanzen oder als Stark-verschobene Bildpotenzialzustände (Stark-Shifted Image-Potential States: SS-IPS) bezeichnet, wobei der letzte Ausdruck in dieser Arbeit verwendet wird. Erste STM-Messungen der SS-IPS wurden von Becker et al. auf Au(110) [52] und von Binnig et al. auf Ni(100), auf O/Ni(100) ungeordnet bzw. geordnet als $c(2 \times 2)$ und auf $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ Au/Si(111) vorgenommen [53]. Crampin beschreibt anhand des Vergleichs von Lebensdauern gemessener und berechneter SS-IPS und IPS, dass die Existenz eines elektrischen Feldes für Elektronen in SS-IPS zu einer erhöhten inelastischen Streuung nahe der Probe führt, die die Lebenszeit der Elektronen in den SS-IPS reduziert [54]. Wahl et al. untersuchten mittels STM laterale Streueffekte. Sie leiteten aus der Analyse der Interferenzmuster selbstinterferierender Elektronen die Lebensdauer und die Dispersionsrelation eines SS-IPS auf Cu(001) ab [55, 56]. Neuere Betrachtungen von Pascual et al. zeigen hingegen, dass der Einfluss des elektrischen Feldes der Spitze bisher nicht hinreichend beachtet wurde und einen wesentlichen Einfluss auf die Messung besitzt [57]. Selbstinterferenzeffekte von Elektronen in SS-IPS werden auch in dieser Arbeit in Abschnitt 5.1 diskutiert.

3. Rastertunnelmikroskopie

3.1 Der Tunneleffekt

Durch die Entwicklung des ersten Rastertunnelmikroskops durch Binnig und Rohrer im Jahre 1982 wurden die Untersuchungsmöglichkeiten in der Oberflächenphysik deutlich erweitert [58]. Nun war es möglich die Oberflächen im Realraum auch auf atomaren Skalen zu untersuchen. Der Tunneleffekt, der in einem klassisch physikalischen Modell nicht beschreibbar ist, soll im Weiteren erläutert werden.

Der Tunneleffekt beschreibt die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Teilchen im Vakuum eine Potenzialbarriere durchdringen (tunneln) kann. Bei der Rastertunnelmikroskopie (STM) nutzt man diesen Effekt zur Abbildung der Oberfläche aus, indem man diese zeilenweise mit einer Messspitze abtastet, die sich rund 1 nm vor der Probenoberfläche befindet. Dabei wird eine Potenzialdifferenz zwischen der Messspitze und der Probe angelegt und der resultierende Strom der tunnelnden Elektronen als Regelsignal (Konstantstrombedingung) für den einstellbaren Messspitze/Probe-Abstand genutzt. Trägt man die Änderung des Messspitze/Probe-Abstandes gegen die laterale Position der Messspitze auf, so erhält man eine topographische Abbildung der Oberfläche. Der genauere Zusammenhang zwischen der Potenzialdifferenz, dem Strom und des Spitze/Probe-Abstandes soll im Weiteren hergeleitet werden.

Einen Tunnelprozess für ein freies Elektron zeigt Abb. 3.1, wobei das Elektron von links (Gebiet I) auf die Barriere (Gebiet II) trifft. Die mathematische Beschreibung erfolgt über

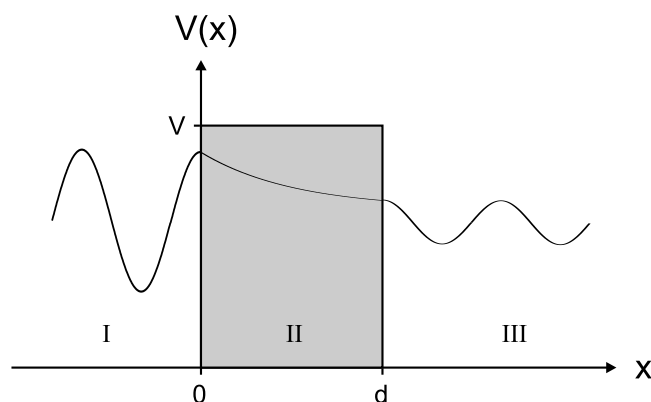


Abbildung 3.1: Eindimensionales Tunnelmodell eines freien Elektrons durch eine Potenzialbarriere. Das Elektron trifft, vom Gebiet I kommend auf eine Potenzialbarriere und tunnelt mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit in das Gebiet III. Dargestellt ist die Wellenfunktion des Elektrons.

die eindimensionale zeitunabhängige Schrödingergleichung. Sie lautet

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + V(x)\Psi(x) = E\Psi(x) \quad . \quad (3.1)$$

In der partiellen Differentialgleichung beschreiben die Größen $\Psi(x)$ und $V(x)$ die Wellenfunktion bzw. das Potenzial am Orte x , m die Masse des Elektrons und E die Energie. Es folgt für den Transmissionskoeffizienten, d.h. das Verhältnis von transmittierten zum einfallenden Teilchenstrom, eine Lösung von

$$T(E) = \frac{1}{1 + \frac{(\alpha^2 + k^2)^2}{4\alpha^2 k^2} \sinh^2(\alpha d)} \quad (3.2)$$

und für den Reflexionskoeffizienten eine Lösung von

$$R(E) = \frac{\sinh^2(\alpha d)}{\frac{4\alpha^2 k^2}{(\alpha^2 + k^2)^2} + \sinh^2(\alpha d)} \quad , \quad (3.3)$$

wobei dieser durch das Verhältnis von reflektierten zum einfallenden Teilchenstrom definiert wird. Dabei entspricht d der Dicke der Barriere und die Koeffizienten k und α ergeben sich aus

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \\ \alpha = \sqrt{\frac{2m(V-E)}{\hbar^2}} \quad k, \alpha = \text{reell} \quad .$$

Für den Spezialfall von $\alpha d \gg 1$, dass würde einer sehr breiten bzw. einer sehr hohen Barriere entsprechen, kann man durch Taylorreihenentwicklung von $\sinh^2(\alpha d)$ den Ausdruck für den Transmissionskoeffizienten folgend vereinfachen

$$T(E) \approx e^{-2d\alpha} = e^{-\frac{2d\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{V-E}} \quad . \quad (3.4)$$

Verallgemeinert man nun noch den Potentialverlauf im Interval $[a, b]$ kann $T(E)$ durch einen Ausdruck von

$$T(E) \approx e^{-\frac{2}{\hbar} \int_a^b \sqrt{2m(V(x)-E)} dx} \quad (3.5)$$

beschrieben werden. Anhand dieser Lösung ergibt sich folgende wichtige Erkenntnis. Die Tunnelwahrscheinlichkeit und damit der Tunnelstrom hängen exponentiell von der Dicke der Barriere ab, woraus sich für ein Rastertunnelmikroskop eine große Empfindlichkeit auf den Abstand ergibt. Dies ermöglicht erst die atomare Auflösung mittels STM, da der Messprozess nur vom vordersten Atom der Spitze bestimmt wird.

Tersoff und Hamann entwickelten ein Tunneltheorie, die auf das STM-Experimente angepasst sind, wie sie an Beispielen auf einer Au(110)-Oberfläche zeigen [59, 60]. Sie definieren dazu den Tunnelkontakt als eine Spitze mit kugelförmigen Apex und Radius R , die sich im Abstand D vor einer Probe befindet. Dieses Modell wird in Abbildung 3.2 dargestellt. Für den Tunnelstrom kann durch einen störungstheoretischen Ansatz erster Ordnung folgender Ausdruck angegeben werden

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \cdot \sum_{\mu\nu} f(E_\mu)[1 - f(E_\nu + eU)] \cdot \delta(E_\mu - E_\nu) \cdot |M_{\mu\nu}|^2 \quad , \quad (3.6)$$

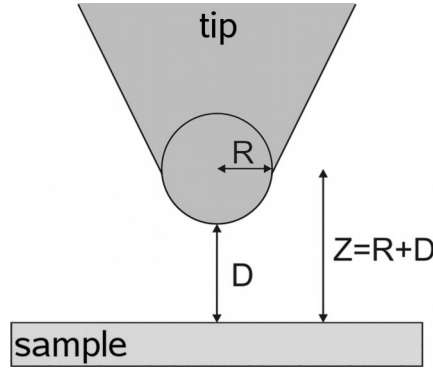


Abbildung 3.2: Tersoff-Hamann-Modell des Tunnelkontaktes. Durch die Einführung einer kugelförmigen Spitze mit Radius R wird in erster Näherung die Geometrie des Tunnelkontaktes eines STM's berücksichtigt.

wobei $f(E)$ der Fermiverteilung bei der Energie E , U der angelegten Tunnelspannung und $M_{\mu\nu}$ dem Übergangsmatrixelement für die Zustände ψ_μ der Spitze und ψ_ν der Probe entspricht. Das Betragsquadrat von $M_{\mu\nu}$ beschreibt die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs eines Elektrons von ψ_μ nach ψ_ν dar. Man erkennt auch an der Deltafunktion $\delta(E_\mu - E_\nu)$, dass nur elastische Übergänge erlaubt sind. Wird über alle Kombinationen von Zuständen μ und ν summiert, ergibt sich der fließende Strom. Der Ausdruck für den Strom lässt sich weiter zu

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} e^2 U \cdot \sum_{\mu\nu} \delta(E_\mu - E_F) \cdot \delta(E_\nu - E_F) \cdot |M_{\mu\nu}|^2 \quad . \quad (3.7)$$

vereinfachen, indem man eine Temperatur von $T=0$ K annimmt, bei der die Fermiverteilung einer Stufenfunktion entspricht. Einen Ausdruck für das Übergangsmatrixelement gibt Bardeen durch folgende Oberflächenintegral an [61]

$$M_{\mu\nu} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int d\vec{S} (\psi_\nu^* \nabla \psi_\mu - \psi_\mu \nabla \psi_\nu^*) \quad . \quad (3.8)$$

Das Tersoff Hamann Modell nimmt für die Tunnelspitze s-artige kugelsymmetrische Wellenfunktionen an, die eine Drehimpulsquantenzahl von $l = 0$ haben. Mit dieser Vereinfachung zeigten Tersoff und Hamann, dass sich der Strom wie folgt ergibt

$$I_{Tun} \sim U \cdot \rho_S(E_F) \cdot \underbrace{\sum_{\nu} |\Psi_\nu(r_0)|^2}_{\rho_P(E_F, r_0)} \cdot \delta(E_\nu - E_F) \cdot e^{2\kappa R} \quad . \quad (3.9)$$

Dabei entspricht $\rho_S(E_F)$ der Zustandsdichte der Spitze bei der Fermienergie, r_0 dem Mittelpunkt der kugelförmigen Spitze und κ dem Ausdruck $\kappa = \frac{\sqrt{2m\Phi}}{\hbar}$. $\rho_P(E_F, r_0)$ ist ein Ausdruck, der die Zustandsdichte der Probe am Ort der Spitzenmitte r_0 beschreibt. Φ ist die Austrittsarbeit. Im Modell von Tersoff Hamann ist sie für Spitze und Probe gleich groß. Somit folgt

$$I_{Tun} \sim U \cdot \rho_P(E_F) \cdot \rho_S(E_F, r_0) \cdot e^{2\kappa R} \quad (3.10)$$

für den Strom. Setzt man nun eine exponentiell Abfallende Zustandsdichte für die Spitze mit $|\Psi_\nu(r_0)|^2 \sim e^{-2\kappa Z} = e^{-2\kappa(R+D)}$ voraus, so bekommt man schließlich die Gleichung

$$I_{Tun} \sim U \cdot \rho_P(E_F) \cdot e^{-2\kappa D} \quad , \quad (3.11)$$

die den Tunnelstrom für niedrige Temperaturen und kleine Tunnelspannungen beschreibt, mit D als Abstand zwischen Spitze und der Probenoberfläche, wie in Abb. 3.2 dargestellt. Gleichung 3.11 enthält eine wichtige Aussage. Die Abbildung einer Oberfläche mit einem STM entspricht der Fläche konstanter Zustandsdichte der Probe, wenn man die Tunnelspannung und der Strom konstant hält.

Ausgehend von Gleichung 3.6 kann wiederum unter der Annahme von $T = 0$ K und s -artigen Wellenfunktionen der Spitze für kleine angelegte Tunnelspannungen folgender Ausdruck als Maß für den Strom angegeben werden [62, 63]

$$I_{Tun} \sim \int_0^{eU} \rho_P(E) \rho_S(E - eU) T(E, eU, D) dE \quad , \quad (3.12)$$

der die Integration über alle Tunnelkanäle mit ihrer entsprechenden Tunnelwahrscheinlichkeit $T(E, eU, Z)$ beschreibt. Deutlicher wird dies in Abb. 3.3 (a). Sie zeigt das eindimensionale Modell eines Tunnelkontaktes mit konstanter Zustandsdichte um E_F für die Spitze ρ_S und schematischer Zustandsdichte für die Probe ρ_P . Durch Anlegen einer Tunnelspannung wird das Fermi-niveau der Probe gegen das der Spitze um die Energie eV_{bias} verschoben. Somit tragen alle Zustände der Spitze die zwischen E_F und $E_F - eV_{bias}$ zum Tunnelstrom bei. Leitet man Gleichung 3.12 nach der Tunnelspannung U ab, so erhält man folgenden genäherten Ausdruck

$$\frac{dI}{dU} \sim \rho_P(eU) T(E = eU, eU, D) \quad . \quad (3.13)$$

Die Terme $\frac{d\rho_S}{dV}$ und $\frac{dT}{dV}$ wurden vernachlässigt, da man von einer konstanten Zustandsdichte der Spitze und einer schwach veränderlichen Transmissionswahrscheinlichkeit ausgeht. Diese Näherung ist für kleine Tunnelspannungen brauchbar. Anhand von Gleichung 3.13 erkennt man, dass die differentielle Leitfähigkeit $\frac{dI}{dU}$ aus dem Produkt von Zustandsdichte der Probe mit der Transmissionswahrscheinlichkeit T bestimmt wird. Mit der Rastertunnelspektroskopie (Scanning Tunneling Spectroscopy - STS) kann man diese Größe messen und erhält daraus wichtige Erkenntnisse, wie die energetische Abhängigkeit der Zustandsdichte der Oberfläche.

3.2 Untersuchung elektronischer Eigenschaften

Die lokale $dZ(U)$ -Einzelpunktspektroskopie ist der in dieser Arbeit angewandte Spektroskopiemodus. Bei diesem Modus wird die Abstandsänderung dZ in Abhängigkeit von der Tunnelspannung U gemessen. Dabei wird auf einen konstanten Tunnelstrom geregelt. Mit Anwendung der $dZ(U)$ -Spektroskopie ist es bei Temperaturen von 100 K möglich, bis zu Tunnelspannungen von 20 V zu spektroskopieren, ohne dass es zu einer Veränderung an der Messspitze bzw. auf der Probe kommt [64]. Unter Verwendung eines LockIn-Verstärkers kann parallel zur Messung des $Z(U)$ -Spektrums ein $dI/dU(U)$ -Spektrum gemessen werden. Ein LockIn-Verstärker wird verwendet, wenn die Amplitude eines Wechsellspannungssignals wohl definierter Frequenz und Phase bzgl. eines Referenzsignals gemessen werden soll. Dazu wird ein zusätzliches sinusförmiges Wechsellspannungssignal der konstanten Tunnelspannung überlagert, welches die Regelung des Spitze/Probe-Abstandes nicht beeinflusst. Durch die Messung des dI/dU -Signals und nicht dessen numerischen Berechnung anhand des $I(U)$ -Spektrums mit $Z=\text{konst.}$, erlangt man ein sehr

gutes Signal-Rausch-Verhältnis. Hingegen würde bei einer numerischen Ableitung des $I(U)$ -Spektrums schon geringfügiges Rauschen im Messsignal zu einem starken Rauschsignal in der Ableitung führen, welches bei der direkten Messung mittels LockIn-Verstärker nicht auftritt.

Nach Gleichung 3.13 kann man, unter der Voraussetzung das $T(E = eU, eU, D)$ konstant ist, die Zustandsdichte in Abhängigkeit von der Tunnelspannung und unabhängig vom Spitze-Probe-Abstand messen. Im Abschnitt 5.1 ist in Abb. 5.2 das auf der reinen Ag(001)-Oberfläche gemessene $dZ(U)$ - und das $dI/dU(U)$ -Spektrum dargestellt, die jeweils einem einzelnen ungemittelten Spektrum entsprechen.

Des Weiteren wird auch eine laterale spektroskopische Untersuchung angewandt. Diese Form der Untersuchung gibt die laterale Verteilung der differentiellen Leitfähigkeit bei einer festen Tunnelspannung wieder. Dazu wird das dI/dU -Signal simultan zum Topographie-Bild im Modus konstanten Tunnelstroms gemessen. Durch Auftragen des dI/dU -Signals gegen das Messraster wird eine Darstellung der lateralen Verteilung der differentiellen Leitfähigkeit bei der gewählten Tunnelspannung erlangt. Aufgrund der Unabhängigkeit des dI/dU -Signals vom Spitze-Probe-Abstand Z nach Gleichung 3.13 erhält man eine rein von der elektronischen Struktur abhängige, lateral aufgelöste Abbildung (dI/dU -Bild), wie z.B. Li et al. experimentell auf Ag(111) zeigten [65]. Weiterhin ist die differentielle Leitfähigkeit energieabhängig. Somit kann man durch die Wahl der Tunnelspannung gezielt die Energieabhängigkeit der differentiellen Leitfähigkeit im dI/dU -Bild untersuchen.

Im Folgenden sollen die unterschiedlichen STM-Messbedingungen auf metallischem bzw. oxidischen Materialien beschrieben werden. Der Tunnelkontakt für den Fall rein metallischer Eigenschaften wurde im vorherigen Abschnitt diskutiert und soll um eine dünne oxidische Schicht, die sich auf der Probe befindet, erweitert werden. Abbildung 3.3 zeigt in (a) den rein metallischen Kontakt mit einem Spitze-Probe-Abstand (Z) und einer Tunnelspannung (V_{bias}), wobei die besetzten Zustände dunkel-, die unbesetzten Zustände hellgrau und die verbotenen Zustände weiß dargestellt sind. In (b) ist die metallische

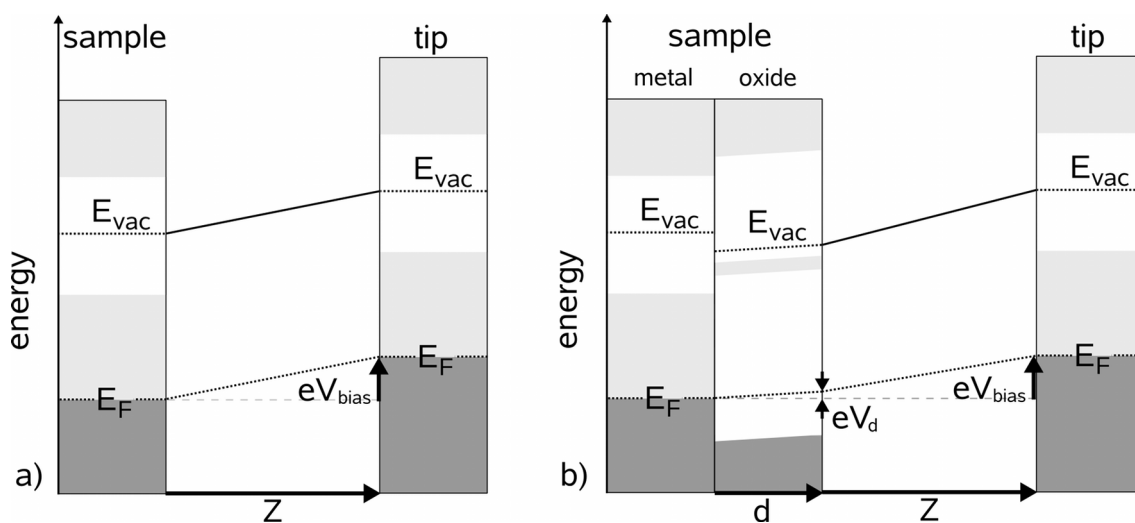


Abbildung 3.3: Eindimensionaler Tunnelkontakt einer metallischen Spitze mit einem Metall (a) und einem mit dünnen Oxidschicht der Dicke d bedecktem Metall. Der Spannungsabfall innerhalb des Oxides wird mit V_d bezeichnet.

Oberfläche mit einer dünnen oxidischen Schicht der Dicke d bedeckt. Zwischen der Tunnelspitze und der Probe ist eine Tunnelspannung (V_{bias}) angelegt, wobei sie so gewählt ist, dass das Fermi-niveau der Probe energetisch in der Höhe der Bandlücke des Oxides liegt. Im Gegensatz zu (a) ergibt sich für die oxidische Schicht in (b), dass nicht der komplette Spannungsabfall im Vakuum vorliegt. Aufgrund der Polarisation des Oxides kommt es zu einem zusätzlichem Spannungsabfall (V_d) innerhalb des Oxids, der von der Dicke (d) und der materialspezifischen dielektrischen Konstante ϵ_r bestimmt wird. Demnach folgt dies dem Verhalten eines Kondensators mit einem Dielektrikum, dessen Eigenschaften durch das Oxid bestimmt werden. Daraus ergeben sich interessante Konsequenzen für den STM-Abbildungsmechanismus dünner isolierender Filme. Abb. 3.4 zeigt wieder zwei eindimensionale Tunnelkontakte, wobei in (a) das Oxid die Schichtdicke d und in (b) die doppelte Schichtdicke $2 \cdot d$ aufweist. Auch hier soll der Fall für Tunnelprozesse innerhalb der Bandlücke und einem großen ϵ_r diskutiert werden. Sowohl in (a) als

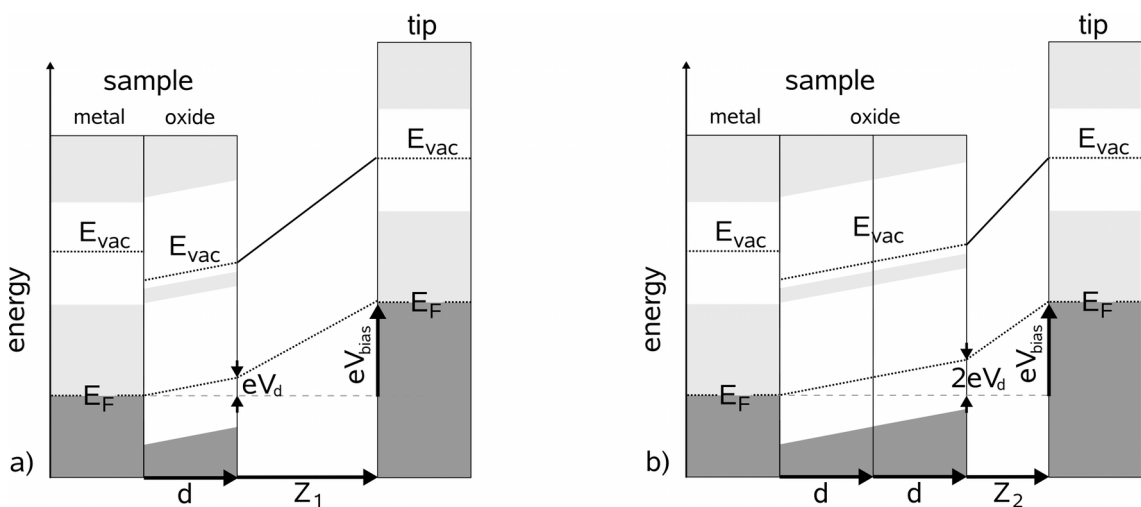


Abbildung 3.4: Modelle eines eindimensionalen Tunnelkontaktes einer metallischen Probe, die in (a) mit einer Oxidschicht der Dicke d und in (b) der Dicke $2 \cdot d$ bedeckt ist.

auch (b) wurde die gleiche Tunnelspannung zwischen Spitze und Probe angelegt. In (a) zeigt sich wiederum aufgrund der Polarisation des Oxides ein Spannungsabfall V_d und ein Spitze-Probe-Abstand Z_1 . Der Vergleich mit (b) zeigt, dass dort der Spannungsabfall innerhalb der oxidischen Schicht doppelt so groß ist. Als Folge ergibt sich im Vergleich zu (a) eine längerer Tunnelpfad, der zu einer Verringerung des Tunnelstroms führt. Mit der Verringerung des Spitze-Probe-Abstands auf Z_2 wird die Transmission von Elektronen wieder erhöht, bis der Tunnelstrom wieder ausgeglet ist. Deutlich ist die Beziehung $Z_2 < Z_1$ zu erkennen. D.h. bei der gleichen Tunnelspannung muss die Tunnelspitze für ein dickeres Oxid näher an die Probe rücken als bei einem dünneren Oxid. Dies soll in Abb. 3.5 für eine Tunnelspannung innerhalb (a), (b) und außerhalb (c), (d) der Bandlücke des Oxides verdeutlicht werden. In (a) und (c) sind jeweils die oxidischen Inseln (vergl. Abb. 3.4) vom Substrat umschlossen, wobei die Grenze zum Vakuum glatt ist. Für einen Tunnelprozess innerhalb der Bandlücke (a) ergibt sich ein gemessenes Höhenprofil (gepunktete Linie), das nicht der realen Topographie entspricht. Ein reales Höhenprofil misst man nur, wenn Elektronen von der Spitze in unbesetzte oder besetzte Zustände des Oxides tunneln können, wobei sich dann $Z_2 = Z_1$ einstellt. Deutlich wird auch, dass in (a) ein dickeres Oxid tiefer erscheint als ein dünneres Oxid. Im Falle von (b) und (d) ist

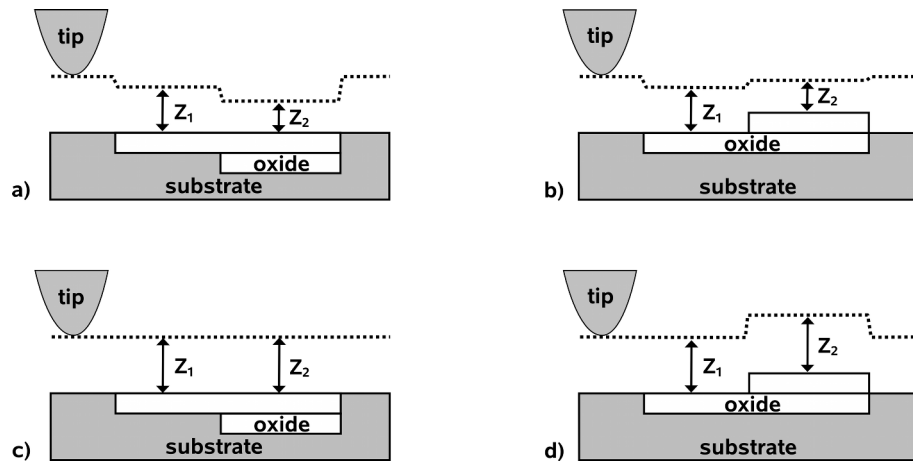


Abbildung 3.5: Ausbildung spannungsabhängiger Höhenprofile im STM entlang metallischer und unterschiedlich dicker isolierender Bereiche. Die gepunktete Linie entspricht dem Verlauf des Spitze/Probe-Abstandes für eine gewählte Tunnelspannung innerhalb (a), (b) und außerhalb (c), (d) der Bandlücke des Oxids (vergl. Abb. 3.4).

das Oxid zur Vakuumseite hin erhöht. Daraus ergibt sich in (b), bei einem Tunnelprozess innerhalb der Bandlücke, dass beide Bereiche des Oxids nahezu gleich hoch gemessen werden. Hingegen ergibt eine Messung bei hinreichend hohen Tunnelspannungen wieder die reale Topographie, wobei auch hier $Z_2 = Z_1$ entspricht. Das in Abb. 3.5 beschriebene Verhalten, bezeichnet man als spannungsabhängigen Höhenkontrast, der von Sebastian et al. z.B. auf NiO/Ag(001) beobachtet wurde [66].

4. Experiment

4.1 Die Messapparatur

Die Messungen wurden in einer modifizierten Ultra-Hoch-Vakuum (UHV)-Apparatur (*Leybold-Heraeus* PU 450) durchgeführt. Verändert wurden insbesondere einige Flansch-anordnungen des Rezipienten, wobei der gegenwärtige Aufbau (Abb. 4.1) der in der Dissertation von Dirk Badt beschriebenen Konfiguration entspricht [67]. Nach Abpumpen der Kammer und Ausheizen zur Desorption von Adsorbaten an den Rezipientenwänden wurde ein Druck $<2 \cdot 10^{-8}$ Pa erreicht. Zum Pumpen wurde eine Turbomolekularpumpe (*Pfeiffer* TMP-330), eine Ionengetterpumpe (*Leybold-Heraeus* IZ 500) und eine Titan-Sublimationspumpe verwendet. Zur Analyse des Restgases bzw. der Reinheit der Gase für die Probenpräparation konnte ein Quadrupolmassenspektrometer (*Balzers* QMR 140) genutzt werden.

Zur Präparation der Probe, wurde diese mit Hilfe des Manipulators (3) in den Präparationshalter (7) transferiert. Dort konnte die Probe mittels Ionenbeschuss (Ionenkanone von *SPECS*) (5) gereinigt werden. Zur Oxidpräparation wurde ein Tigelverdampfer ge-

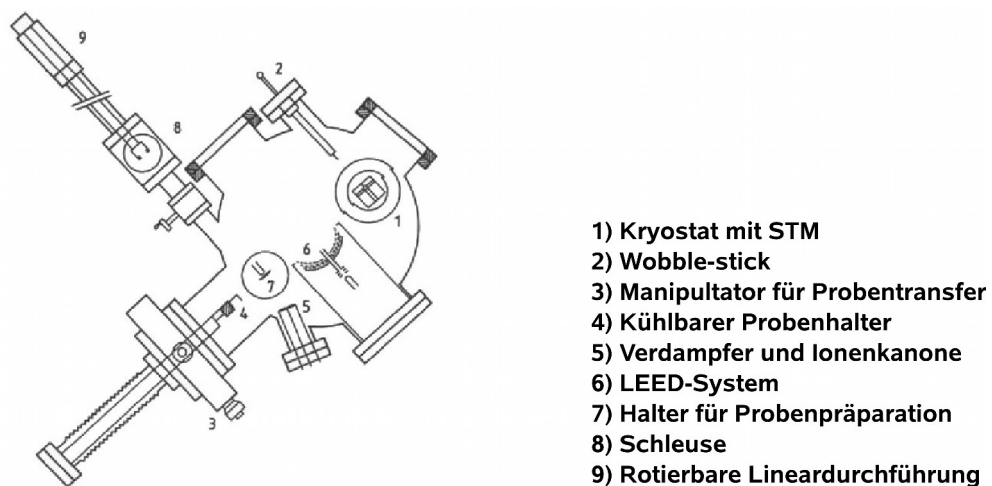


Abbildung 4.1: Aufbau der UHV-Kammer im horizontalen Querschnitt aus [67].

nutzt. Des Weiteren ist ein Low-Energy-Electron-Defraction (LEED)-System (*VARIAN*) mit Vorderansicht (6) zur Kontrolle der integralen Strukturbildung eingebaut. Für den Austausch von Proben bzw. den Transfer neuer Messspitzen besitzt die Kammer ein separat gepumptes Schleusensystem (8) und (9).

Das STM ist in einem Durchfluß-Kryostaten (*CRYOVAC* Konti-Kryostat) (1) untergebracht. Dieser wird durch flüssigen Stickstoff auf eine Temperatur von 100 K gekühlt.

Dabei wird mittels eines Temperaturregelsystems (*CRYOVAC TIC 303-M*) auf die gewünschten Temperaturen geregelt. Innerhalb des Kryostaten, der das Mikroskop komplett umschließt, ist im eingekühlten Zustand der Druck in Probennähe deutlich geringer als der Kammerdruck. Durch die zusätzliche Pumpwirkung des gekühlten Kryostaten verzögert sich die Restgas induzierte Kontamination der Probe.

Ein STM muss vor äußeren mechanischen Schwingungen abgeschirmt werden. Dazu ist das STM an vier Federn innerhalb des Kryostaten (1) montiert. Zusätzlich wird die komplette Apparatur durch vier pneumatische Schwingungsisolatoren (*NEWPORT XL-A*) gegen niederfrequente mechanische Schwingungen geschützt. Das genutzte Mikroskop ist ein Selbstbau-STM, das aus einem Trägersystem (genannt Laus) und einem piezoelektrischen Röhrenchenscanner besteht. Bei der Laus handelt es sich um eine auf drei Beinen (bestehend aus piezoelektrischen Schichtsystemen) stehende Halterung für den Röhrenchenscanner, die mittels Trägheitsprinzip den kompletten Röhrenchenscanner grob vor die Probe bewegt. Durch Anlegen von elektrischen Spannungen an den Röhrenchenscanner kann dieser in alle drei Raumrichtungen kontrolliert bewegt werden. Dabei kam eine STM-Kontrolleinheit der Firma *OMICRON* zum Einsatz, die sowohl die Grobannäherung als auch den Röhrenchenscanner ansteuerte. Die in der Arbeit gezeigten Daten wurden mittels Verwendung der *SCALA* Software der Firma *OMICRON* gemessen. Detailliertere Informationen zum Aufbau und der Funktion des Mikroskopes können der Dissertation von Roman Shantyr entnommen werden [68]. Der sich aus der Messung ergebende Tunnelstrom wird mit einem Strom-Spannungs-Wandler (*FEMTO DLPCA 200*) mit $1 \cdot 10^9 \text{ nA/V}$ verstärkt. Des Weiteren wurden für die STS-Messungen die Lock-In Verstärker *EG&G 5206* bzw. *SIGNAL RECOVERY 5210* verwendet, wobei auch eine kapazitive Kompensation zum Einsatz kam (Details siehe [64]). Letzteres erlaubte es kapazitiv-bedingte Wechselstromanteile zu filtern, die messprinzipsbedingt auftreten. Die verwendete Frequenz des aufmodulierten bzw. des Referenzsignals betrug zwischen 8 und 12 kHz und dessen Amplitude (U_{rms}) lag bei 46 mV.

Die Messdaten wurden mittels der *SCALA* Software der Firma *OMICRON*, dem quelloffenen Programm *JSTML* von Michael Huth und dem quelloffenen Programm *GWYDDION* ausgewertet.

4.2 Messspitzenpräparation

Für die STM-Messungen wurden meist die üblichen Wolframspitzen verwendet. Dazu wurde ein Draht (0,3 bis 0,4 mm) aus einkristallinem Wolfram ([110]-Orientierung entlang des Drahtes) mit einer Trennscheibe abgeschnitten. Anschließend wurde der Draht in einem elektro-chemischen Ätzprozess in einer NaOH-Lauge geätzt. Danach ist dieser in Isopropanol in einem Ultraschallbad gereinigt worden. Die makroskopische Form der Messspitze wurde mittels eines Lichtmikroskopes geprüft. Da es wegen konstruktiver Gründe nicht möglich war, die Tunnelspitze im UHV zu heizen, wurde die Messspitze direkt im STM in situ gereinigt. Dies geschah durch längere Messungen der reinen Silber-Oberfläche, die bei Raumtemperatur und Tunnelspannungen zwischen 6 bis 10 V durchgeführt wurden. Bei diesen Tunnelbedingungen gelingt es, durch häufiges Schalten der Polarität der Tunnelspannung Verunreinigungen von der Messspitze auf die Probe zu

bringen. Da nur der den Proben am nächsten liegende Teil der Tunnelspitze für Messungen relevant ist, erreicht man damit einen stabilen Tunnelkontakt.

Nach der Reinigung bei Raumtemperatur (RT) folgte die Kontrolle der Messspitze bei Temperaturen um 100 K über eine Charakterisierung von Spitzeneigenschaften anhand von Mikroskopie und Einzelpunktspektroskopie. Mittels Mikroskopie lässt sich an Stufenkanten und einzelnen Defekten die Existenz von Mehrfachspitzen nachweisen. Diese verursachen Messfehler, die der Überlagerung mehrerer Einzelmessungen entsprechen. Durch Spektroskopie, die nur auf elektronische Eigenschaften empfindlich ist, wurde die Übereinstimmung des Spektrums der differentiellen Leitfähigkeit von Ag(001) mit den Referenzspektren sauberer Ag(001)-Oberflächen verglichen, die in früheren Messungen ermittelt wurden [64]. Im Falle von Mehrfachspitzen oder einer nicht-metallischen Tunnelspitze wurde die Messspitze direkt in einen geringfügigen Probenkontakt gebracht. Das führt zu einer Bedeckung der Tunnelspitze mit einer Silberschicht. Aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass die elektronische Struktur der Spitze der des Silbers entspricht und somit ihre elektronische Struktur durch s-artige Wellenfunktionen, wie im Tersoff-Haman-Modell (vergl. Abschnitt 2.1), beschrieben werden kann.

4.3 Probenpräparation

Vor der Deposition der Oxidschichten wurde die Ag(001)-Substratoberfläche stets sorgfältig mittels zyklischer Anwendung von Argon-Ionenbeschuss (Probe bei RT) und einem anschließendem Heizschritt auf 630 K gereinigt. Die kinetische Energie der Argon-Ionen lag bei 1000 V. Eine hinter dem Probenträger angebrachte W-Heizwendel diente als Probenheizung. Die Ionenbeschuss- und Heizzyklen wurden solange wiederholt, bis die STM-Messungen keine Verunreinigungen mehr auf der Ag(001)-Oberfläche zeigten.

Zur Präparation der NiO- bzw. CoO-Schichten wurde das in der Arbeitsgruppe etablierte Verfahren der reaktiven Deposition genutzt. Hierbei wird die Metallkomponente in einer Sauerstoff-Atmosphäre verdampft, wobei es auf der Substratoberfläche zur Bildung des Metalloxides kommt. Zur Verdampfung des metallischen Ni- oder Co-Materials wurde eine Knudsenzelle genutzt. In der Knudsenzelle befindet sich das Reinstmetall in einem keramischen Tiegel. Der Tiegel wird schrittweise durch eine Heizwendel auf die Betriebstemperatur gebracht, wobei die Tiegelttemperatur durch ein Thermolement kontrolliert wurde. Dies ist notwendig, um eine homogene Temperaturverteilung im Ofen zu gewährleisten und die Temperatur und somit den Fluß während der Aufdampfphase konstant zu halten. Damit sich die Wand des Verdampfers nicht durch den Tiegel erwärmt und dadurch der Druck in der Kammer ansteigt, ist der Ofen mit einer Wasserkühlung ausgestattet, welche die Knudsenzelle umgibt. Um die Aufdampfzeit zu kontrollieren, wird die Austrittsöffnung des Ofens mit einer beweglichen Blende abgedeckt. Die Aufdampfrate des Ofens betrug bei dem gewählten Heizstrom des Tiegels rund $0,3 \text{ ML} \cdot \text{min}^{-1}$. Zur Bestimmung der genauen Aufdampfmenge wurde die abgeschiedene Oxidmenge mittels STM bestimmt. Der Sauerstoffpartialdruck betrug bei den NiO-Präparationen $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$ und bei den CoO-Präparationen $5 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$. Die genauen Präparationsbedingungen (Proben-temperatur während des Aufdampfens; Heizschritte) werden in den jeweiligen Abschnitten detailliert beschrieben, da sie die Struktur- und Bildung maßgeblich beeinflussen. Nach der Präparation erfolgt der Proben-transfer in den auf 100 K gekühlten Kryostaten.

5. Lokale Untersuchungen der Ag(001)-Oberfläche

Für die lokale Untersuchung der strukturellen und elektronischen Eigenschaften auf metallischen Oberflächen eignet sich insbesondere das STM. Von Interesse sind die Untersuchungen nicht zuletzt deswegen, da z.B. die lokalen Eigenschaften von Defektstrukturen auch bei niedrigen Defektdichten untersucht werden können. In diesem Kapitel werden zwei physikalische Effekte der reinen Ag(001)-Oberfläche diskutiert, die mittels STM und STS neue Einblicke in die elektronischen Eigenschaften von metallischen Oberflächen gewähren. So wird im ersten Abschnitt der bisherige Wissenstand zur Wechselwirkung zwischen STM und der Messung von Stark-verschobenen Bildpotenzialzuständen (SS-IPS) aufgegriffen und mit den gefundenen Ergebnissen verglichen und erweitert. Der zweite Abschnitt befasst sich mit der Untersuchung von vergrabenen Defekten in der Nähe der Ag(001)-Oberfläche. Dort wird zunächst der Ursprung der Defekte beleuchtet, bevor die Defekte unterschieden und ihre elektronische Struktur bzw. das komplexe Verhalten der Streuung von Elektronen diskutiert werden.

5.1 Spektroskopie an Stark-verschobenen Bildpotenzialzuständen

Für die Untersuchungen wurde ein in (001)-Richtung orientierter Ag-Einkristall verwendet. Mittels STM ist die reine Ag(001)-Oberfläche in Abb. 5.1 (a) bei einer Tunnelspannung von 1 V in einen Bereich von $250 \times 250 \text{ nm}^2$ abgebildet worden. Deutlich sind die monoatomaren Stufenkanten zu erkennen, die sich zumeist parallel entlang der [110]-Richtungen orientieren. Die Terrassen weisen eine Breite im Bereich von 20 bis 90 nm auf, das einer Fehlorientierung von $0,16^\circ$ entspricht. Entlang der Bilddiagonale wurde nahezu senkrecht über die Stufenkante ein Linienprofil (Abb. 5.1 (b)) gemessen. Aus der Mittelung der Stufenhöhen ergibt sich aus der Messung eine monoatomare Ag-Stufenhöhe von $2,03 \text{ \AA}$, die mit dem Wert einer halben Gitterkonstante von $2,04 \text{ \AA}$ gut übereinstimmt.

Auf der reinen Ag(001)-Oberfläche wurden lokale Einzelpunktspektren im Modus konstanten Stroms ermittelt, wobei simultan die Änderung des Spitze-Probe-Abstandes (dZ) und das Lock-In-Signal (dI/dU) in Abhängigkeit von der Tunnelspannung gemessen wurden (vergl. Abschnitt 3.2). Abbildung 5.2 zeigt die Daten eines einzelnen Messpunktes. Im oberen Teil ist die $dZ(U)$ -Kurve und ihre numerisch berechnete Ableitung ($dZ/dU(U)$) bis zu einer Spannung von rund 10 V aufgetragen. Der untere Teil zeigt das entsprechende gemessene $dI/dU(U)$ -Spektrum. Bei positiven Tunnelspannungen werden Elektronen aus der Spitze in die Probe getunnelt. Sowohl aus dem $dZ(U)$ als auch aus dem $dI/dU(U)$ -

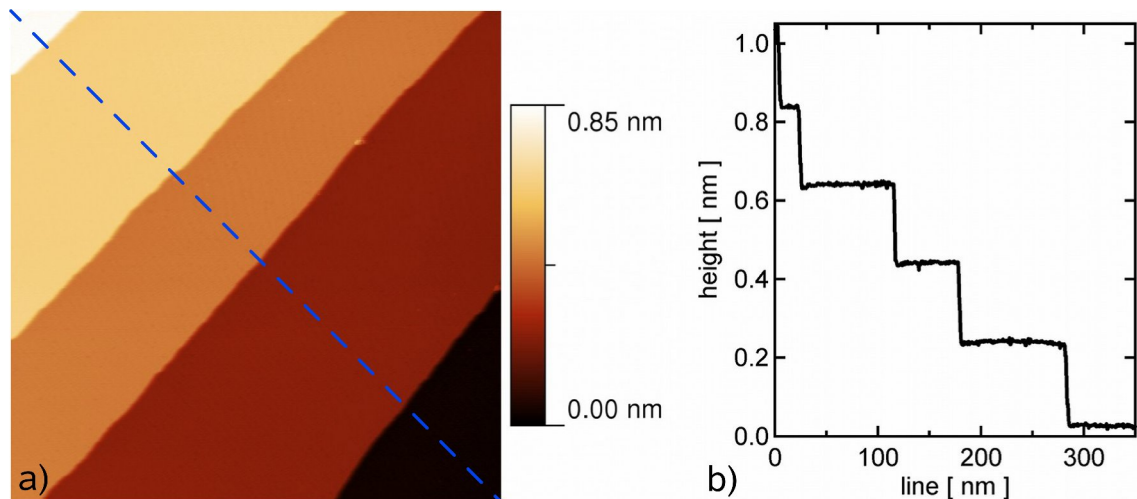


Abbildung 5.1: Topographie-Bild (a) und Höhenprofil (b) entlang der Bilddiagonale von (a) (blau markiert) nach der in Abschnitt 4.3 beschriebenen Reinigung der Ag(001)-Oberfläche. Die Topographie ist entsprechend der Legende farbcodiert dargestellt ($U = 1$ V; 250×250 nm²).

Spektren lassen sich elektronische Eigenschaften der Oberfläche ableiten, wobei die Methode der Messung der differentiellen Leitfähigkeit hinsichtlich Signal-Rausch-Verhältnis und Auflösung der numerischen Berechnung der dZ/dU -Kurve deutlich überlegen ist [64]. Im Spannungsbereich bis 3 V erkennt man im dI/dU -Spektrum in Abb. 5.2, dass bei ca.

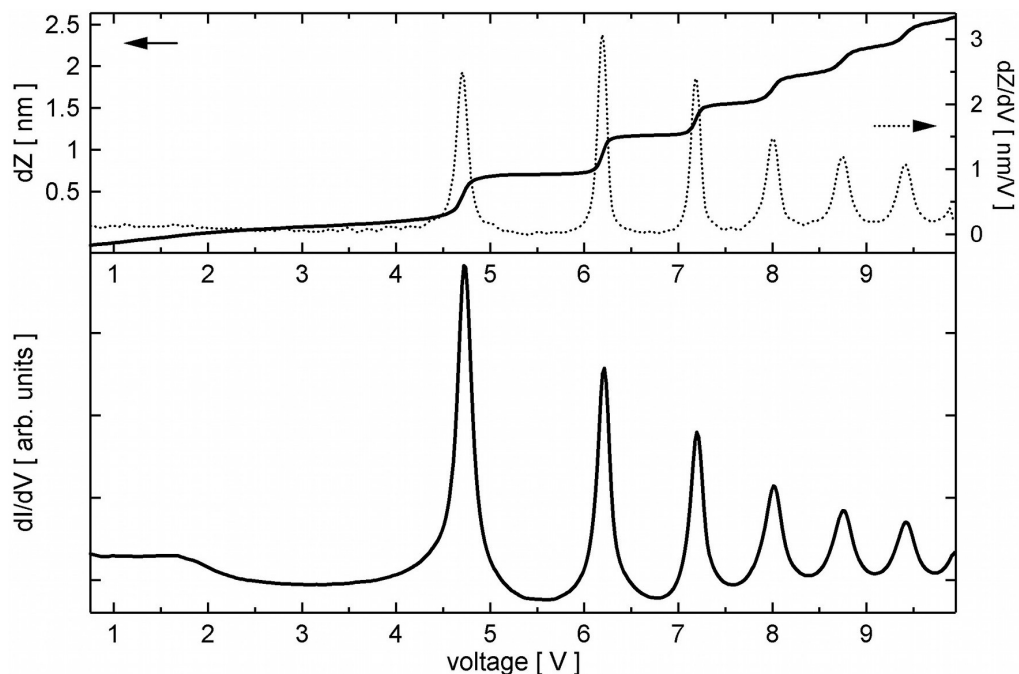


Abbildung 5.2: Einzelpunktspektroskopie auf der reinen Ag(001)-Oberfläche. Im Modus konstanten Stroms wurde das $dZ(U)$ Spektrum gemessen und im oberen Teil der Abbildung (durchgezogene Linie) neben der numerischen Ableitung nach U (gepunktete Linie) dargestellt. Im unteren Teil ist die gemessene differentielle Leitfähigkeit $dI/dU(U)$ gezeigt ($I = 1$ nA, $f = 8,75$ kHz, $U_{\text{rms}} = 46$ mV).

1,6 V eine Abnahme des dI/dU -Signales auftritt, die als Verringerung der lokalen Zustandsdichte interpretiert werden kann. Diese resultiert aus der Bandkante am $\bar{\Gamma}$ -Punkt der Oberflächenbandstruktur von Ag(001) (vergl. Abb. 2.2). Für Spannungen oberhalb von rund 4 V tritt die Feldemission von Elektronen auf. Bei 4,72 V befindet sich ein Maximum, das dem ersten SS-IPS ($n=1$) zuzuordnen ist, wobei n dem Quantisierungsparameter aus Abschnitt 2.3 entspricht. Die energetische Lage der SS-IPS hängt in erster Näherung vom Radius der Messspitze ab, da dieser das elektrische Feld vor der Probe bestimmt (vergl. Abb. 2.6 (b)). So zeigen Messspitzen mit einem kleinen Radius im gleichen Spannungsintervall des dI/dU -Spektrums deutlich mehr Maxima als Messspitzen mit einem großen Radius [64]. Insgesamt treten in Abb. 5.2 bis 10 V, für die in der Messung vorliegende Spitze, noch Zustände bis $n=6$ auf. Hier sei bemerkt, dass zwar die energetische Lage der Maxima der SS-IPS nicht charakteristisch für die Probe ist, wohl aber die Einhüllende ihrer Intensitäten. Das in Abb. 5.2 wiedergegebene Spektrum wird durch STS-Messungen in der Literatur bestätigt [69, 70, 71].

Für die reine Ag(001)-Oberfläche ist bei einer Tunnelspannung von 4,77 V, dies liegt energetisch nahe eines SS-IPS (siehe Abb. 5.2), die Topographie (a) und das simultan gemessene Bild der differentiellen Leitfähigkeit (b) gemessen und in Abb. 5.3 dargestellt worden. In der Topographie (a) sind zwei parallele benachbarte Stufenkanten sichtbar, die senkrecht in der Bildmitte verlaufen. Am dI/dU -Bild (b) erkennt man auf der oberen

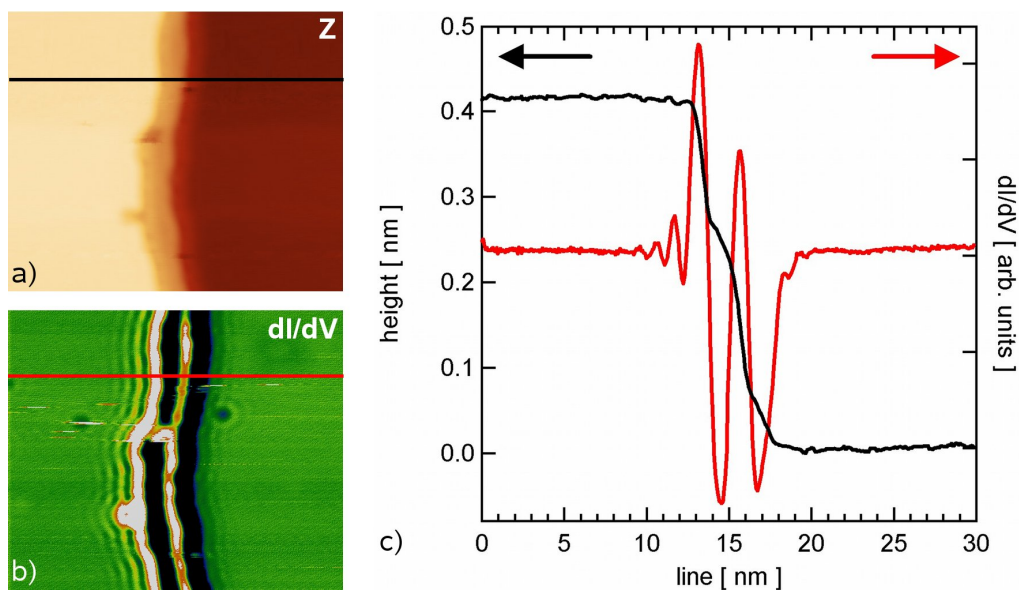


Abbildung 5.3: Topographie (a) und dI/dU -Bild (b) zwei dicht bei einander liegender Stufen auf Ag(001). Die Tunnelspannung ist so gewählt, dass in den ersten SS-IPS getunnelt wird ($U = 4,77$ V; 30×25 nm²). (c) zeigt die Profile des Z (schwarz) und des dI/dU -Bildes (rot) aus (a) und (b).

Terrasse nahe der Kante wellenförmige Modulation, die mit zunehmendem Abstand von der Stufenkante an Intensität verlieren. Des Weiteren treten auch auf der unteren Terrasse wellenförmige Modulationen auf, die schwächer als auf der oberen Terrasse erscheinen. Hansmann und Wahl et al. führen diese Modulationen auf elastische Streuung der Elektronen eines SS-IPS zurück [72, 56]. Der dort auf Cu(001) gemessene Effekt resultiert aus der Reflexion von Elektronen in SS-IPS an Potentialsprüngen, woraufhin Selbstin-

terferenz dieser Elektronen stattfindet. Diese Interferenzerscheinung führt zu Schwankungen in der lokalen Zustandsdichte. Da das dI/dU -Bild rein auf elektronische Einflüsse empfindlich ist, zeigt das dI/dU -Bild (b) gegenüber dem Topographie-Bild (a) die Interferenzmuster besonders ausgeprägt, wie auch im Linienprofil in Abb. 5.3 (c) deutlich zu erkennen ist. Dort ist das Profil der Höhe (schwarz) bzw. der differentiellen Leitfähigkeit (rot) entlang der gleichen Messlinie aus (a) und (b) gegeneinander aufgetragen. Die Modulationen im dI/dU -Signal (rot) sind klar zu erkennen, wohingegen sich im Höhensignal (schwarz) nahezu keine Modulationen zeigen. Weiterhin lässt sich feststellen, dass der maximale dI/dU -Wert direkt auf der Stufenkante auftritt und der minimale dI/dU -Wert direkt neben der Stufe auf der unteren Terrasse.

Durch Messung von dI/dU -Bildern bei verschiedenen Tunnelspannungen an Stufenkanten auf Ag(001), wurde die Änderung der Wellenlänge der Interferenzerscheinung untersucht. Dazu wurden an die dI/dU -Linienprofile, wie sie Abb. 5.3 (c) zeigt, Sinus-artige Kurven angepasst, um die Wellenlänge der Modulationen an der Stufenkante zu approximieren. Anschließend wurde die ermittelte Wellenlänge in den Impuls ($k_{||}$) umgerechnet und in Abb. 5.4 gegen die Energie aufgetragen. Die Abbildung zeigt neben den ermittelten $k_{||}$ -

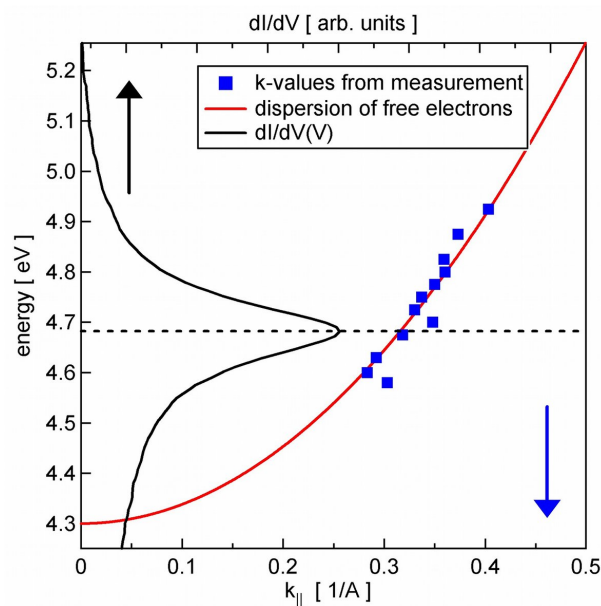


Abbildung 5.4: Aus dI/dU -Bildern ermittelte $k_{||}(E)$ (blau) der Elektronen im SS-IPS ($n=1$) an Stufenkanten auf Ag(001) und angepasste Kurve (rot) für den Fall freier Elektronen. Das zugehörige Maximum des dI/dU -Spektrums des SS-IPS ($n=1$) ist schwarz dargestellt.

Werten (blaue Punkte) noch das zugehörige gemessene dI/dU -Spektrum (schwarze Linie), das gegen ($E = e \cdot U$) aufgetragen ist. Im dI/dU -Spektrum tritt ein Maximum bei 4,68 eV auf, wobei diese Energie durch eine gestrichelte Linie markiert ist. Vergleicht man das Maximum der dI/dU -Kurve mit den ermittelten $k_{||}$ -Werten, so stellt man fest, dass diese auch unterhalb der gestrichelten Linie, d.h bei niedrigeren Energien als das Maximum zu finden sind. Betrachtet man einen SS-IPS parallel zur Probenoberfläche als freies Elektronengas, so würde er eine parabolische Dispersionsrelation besitzen. Für den IPS findet man tatsächlich eine solche Dispersion auf Ag(001) mit einer effektiven Elektronenmasse von $0,99 \pm 0,02$ [43]. Mit der roten Kurve in Abb. 5.4 wurde eine Dispersionsrelation freier

Elektronen an die ermittelten $k_{||}$ -Werte, mit der Grundzustandsenergie als einzigen freien Parameter, angepasst. Deutlich ist zu erkennen, dass die Grundzustandsenergie einer derartigen Dispersion nicht mit dem Maximum der dI/dU -Kurve übereinstimmt. Das Maximum liegt um 0,38 eV höher als das Minimum der roten Kurve. Für die Grundzustandsenergie eines SS-IPS (mit $k_{||}=0$) unter der Messspitze sind keine Interferenzerscheinung zu erwarten. Dieses Verhalten findet sich auch in der Arbeit von Hansmann und Wahl et al. auf Cu(001) wieder [72, 56].

Um diesen Effekt genauer zu untersuchen, wurden dI/dU -Bilder bei verschiedenen Tunnelspannungen gemessen, wobei in diesem Fall die Interferenzerscheinung an mehreren Adsorbaten auf der Oberfläche betrachtet wird, wie in der oberen Hälfte von Abb. 5.5 gezeigt ist. Unterhalb der dI/dU -Bilder ist die entsprechende Tunnelspannung angegeben. Auf der Ag-Oberfläche befinden sich mehrere Punktdefekte, die rotationssymmetrische Interferenzerscheinungen zeigen. Um diese zu untersuchen, wurden über eine diskrete Fouriertransformation (FFT) die dI/dU -Bilder transformiert und jeweils unter den entsprechenden dI/dU -Bild abgebildet. Die Darstellung stellt die Frequenz gegen den Betrag der Amplitude (Höhe im FFT-Bild) auf. Das FFT-Bild wurde in einer drei-dimensionalen (3D) Darstellung angegeben, um Details hervorzuheben. In allen FFT-Bildern tritt bei niedrigen Frequenzen ein hoher Betrag der Amplitude auf, dessen Form in grober Näherung als Kegel beschreibbar ist. Die Spitze des Kegels entspricht dem Nullpunkt der Frequenz. Um den Kegel befinden sich zwei Ringe A und B, die sich rotationssymmetrisch zum Ursprung befinden. Es ist zu erkennen, dass innerhalb der FFT-Bilder die Strukturen mit steigender Tunnelspannungen immer ausgedehnter werden, was als eine Verringerung der auftretenden Wellenlängen im dI/dU -Bild zu interpretieren ist. Ermittelt man die bei 4,96 V gemessenen und markierten Frequenzen (Maxima der Ringe im FFT-Bild), so kann man diese in einer inversen Länge angeben. Damit ergibt sich für Ring A ein Wert von $f_A=1 \text{ nm}^{-1}$ und für Ring B ein Wert von $f_B=1,29 \text{ nm}^{-1}$. Im dI/dU -Bild entspricht dies Wellenlängen von $\lambda_A=10 \text{ \AA}$ und $\lambda_B=7,75 \text{ \AA}$.

Im Weiteren sollen diese bestimmten Wellenlängen den Strukturen im dI/dU -Bild zuge-

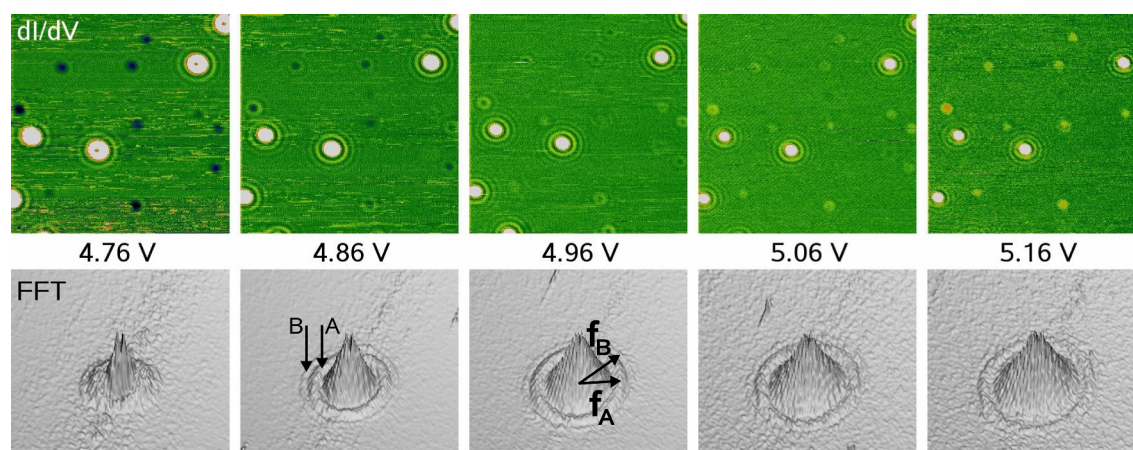


Abbildung 5.5: dI/dU -Bilder und zugehöriges FFT-Spektrum von Defekten auf der Oberfläche. Spannungsabhängige Messung von Streuungen der Bildladungselektronen an Defekten an der Oberfläche. Das Fast-Fourier-Transformations-Spektrum ist zur Verdeutlichung kleiner Strukturen in einer 3d-Darstellung gezeigt, wobei die Höhe proportional zum Betrag der Amplitude der jeweiligen Frequenz ist (dI/dU -Bild: $30 \times 30 \text{ nm}^2$).

ordnet werden. Durch ein Linienprofil im dI/dU -Bild (hier nicht gezeigt) in Abb. 5.5 bei 4,96 V wird zwischen dem ersten Wellental (bzgl. Zentrum des Defekts) und dem ersten Wellenberg ein Abstand von $4,1 \text{ \AA}$ gemessen. Dies entspricht der halben Wellenlänge der Modulation im dI/dU -Bild, woraus ein Wert für λ von $8,2 \text{ \AA}$ folgt. Mit steigender Entfernung von Zentrum ergibt sich aus dem dI/dU -Bild für den äußersten erkennbaren Wellenberg ein Wert von $\lambda=7,4 \text{ \AA}$. Vergleicht man die gefundenen Wellenlängen aus dem FFT-Bild mit dem dI/dU -Bild, so erkennt man, dass weder Ring A noch Ring B (siehe FFT-Bild) unabhängig voneinander für die Strukturen im dI/dU -Bild beschreiben, da ihre Wellenlängen nicht mit den gemessenen Wellenlängen aus dem dI/dU -Bild übereinstimmen. Auffällig ist, dass die im dI/dU -Bild gemessene Wellenlänge von $8,1 \text{ \AA}$ innerhalb des Wellenlängenbereichs λ_B mit $7,75 \text{ \AA}$ bis λ_A mit 10 \AA liegt. Das deutet darauf hin, dass die Kombination von Ring A mit Ring B die wellenförmigen Modulationen im dI/dU -Bild beschreiben. Pascual et al. untersuchten auf Cu(001) ebenfalls spannungsabhängig die Interferenzmuster an Punktdefekten auf der Oberfläche [57]. Sie fanden in den FFT-Bildern einen breiten Ring, dessen Ursprung in der Beschleunigung der Elektronen parallel zu Probe liegt. Somit ist $E(k_{||})$ nicht erhalten. Diese Beschleunigung ergibt sich aus dem inhomogenen elektrischen Feld der Messspitze vor der Probe. So konnten sie zeigen, dass wenn $E(k_{||})$ nicht erhalten ist, daraus eine ringförmige Verteilung im FFT-Bild resultiert, wie sie auch in Abb. 5.5 zu erkennen ist. Vermutlich besteht der von Pascual et al. gefundene breite Ring aus einer Feinstruktur, die hier in Abb. 5.5 in einen Ring A und Ring B aufgelöst werden konnte. Allerdings kann an dieser Stelle nicht geklärt werden, warum sich eine solche wohl definierte Feinstruktur der Frequenzverteilung einstellt.

5.2 Defektinduzierte Streuung der Ag-Volumenzustände

Neben den Adsorbaten an der Oberfläche treten auch vergrabene Defekte nahe der Oberfläche auf, die mit STM-Messungen zugänglich sind. In den dI/dU -Bildern bei 4,76 V in Abb. 5.5 sind neben den Defekten an der Oberfläche, die die Elektronen in SS-IPS streuen, weitere dunkel erscheinende Strukturen zu erkennen, auf die im Folgenden genauer eingegangen wird. Wie in anderen Arbeiten an Halbleiter- [73, 74, 75, 76] und Metalloberflächen [77, 78, 79] präsentiert wurde, ist es mit STM möglich, vergrabene Defekte nahe der Oberfläche zu untersuchen. Wie hier gezeigt werden wird, erlauben dI/dU -Bilder die Einflüsse vergrabener Defekte auf die lokale Zustandsdichte über einem großen Energiebereich zu ermitteln.

Abweichend von der Standardreinigungsprozedur wurde die Silberoberfläche nach dem Argon-Ionenbeschuss in (a) auf 530 K bzw. in (b) auf 640 K geheizt. Von diesen beiden Präparationen sind die Topographie und die dI/dU -Bilder in Abb. 5.6 dargestellt. In der Topographie von (a) sind viele verschiedene Strukturen zu erkennen, von denen manche erhöht und manche niedriger als das Ag-Höheniveau erscheinen. Die maximale Korrugation beträgt bei diesen Strukturen $0,15 \text{ \AA}$, wobei die meisten Strukturen kleinere Korrugation aufweisen. Durch Heizen auf 640 K werden auf der Ag-Oberfläche in der Topographie von (b) Strukturen sichtbar, die eine Korrugation von $0,03 \text{ \AA}$ aufweisen. Durch die Gegenüberstellung der Defektdichte von (a) und (b) wird deutlich, dass in (b) die Defektdichte auf ca. $\frac{1}{3}$ abgenommen hat. Dies zeigt, dass die Dichte der Defekte mit der Temperatur korreliert. Somit kann angenommen werden, dass es sich bei diesen Struk-

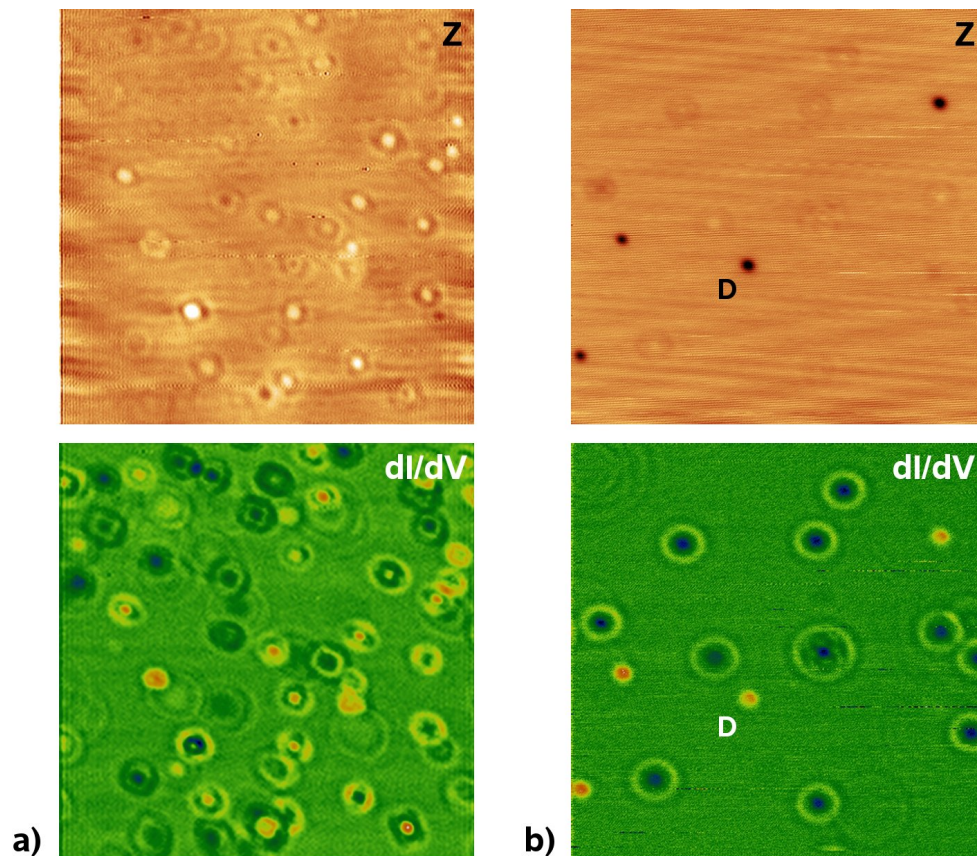


Abbildung 5.6: Topographie und dI/dU -Bild der Ag(001)-Oberfläche nach der Reinigung. Nach dem Ionenbeschuss mit Argon wurde die Probe (a) auf 530 K bzw. (b) auf 640 K geheizt. Die Daten wurden zum Teil mit einem Fourierfilter bearbeitet, um Störungen zu unterdrücken ((a) $U = 1,25$ V (b) $U = 2$ V; jeweils 30×30 nm²).

turen um in das Ag-Substrat eingelagertes Argon handelt. Da die von Ina Sebastian beschriebene strukturelle Veränderung in Form von Versetzungen der Ag-Oberfläche aufgrund von Argon-Einlagerung nicht beobachtet wurde [80], kann man annehmen, dass die Ausdehnungen der vergrabenen Defekte gering sind, oder dass diese tief unter der Oberfläche liegen. Unter Verwendung der lokalen Abbildung der differentiellen Leitfähigkeit nutzt man eine deutlich empfindlicheren Messmethode als die Topographie, um vergrabene Strukturen zu untersuchen. Im dI/dU -Bild ist verglichen zum Topographie-Bild in (a) eine deutlich höhere Dichte an Strukturen zu erkennen, die in der zugehörigen topographischen Messung nicht aufgelöst werden konnten. Es treten viele Strukturen auf, die eine große Variation an Formen besitzen. In (b), wo die Defektdichte so gering ist, dass kaum Überlagerungen von Defekten stattfinden, werden deren Formen deutlich. So zeigen weniger schwach erscheinende Strukturen größere Abmessungen mit rund 10 nm Durchmesser im Vergleich zu intensiv erscheinenden Strukturen mit geringeren Ausdehnungen von rund 4 nm. Neben diesen findet man in (b) aber auch die Strukturen D, die in der Topographie eine Korugation von $0,38 \text{ \AA}$ besitzen und dunkel erscheinen. Da es sich bei Abb. 5.6 (b) um die gleiche Position der Oberfläche wie in den dI/dU -Bildern in Abb. 5.5 handelt, kann man folgende Aussage treffen. Bei den Strukturen D muss es sich um Defekte auf der Ag-Oberfläche handeln, da sie im Gegensatz zu den anderen beobachteten Strukturen die Elektronen der SS-IPS streuen. Ähnliche Strukturen, wie sie

Abb. 5.6 zeigt, fanden Schmid et al. mittels STM-Messungen auf $\text{Al}_{99}\text{Cu}_1(111)$, $\text{Cu}(111)$ und auf $\text{Cu}(001)$ [81, 77]. So konnten sie auf $\text{Al}_{99}\text{Cu}_1(111)$ zeigen, dass es sich bei diesen Strukturen um elektronische Interferenzen zwischen der Oberfläche und vergrabenen Argonblasen handelt. Die dort gefundenen Strukturen weisen sechs Vorzugsrichtungen auf, die aus der sechszähligen Symmetrie der $\text{Al}_{99}\text{Cu}_1(111)$ -Oberfläche resultieren.

Zur genaueren Untersuchung der Strukturen auf $\text{Ag}(001)$ wurde in Abb. 5.7 nahe einer Stufenkante des Ag-Substrates bei drei verschiedenen Tunnelspannungen an der identischen Position ein dI/dU -Bild gemessen. Deutlich hebt sich die Stufenkante als langgezogene

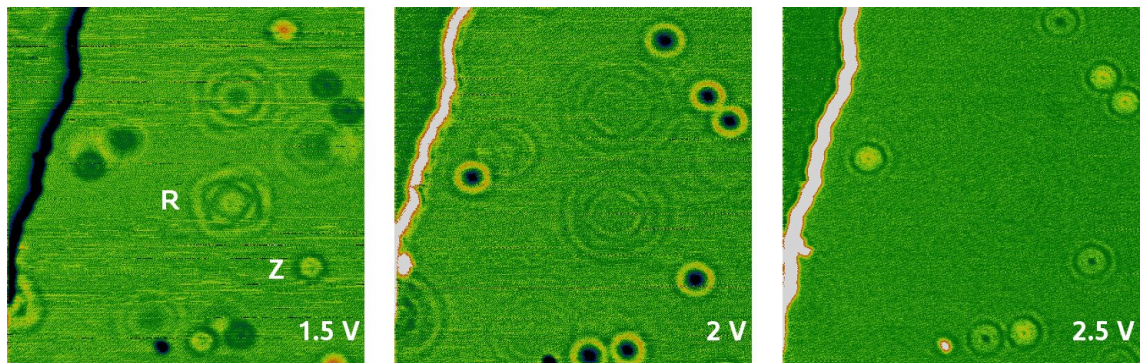


Abbildung 5.7: Spannungsabhängige dI/dU -Bilder von vergrabenen Defekten nahe einer monoatomaren Stufenkante des $\text{Ag}(001)$ ($30 \times 30 \text{ nm}^2$).

ne Struktur in der linken oberen Ecke heraus. Es sind bei 1,5 V mehrere Strukturen mit unterschiedlichen Formen sichtbar, wobei einige eine Zylindersymmetrie (Z) und einige eine vierzählige Rotationssymmetrie (R) aufweisen. Dies weist, analog zu Schmid et al., auf elektronische Interferenzen zwischen vergrabenen Argonblasen und der Oberfläche hin, da die Symmetrie der Struktur (R) entsprechend der Symmetrie der Oberfläche eines fcc-Kristalls in (001)-Orientierung vierzählig ist. Wird die Spannung auf 2 V erhöht, verändert sich Form und Intensität der Strukturen. Insbesondere die schwachen ausgedehnten Strukturen vergrößern ihre Ausdehnung bei gleichzeitiger Abnahme ihrer Intensität. Weiterhin wird beobachtet, dass alle zylindersymmetrischen Strukturen (Z), die für 1,5 V sich in ihrer Form stark unterscheiden, nun nahezu die gleiche Struktur aufweisen. Eine weitere Erhöhung der Tunnelspannung führt zu einem Verschwinden der Strukturen (R), dagegen zeigen die Strukturen (Z) wieder markant veränderte Formen. Anhand von Abb. 5.7 erkennt man deutlich, dass eine Vielzahl von verschiedenen Defekten auftritt, die alle eine spannungsabhängige Form aufweisen und dass die ausgedehnten Strukturen zumeist geringe Intensitäten aufweisen, wobei es bei der Zunahme der Tunnelspannung zu einer Abnahme der Intensität der Strukturen kommt.

Um die elektronische Struktur der Oberfläche und die Einflüsse der Streuung auf diese zu messen, wurden dI/dU -Spektren im Modus konstanten Stroms auf verschiedenen Defekten gemessen und in Abb. 5.8 gegenübergestellt. (a) zeigt das dI/dU -Bild, in dem verschiedene Defekte und die reine Ag-Oberfläche markiert wurden. Es tritt neben Defekt A bis C wieder der Defekt D auf, der folgend separat untersucht wird. In Abb. 5.8 (b) sind die dI/dU -Spektren der Defekte A, B und C gegen die reine $\text{Ag}(001)$ -Oberfläche bis zu einer Tunnelspannung von 9,25 V aufgetragen. Die Spektren sind im Zentrum des jeweiligen Defektes gemessen worden. An diesem Vergleich sieht man, dass Unterschiede der elektronischen Eigenschaften nur für Spannungen bis 4,5 V auftreten. Deshalb sind in (c) die

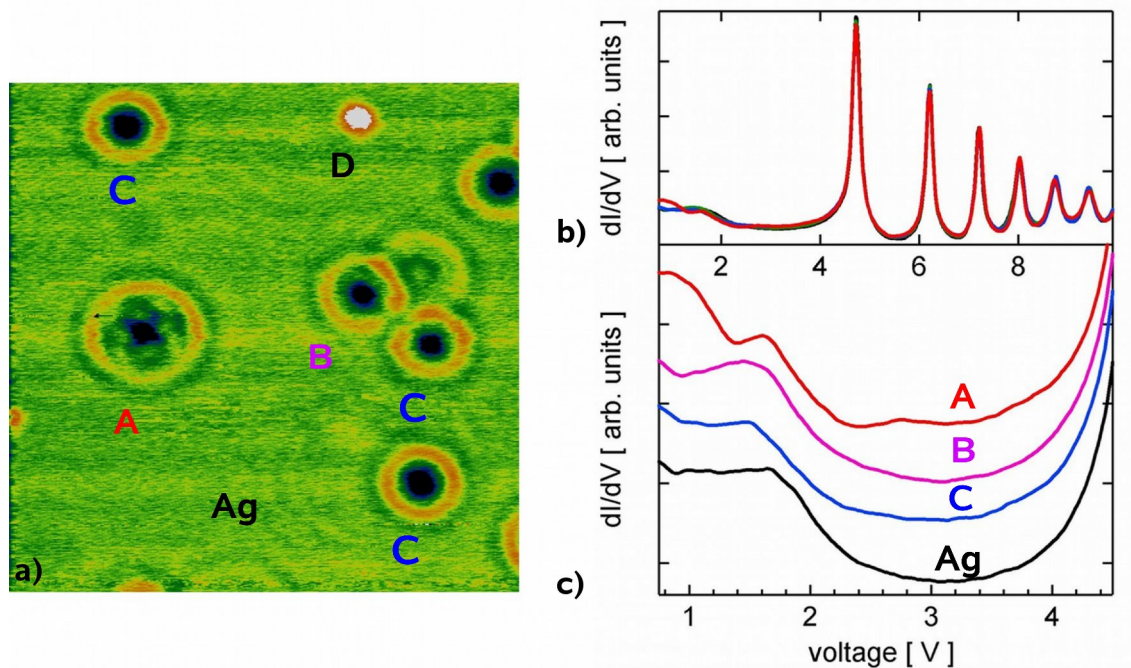


Abbildung 5.8: dI/dU-Bild (a) und lokale Einzelpunktspektroskopie auf Ag(001) und verschiedenen markierten Defekten (b), (c). In (b) ist die Überlagerung aller im Zentrum eines jeden Defekttypen gemessenen Spektrens gezeigt. Die dI/dU-Spektren in (c) entsprechen einer Vergrößerung des Bereichs bis 4,5 V von (b), wobei die Spektren der Übersichtlichkeit wegen gegeneinander in Y-Richtung verschoben sind ((a) $U = 2$ V; 20×20 nm²).

Spektren der Defekte A bis C gegen Ag(001) vergrößert aufgetragen. Für Defekt C sind kaum Unterschiede zu Ag(001) sichtbar, bis auf eine geringe Verschiebung der Kante, wo der dI/dU-Wert abfällt. Diese liegt dort rund 150 meV niedriger als die Kante bei 1,65 V für reines Ag(001). Hingegen bildet Defekt B ein breites und flaches Maximum aus, das ebenfalls bei 1,5 V lokalisiert ist. Der strukturell aufgrund seiner vierzähligen Symmetrie auffällige Defekt A zeigt die größten Modifikationen der lokalen Zustandsdichte. So ist ein breites Maximum bei 0,9 V und ein weiteres Maximum bei 1,65 V auszumachen. Weiterhin zeigt sich für eine Spannung von 2,7 V ein schwaches Maximum.

Der vierzählige Defekt A, der die ausgeprägtesten Modifikationen der hier gefundenen Defekte aufweist, wurde an verschiedenen charakteristischen Punkten 1 bis 3 mittels lokaler dI/dU-Spektroskopie untersucht, wie in Abb. 5.9 zu sehen ist. In Abb. 5.9 (a) wurden alle auf dem Defekt A gemessenen Spektren gegen das Spektrum der reinen Ag-Oberfläche aufgetragen. Es wird wieder deutlich, dass Unterschiede nur für Tunnelspannungen bis zur Feldemission zu finden sind. Neben Punkt 3 im Zentrum der Struktur, der schon in Abb. 5.8 gezeigt wurde, sind noch die Spektren an Punkt 1 und 2 aufgetragen. Dabei ist erkennbar, dass Spektrum 1, das der Position der ringförmigen Struktur entspricht, nur schwach ausgeprägte Veränderungen gegenüber Silber aufweist, wobei hingegen Spektrum 2 ein ausgeprägtes Maximum bei 1,6 V aufweist. Dort befindet sich auch das gefundene Maximum im Zentrum des Defektes (Punkt 3). Im Vergleich zu den vergrabenen Defekten A bis C zeigt das Spektrum eines auf der Oberfläche befindlichen Defektes D wesentlich stärkere Modifikationen im dI/dU-Spektrum, wie die Übersicht in Abb. 5.9 (c) verdeutlicht. Die von den SS-IPS resultierenden Maxima zeigen nur ge-

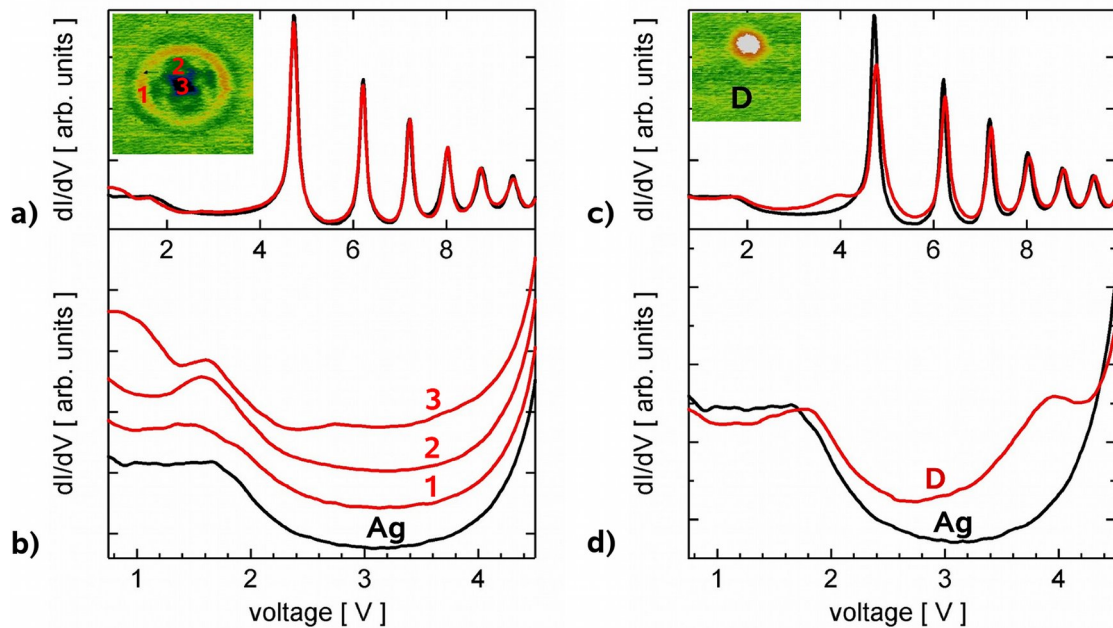


Abbildung 5.9: dI/dU -Spektren des Defektes A (a), (b) bzw. Defektes D (c), (d) im Vergleich zum Ag-Spektrum. In (a) sind die Messpunkte (als Inset) der Spektren (1 bis 3) gezeigt sowie die überlagerten Spektren bis ca. 10 V, wohingegen in (b) die gemessenen Spektren im Bereich bis 4,5 V mit einer Verschiebung in Y-Richtung aufgetragen sind. (c) und (d) zeigen jeweils die Spektren in der Übersicht bzw. bei Spannungen bis 4,5 V. Die dI/dU -Bilder sind Ausschnitte aus Abb. 5.8.

ringe Modifikationen hinsichtlich der Höhe und der Breite. Im Bereich bis 4,5 V (in (d)) zeigt Defekt D mit einem asymmetrischen schwachen Maximum bei 1,9 V deutliche Unterschiede zum Silber, die sich auch bei höheren Spannungen im stets erhöhten dI/dU -Signal (bzgl. des Ag-Spektrums) beobachten lassen. Ein weiteres Maximum tritt bei rund 4 V auf. Die gefundenen spektroskopischen Daten zeigen, dass sich für die vergrabenen Defekte lokal sehr unterschiedliche elektronische Einflüsse auf der Oberfläche ergeben. Dabei treten im Zentrum der Strukturen, die stärksten Veränderungen der lokalen Zustandsdichte der Ag-Oberfläche auf.

In einem weiteren Experiment sind spannungsabhängige dI/dU -Bilder auf dem Defekt A gemessen worden, welche in Abb. 5.10 für einen Spannungsbereich von -0,5 bis 4,75 V in nicht äquidistanten Schritten dargestellt sind. Bei kleinen negativen Tunnelspannungen weist die Struktur im dI/dU -Bild eine runde Form auf, die keine Details enthält. Beginnend mit positiven Spannungen ist eine vierzählige Symmetrie zu erkennen, die den hellen zentralen Bereich umschließt. Die Symmetrieachsen der Muster stimmen mit der [110]- oder der [100]-Richtung überein. Deutlich ist zu erkennen, dass der weiße Bereich in der Mitte der Struktur von 1 V nach 1,25 V an Intensität verliert. Dieser Rückgang entspricht dem Abfall des dI/dU -Signals im Spektrum 3 aus Abb. 5.9 (b) bei den gleichen Spannungen. Denn Spektrum 3, welches in der Mitte der Struktur gemessen wurde, spiegelt den energieabhängigen Verlauf der Intensität des dI/dU -Signals im Mittelpunkt der Struktur wider. Mit zunehmender Tunnelspannung erhöht sich die Komplexität des Musters, wobei die vierzählige Symmetrie immer erhalten bleibt. Bei einer Spannung von 1,75 V ist eine zusätzliche Ausbildung einer ringförmigen dunklen Struktur zu beobach-

ten, die das vierzählige Muster umschließt (Pfeil). Mit weiterer Zunahme der Spannung prägt sich diese ringförmige Struktur aus. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass dabei die Abstände zwischen den Wellenbergen mit steigender Spannung abnimmt. Ebenfalls verringert sich die Ausdehnung des mittleren vierzähligen Bereiches, bis bei einer Spannung von rund 2,7 V der Zentralbereich der Struktur wieder einen hohen dI/dU -Wert aufweist. Auch dieser findet sich in Spektrum 3 in Abb. 5.9 (b) als Anstiegsflanke in der Kurve bei rund 2,7 V wieder. Ab 4,25 V sind kaum noch detaillierte Strukturen zu finden. Des Weiteren zeigt die Messung bei 4 V deutlich eine helle punktförmige Struktur, die wieder einem Defekt D (Adsorbat) zuzuordnen ist. Dieser erscheint im dI/dU -Bild aufgrund des Maximums bei rund 4 V (vergl. 5.9 (d)) deutlich abgesetzt gegenüber der Ag-Oberfläche. Eine Messung bei 4,75 V bestätigt den Defekt D als Adsorbat, da sich deutlich die stehenden Wellen der Elektronen im ersten SS-IPS zeigen, welche nur am Defekt D aber nicht am Defekt A vorliegen. Anhand dieser Messreihe läßt sich erkennen, dass vergrabene Defekte auch zu komplexeren Strukturen der lokale Zustandsdichte auf der Oberfläche führen können, als bisher bekannt war.

Verursacht werden die Veränderungen der lokalen Zustandsdichte durch die Streuung von Elektronen aus Volumenzuständen (Friedel-Oszillationen). Diese resultieren aus der Beschränkung der möglichen Zustände durch die Reflexion der Elektronen zwischen Defekt und der Oberfläche. Betrachtet man die projizierte Bandstruktur von Ag(001) aus Abb. 2.2, so erkennt man, dass um den $\bar{\Gamma}$ -Punkt eine Bandlücke für Energien von 2,3 eV bis 6,3 eV auftritt. Allerdings geben andere Quellen den Beginn der Bandlücke schon bei rund 1,9 eV an [82, 83, 84, 85]. Durch diese Bandlücke ist die Transmission von Elektronen senkrecht in die Probenoberfläche verboten. Im dI/dU -Spektrum der reinen Ag-Oberfläche (Abb. 5.9 (b)) äußert sich dies durch die Abnahme des dI/dU -Signals ab 1,65 V. Interessanter Weise tritt auch bei dieser Spannung die dunkle ringförmige Struktur um den vierzähligen Zentralbereich des Defektes A auf (vergl. Abb. 5.10 bei 1,75 V). Mit zunehmender Spannung wird die Auswahl an möglichen $k_{||}$ der Elektronen, die am Tunnelprozess beteiligt sind, geringer, da sich die Bandlücke verbreitert. Das heißt, dass mit steigender Tunnelspannung der minimale $k_{||}$ -Anteil der Elektronen ansteigen muss. Aus dem Anstieg des minimal erlaubten $k_{||}$ der Elektronen, folgt die Abnahme der Wellenlänge der Elektronen. Diese Abnahme der Wellenlänge wird qualitativ auch in Abb. 5.10 an den ringförmigen den Zentralbereich umschließenden stehenden Wellen beobachtet. Einen weiteren Hinweis auf den Steumechanismus aufgrund von $k_{||}$ -Auswahl liefern die Ergebnisse von Pascual et al. auf Ag(110) [86]. So haben sie gezeigt, dass es an Stufenkanten zu Oszillationen in der lokalen Zustandsdichte kommt, die nicht von einem Oberflächenzustand oder SS-IPS stammen. Weiterhin beschreiben sie, dass genau die Zustände zur Streuung beitragen, die an der Kante des projizierten Bandes liegen. Entsprechend der Oberflächenbandstruktur von Ag(110) [82], die eine Bandlücke am \bar{Y} -Punkt aber keine am $\bar{\Gamma}$ -Punkt aufweist, fanden sie dabei eine Vergrößerung der Wellenlänge der Oszillationen mit steigender Energie. Dieses Verhalten auf Ag(110) stellt aufgrund der unterschiedlichen Position der Bandlücke von Ag(110) und Ag(001) genau den umgekehrten Fall dar, der in Abb. 5.10 auf Ag(100) an den wellenförmigen Strukturen beobachtet wurde.

Wie schon bei den stehenden Wellen der SS-IPS sollen auch an diesen Streuphänomenen die Fourier-transformierten Bilder betrachtet werden. Dazu wurden die in Abb. 5.10 gemessenen dI/dU -Bilder verwendet. Trat der Defekt D im dI/dU -Bild auf, so wurde für die Transformation ein Ausschnitt ohne den Defekt gewählt. Die FFT-Bilder zeigen nahezu

über den gesamten Spannungsbereich ausgeprägte Formen, die wieder von der vierzähligen Symmetrie des Defektes A bestimmt wird. Mit zunehmender Spannung nehmen auch die auftretenden Muster der $k_{||}$ -Komponenten zu, so dass an dieser Stelle nur qualitativ Aussagen getroffen werden können. Es ist davon auszugehen, dass im Spannungsbereich bis 1,75 V nahezu alle k -Werte zu den Friedel-Oszillationen beitragen. Zwar existiert eine Bandlücke um den \bar{M} - und den \bar{X} -Punkt, doch sind STM-Messungen auf diese Bandlücken wegen der hohen $k_{||}$ -Werte weniger empfindlich. Oberhalb 1,75 V kommen im FFT-Bild Strukturen vor, die von den wellenförmigen Strukturen im dI/dU -Bild stammen, wie am Beispiel einer Spannung demonstriert werden soll. Dazu wurde im dI/dU -Bild bei 2,25 V die Wellenlänge der Modulation am Ort des Pfeils bestimmt (vergl. Pfeil in Abb. 5.10 bei 2,25 V). Sie beträgt ca. 0,88 nm im dI/dU -Bild, was im FFT-Bild einer inversen Länge von $1,13 \text{ nm}^{-1}$. Somit kann die entsprechende Struktur im FFT-Bild identifiziert werden und ist bei 2,25 V mit einem weißen Pfeil markiert (Abb. 5.11). Man erkennt für die markierte Struktur, dass bei steigender Spannung der Abstand zum Ursprung des FFT-Bildes ansteigt. Überträgt man dieses Verhalten in das dI/dU -Bild so findet man hier den Verringerung der Wellenlänge wieder, die im dI/dU -Bild in Abb. 5.10 schon beobachtet wurde.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die in der reinen Ag(001)-Oberfläche gefundenen Defekte, interessante neue Details zur Streuung von Volumenzuständen offenbaren. Durch die Untersuchung von energieabhängigen dI/dU -Bildern sowie der dI/dU -Spektroskopie zeigten sich viele verschiedenen Strukturen und Formen, die energie-, tiefen- und vermutlich auch defektstrukturabhängig sind. Zum ersten mal zeigten sich komplexe Variationen der lokalen Zustandsdichte auch im Zentrum der Strukturen bis zu hohen Tunnelspannungen. Theoretische Berechnungen der hier gefundenen Strukturen, wie sie von Schmid et al. oder Kobayashi an anderen Stelle schon durchgeführt worden [77, 87], sind für die Beschreibung der dI/dU -Bilder bzw. ihrer FFT-Bilder unabdingbar.

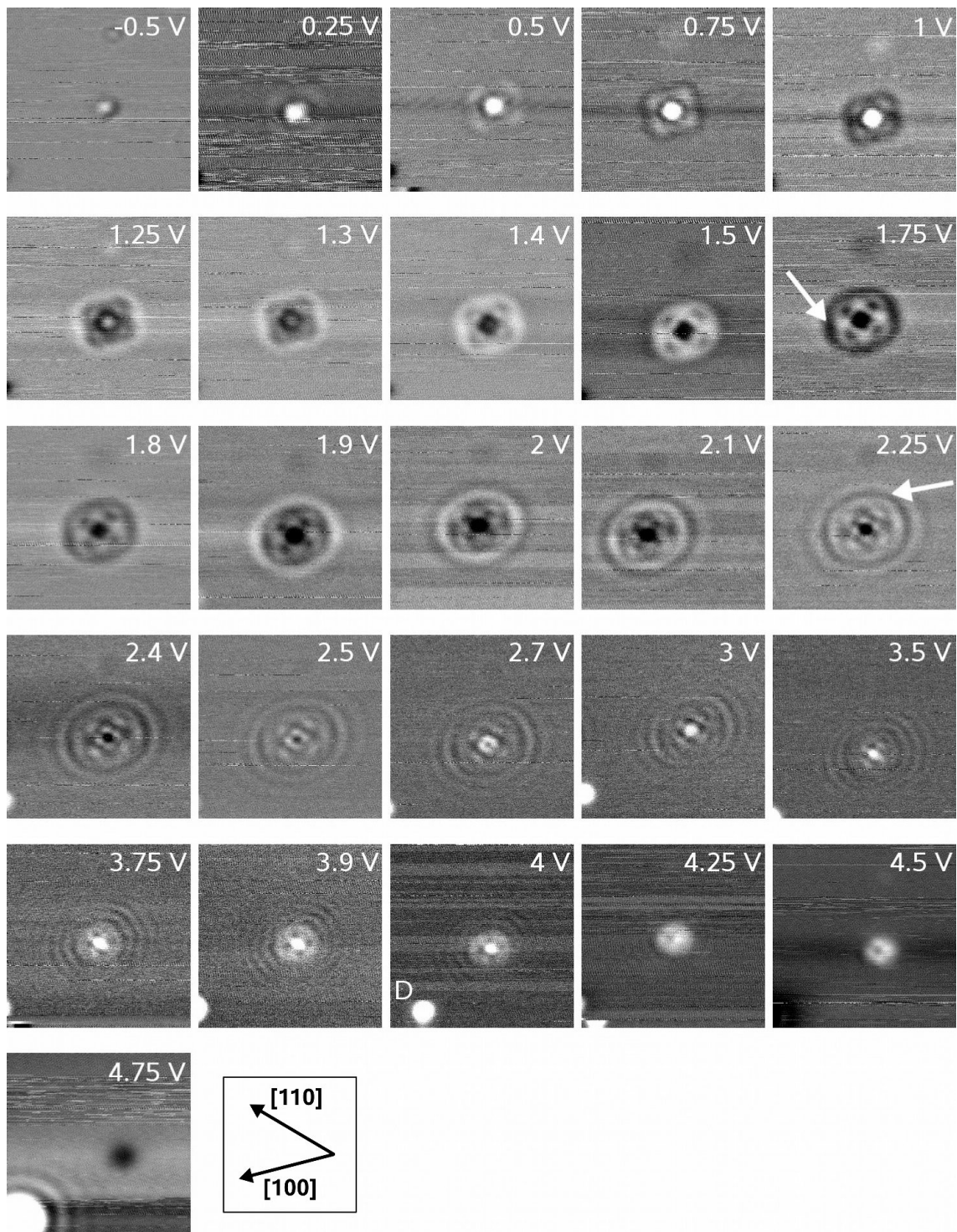


Abbildung 5.10: Energieabhängige Messreihe der differentiellen Leitfähigkeit der Ag(001)-Oberfläche mit vergrabenen Defekt A. Die Grauwertskala wurde nicht normiert, was zu relativen Kontraständerungen führt. Es wurde auf eine Farbcodierung verzichtet, da sie aufgrund des kleinen Signals das Rauschen sehr betont ($10 \times 10 \text{ nm}^2$).

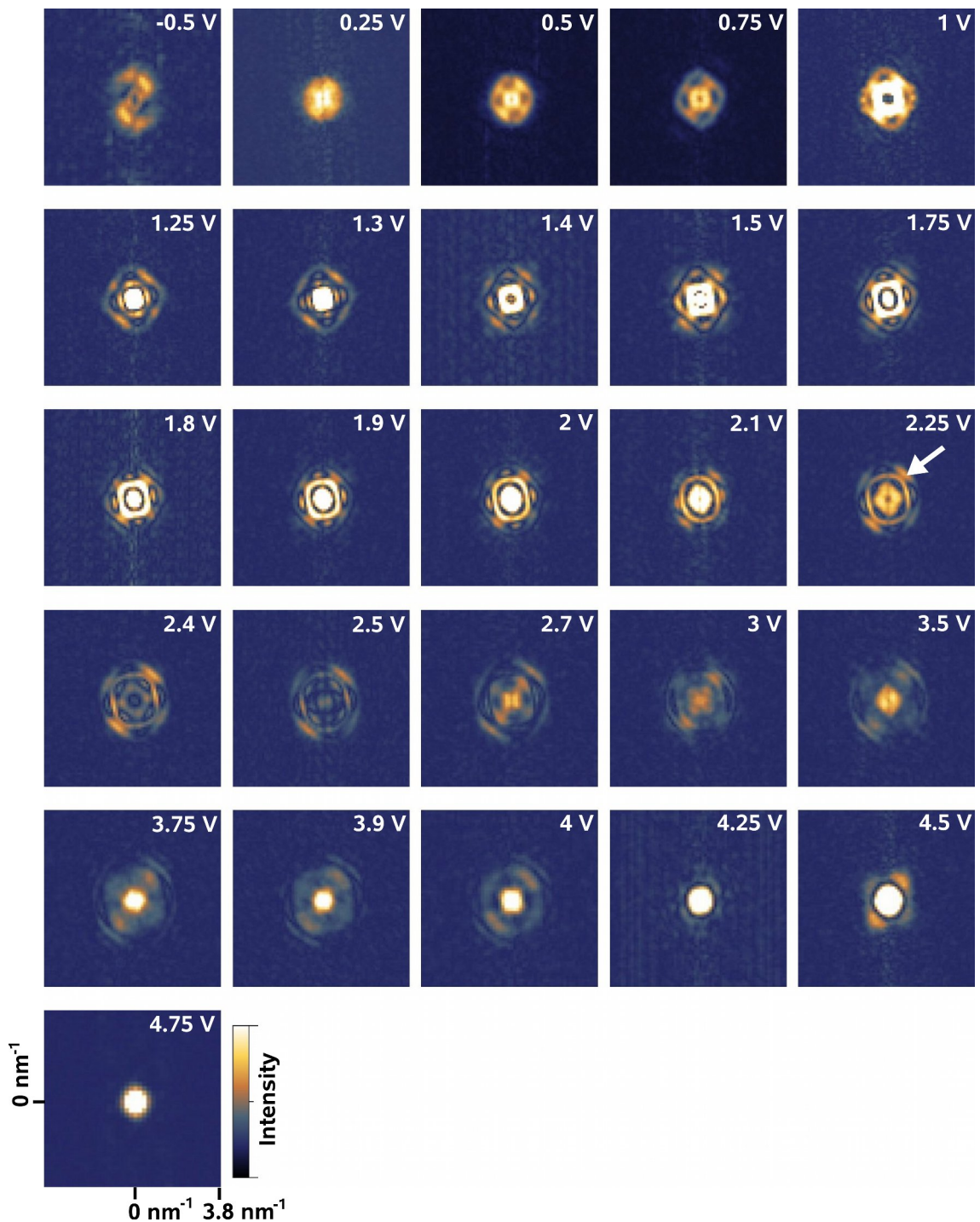


Abbildung 5.11: FFT-Bilder der gemessenen spannungsabhängigen dI/dU -Bilder aus Abb. 5.10 des Defektes A. Die Intensitäten und der $k_{||}$ -Bereich sind, bis auf 0,5 V und 0,75 V, wo die Intensität um den Faktor 2 verringert wurde, identisch. Eine leichte Asymmetrie der Formen ist auf thermisch bedingte Drift zurückzuführen. Das zweizählige FFT-Bild bei -0,5 V ist vermutlich auf einen messspitzenabhängigen Einfluss zurückzuführen.

6. NiO auf Ag(001)

Im Folgenden wird detailliert das Wachstum von NiO auf das Ag(001)-Substrat betrachtet. Die Topographie, die elektronischen Eigenschaften und die Zusammensetzung der NiO-Schicht werden orts aufgelöst mit STM und STS bestimmt. Die in den Anfangsstadien des NiO-Wachstums (1-5 ML) mit zunehmender Dicke beobachteten schichtspezifischen Besonderheiten werden in entsprechenden Unterabschnitten eingehend betrachtet. Durch gezielte Ausnutzung der gefundenen Schichtdickenabhängigkeit der elektronischen Eigenschaften des NiO, sind auch Aussagen über die vergrabene Grenzschicht möglich. Basierend auf den topographischen als auch auf den spektroskopischen Messdaten können während der NiO-Schichtbildung Mechanismen der Materialumlagerung im Grenzschichtbereich, die zu einer Aufrauung der Grenzschicht führen, aufgeklärt werden. Im zweiten Abschnitt werden die elektronischen Eigenschaften der NiO-Schicht tiefergehend betrachtet. Dabei interessieren insbesondere die Einflüsse der Ränder oxidischer Inseln bzw. von Defekten des NiO, die charakteristische Veränderungen der elektronischen Struktur zur Folge haben. Durch systematische Untersuchung wird das komplexe Verhalten der unbesetzten elektronischen Zustände des NiO bzw. das der Defektzustände bestimmt und anhand von ersten Modellen im Detail beschrieben werden. Am Ende des Kapitels sollen erste Ergebnisse zum Wachstum von Nickel auf NiO(001)/Ag(001) vorgestellt werden, wobei sich Hinweise auf systemeigene elektronische Eigenschaften ergeben, die weitere Untersuchungen motivieren.

6.1 Wachstum

Untersuchungen zum Dünnschichtwachstums von NiO sind schon auf NiO/NiO(001) [88, 89], NiO/Pd(001) [90], NiO/MgO [91] oder Ni/NiO/Co Heterostrukturen [92] durchgeführt worden. Die Mehrzahl der Arbeiten zu NiO-Schichtsystemen betrachteten hingegen NiO/Ag(001) unter Verwendung verschiedenster Analysemethoden [93, 94, 95, 96], wobei in dieser Arbeit mittels STM und STS eine umfangreiche Untersuchung mit einer lokalen Untersuchungsmethode hinzugefügt werden soll. Zwar beschreiben frühere STM-Untersuchung bereits das Submonolagen-Wachstum und das von ultra-dünnen NiO-Lagen [97, 98], doch ist das Wachstum hin zu dickeren Schichten ungeklärt. Das System NiO/Ag(001) bietet sich an, da die Gitterfehlانpassung mit 2 % sehr gering ausfällt und man unter definierten Bedingungen ein geordnetes Lagenwachstum erhält [99, 100]. Eine laterale Relaxation der Gitterverspannungen geben Wollschläger et al. mit einer Schichtdicke von vier bis sechs Monolagen an [95]. Beginnend mit der Monolage sollen die Untersuchungen mit STM und STS im Folgenden an das bekannte Wachstum anschließen.

6.1.1 Erste Monolage

Um die Anfangsphase des NiO-Wachstums genauer beschreiben zu können, wurden zunächst 0,8 Monolagen (ML) NiO bei einer Substrattemperatur von 380 K aufgedampft. Das Resultat der Präparation ist im STM-Bild in Abb. 6.1 (a) zu sehen. Auffällig sind zunächst rechteckige Inseln P_1 , deren Stufenkanten bevorzugt entlang $[110]$ -Richtungen verlaufen. Zudem treten streifenförmigen Strukturen in Erscheinung, die den von Bertrams und Neddermeyer gefundenen $c(2 \times 1)$ -Domänen entsprechen [97]. Deutlich ist zu erkennen, dass es während des NiO-Wachstums zu einer Materialumlagerung kommt, die die Grenzfläche aufräut. Zum einen sind Teile der ersten NiO-Monolage P_2 ins ursprünglich glatte Substrat S_2 eingebettet und zum anderen befindet sich zwischen den auf dem Substrat gewachsenen NiO-Inseln P_1 zweidimensional angelagertes Silber S_1 , wie bereits in früheren Arbeiten beschrieben wurde [97, 66, 98]. Das Silber unterscheidet sich im Bild durch seine Höhe und die glatte Oberfläche von der ersten NiO-Lage. Im Unterschied zu Bertrams und Neddermeyer, die bei Raumtemperatur (RT) aufgedampft hatten, wurde hier eine Substrattemperatur von 380 K gewählt. Dennoch ist der Grad der Materialumlagerung bzw. der Grenzflächenaufräuung vergleichbar mit der RT-Präparation. Das erstaunt zunächst, denn man würde für eine erhöhte Substrattemperatur, aufgrund erhöhter thermischer Diffusion, eine verstärkte Aufräuung erwarten. Da bei Bertrams und Neddermeyer nach der Präparation eine gewisse Zeit für den Proben transfer in das STM erforderlich war, ist eine Änderung der Ag-Oberfläche nach der Schichtabscheidung nicht unwahrscheinlich. Um zu prüfen, inwieweit Ag-Umlagerungsprozesse Einfluss nehmen könnten, wurde eine NiO-Schicht (Schichtdicke 1,2 ML) bei RT präpariert. Die Probe wurde danach sofort abgekühlt und mit dem STM bei 100 K untersucht. Das Ergebnis der Messung ist in Abb. 6.1 (b) wiedergegeben. Sie zeigt die Topographie der NiO-Schicht, die offensichtlich auf drei Substratebenen aufgewachsen ist, welche jeweils durch atomare Stufen getrennt sind. Es erscheint eine relativ glatte geschlossene Lage der $c(2 \times 1)$ -Monolagenstruktur P_1 , auf der beginnendes Inselwachstum der zweiten

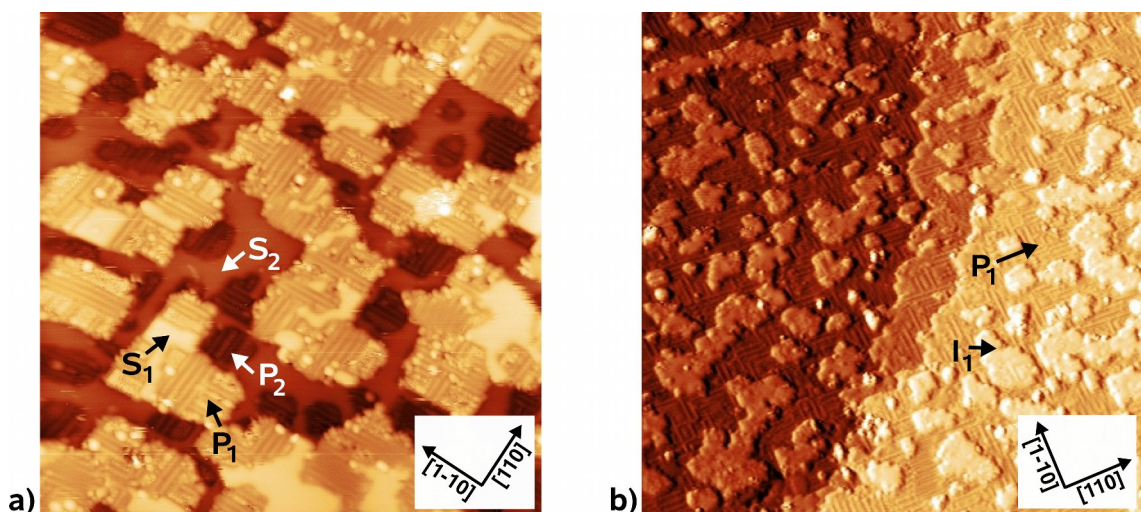


Abbildung 6.1: Topographie einer NiO/Ag(001)-Oberfläche, die in (a) bei einer Substrattemperatur von 380 K mit einer Bedeckung von 0,8 ML bzw. in (b) bei RT mit einer Bedeckung von 1,2 ML aufgewachsen wurde. (a) wurde bei RT und (b) bei 100 K gemessen. (b) wurde kontrastverstärkt dargestellt ((a); (b) $U = -1$ V; 34×34 nm²).

NiO-Lage I_1 beobachtet wird. Auffällig ist, dass bei dieser Schicht keinerlei eingelagerte NiO-Bereiche auftreten. Auch fehlen die in Abb. 6.1 (a) auftretenden zweidimensionalen Ag-Anlagerungen an den NiO-Inseln. Zwar wurden in dieser Arbeit die Präparation von Bertrams und Neddermeyer nicht wiederholt, aber aus dem Vergleich der gefundenen Oberflächenmorphologien lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen. Eine Schichtpräparation bei RT einer nicht komplett geschlossenen ersten Lage NiO führt bei RT zu einem drastischem Materialumlagerungsprozess des Ag, die auf dessen hohe Mobilität zurückzuführen ist. Dennoch, so zeigt Abb. 6.1 (b), lässt sich die Aufrauung der Grenzschicht im Prinzip innerhalb eines gewissen Temperaturbereiches vermeiden, wenn man möglichst zügig zunächst eine geschlossene Oxidschicht aufdampft und so mittels Substratversiegelung eine Ag-Umlagerung verhindert.

Zur Prüfung der Stabilität der in Abb. 6.1 (b) gezeigten NiO-Schicht wurde diese nachträglich auf 450 K im UHV getempert. Nach dem Heizschritt konnte bei RT die in Abb. 6.2 gezeigte Übersichts-Topographie gemessen werden. Man erkennt, dass sich viele kleine Inseln auf der Oberfläche befinden. Das Übersichtsbild zeigt kaum Unterschiede zur ungeheizten Schicht. Heizeffekte treten erst bei hinreichender Vergrößerung in Erscheinung, wie Abb. 6.3 zeigt. Man erkennt wieder die Reihenstruktur der $c(2 \times 1)$ -Rekonstruktion des NiO. Auf der Schicht befinden sich zweidimensionale Inseln I_1 , die den Beginn der zweiten Oxidlage repräsentieren. Allerdings zeigt sich in der oberen rechten Ecke des Bildes, dass sich dort die markante Reihenstruktur der ersten Monolage auch auf einer Insel I_2 befindet. Dies ist ein erster Hinweis darauf, dass die erste Monolage nicht homogen bleibt, wie zunächst vermutet. Darauf weisen auch rechteckige Einbettungen B_1 und B_2 hin, die sich innerhalb der $c(2 \times 1)$ -NiO-Struktur in der Höhe unterscheiden. Ihre Höhendifferenz zur umgebenden $c(2 \times 1)$ -NiO-Struktur variiert in charakteristischer Weise mit der Tunnelspannung. Im Falle der B_1 -Einbettungen variiert diese Höhendifferenz in der gleichen Weise, wie die in der Submonolage (Abb. 6.1) gemessene Höhendifferenz zwischen den $c(2 \times 1)$ -NiO-Inseln und den angelagerten zweidimensionalen Ag-Bereichen. Es ist demnach anzunehmen, dass es sich bei den B_1 -Bereichen um in die erste NiO-Lage eingebettetes Ag handelt. Im Vergleich zu den Ag-Einbettungen ist bei den B_2 -Bereichen die Spannungsabhängigkeit ihres Höhenkontrastes noch ausgeprägter. In Abb. 6.3 (a) erkennt man kaum Höhenunterschiede zur $c(2 \times 1)$ -Rekonstruktion, wäh-

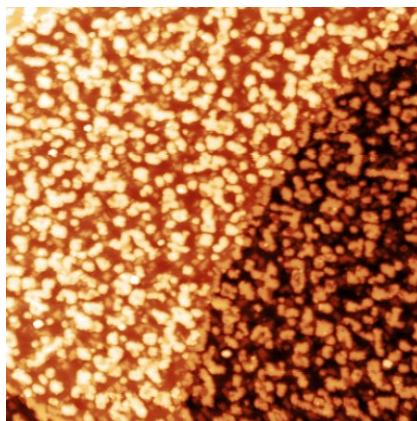


Abbildung 6.2: Mit 1,2 ML NiO bedeckte Silberoberfläche, aufgewachsen bei Raumtemperatur und anschließend geheizt auf 450 K ($U = 2,75$ V; 100×100 nm²).

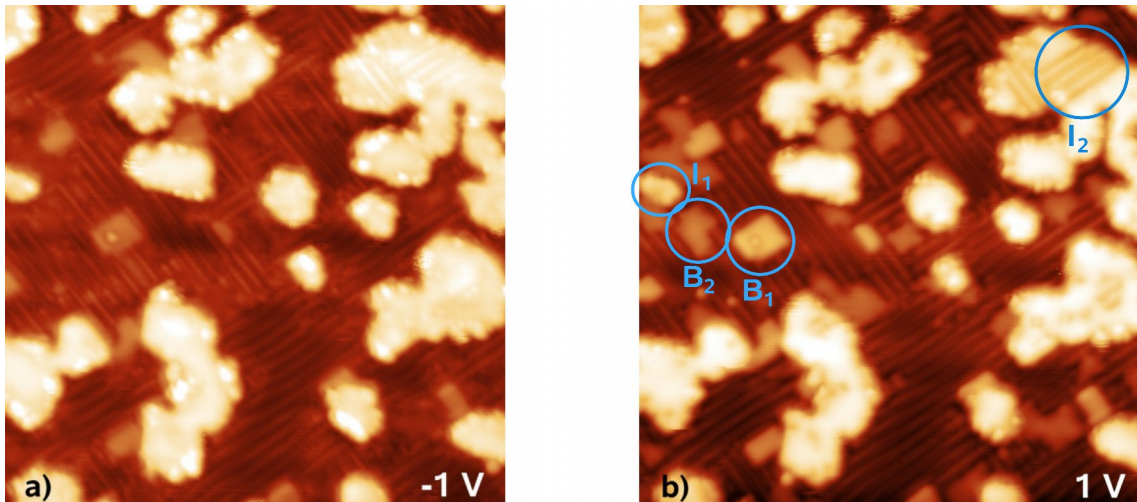


Abbildung 6.3: Spannungabhängige Topographie der ersten und beginnenden zweiten NiO-Monolage. Der gleiche Bereich wurde in (a) bei -1 V und in (b) bei 1 V gemessen. Probe wurde wie in Abb. 6.2 beschrieben präpariert ($20 \times 20 \text{ nm}^2$).

rend die B_2 -Bereiche bei positiven Spannungen deutlich hervortreten (Abb. 6.3 (b)). Dieser Effekt der relativen Höhenänderung einer Insel bei verschiedenen Tunnelspannungen resultiert aus rein elektronischen Eigenschaften. Er deutet darauf hin, dass die Zustandsdichte der B_2 -Bereiche zwischen -1 V und 1 V wesentlich stärker zunimmt als die Zustandsdichte der benachbarten $c(2 \times 1)$ -Rekonstruktion. Aufgrund der dadurch zusätzlich ins Spiel kommenden Tunnelkanäle, steigt der Tunnelstrom an. Das Messsystem ist aber nun bestrebt, den Strom konstant zu lassen. Dies wird durch eine Vergrößerung des Abstands zwischen Spitze und Probe erreicht. Man erhält dadurch eine spannungsabhängige scheinbare Höhenzunahme bzw. den spannungsabhängigen Höhenkontrast (vergl. Abschnitt 3.2).

Das Verständnis der B_2 -Bereiche erschließt sich bei höher aufgelösten Messungen. Abbildung 6.4 zeigt einen Ausschnitt, der linken Hälfte von Abb. 6.3. Man erkennt im unteren Bildbereich wieder die $c(2 \times 1)$ -Rekonstruktion der ersten NiO-Lage, die hier mit atomarer Auflösung gemessen werden konnte. Eine Silberinsel, die in die erste NiO-Monolage eingebettet ist, zeigt in dieser Messung keine Auflösung der atomaren Struktur. Des Weiteren findet sich links der Mitte eine Insel der zweiten NiO-Lage, die eine quadratische atomare Struktur aufweist. Dabei handelt es sich um die (1×1) -(001)-Oberfläche der Steinsalzstruktur des NiO, die sich ab der zweiten Monolage ausbildet [97]. Genau diese Struktur findet sich auch unterhalb dieser Insel, wo sich zwei B_2 -Bereiche befinden. Daraus lässt sich nun schlussfolgern, dass es sich bei den B_2 -Bereichen ebenfalls um zweilagige NiO-Inseln handelt, nur dass hier die unterste Lage im Ag-Substrat eingebettet ist. Bemerkenswert ist die exakte $[110]$ -Ausrichtung der Ränder der eingebetteten NiO-Inseln, die in Abb. 6.3 (b) zu sehen ist. Für das NiO ist diese Richtung energetisch eher ungünstig, da sich hier polare Kanten aus Sauerstoff oder Nickel ausbilden. Sind die NiO-Inseln aber wie hier in Ag eingebettet, so stabilisiert vermutlich die Grenzschicht zwischen dem Ag und der Oxidkante diese Struktur. Im Gegensatz dazu zeigen die auf der Monolage wachsenden Inseln I_1 , welche dementsprechend eine Bilage darstellen, die Tendenz bevorzugt Kanten in den unpolaren $[100]$ -Richtungen auszubilden.

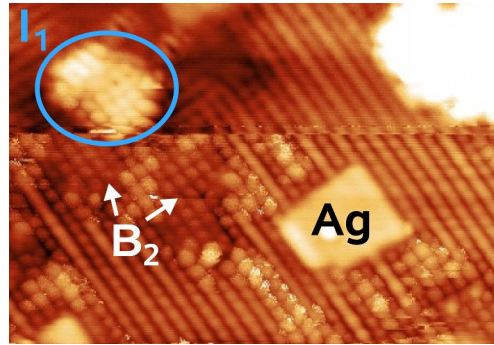


Abbildung 6.4: Atomar aufgelöster Bereich aus Abb. 6.3 mit NiO-Monolage, -Bilage und mit eingebetteter Silberinsel. Durch eine Spitzenänderung erscheinen die Reihen in der oberen Hälfte verschoben ($U = 0,1 \text{ V}$; $8 \times 5,5 \text{ nm}^2$).

Mit dem Nachweis von eingebetteten Ag-Inseln und eingebetteten NiO-Bilagen in ursprünglich glatten und homogenen NiO-Schichten auf Ag-Substrat ist offensichtlich, dass beim Heizen der Oxidschichten ein beträchtlicher Materialumlagerungsprozess stattfindet, der eine Aufrauung der Oxid-Metall-Grenzschicht zur Folge hat. Dieser Materialumlagerungsprozess wird allerdings nicht nur von einer Materialumlagerung des Ag getragen, wie bereits beim RT-Wachstum von NiO festgestellt wurde [97], sondern auch von einer Materialumlagerung des NiO. Dieses Heizverhalten ist schematisch in Abb. 6.5 dargestellt. Durch Herauslösen von NiO aus der Schicht in Schritt 1 und Bildung der zweiten Lage ergibt sich ein Loch im NiO. Dieses wird in Schritt 2 durch Silber aufgefüllt, das dabei ein weiteres Loch im Substrat hinterlässt, welches entweder von Ag (Schritt 3) oder von NiO (Schritt 4) ausgefüllt wird. Dabei können verschiedene Diffusionsmechanismen beteiligt sein wie z.B. Oberflächen-, Grenzflächen- bzw. Volumendiffusion. Treibkraft dieser Materialumlagerung dürfte zum einen die Bildung der NiO-Bilage auf

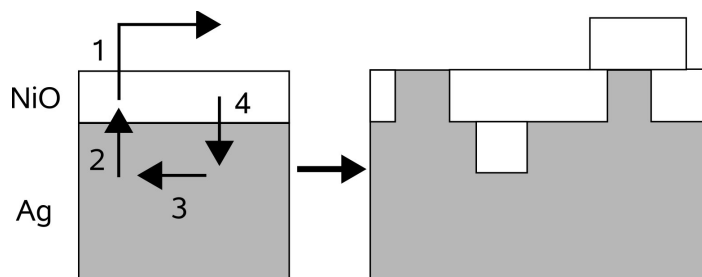


Abbildung 6.5: Schema des Heizverhaltens einer NiO-Monolage auf Ag. Die Aufrauung der Grenzschicht (links) wird hervorgerufen durch 1) das Aufbrechen der Lage, 2)-3) das Auffüllen der Lücke mit Silber und 4) das Einwandern von NiO in das Loch im Substrat.

Kosten der Monolage sein, da deren Bildung energetisch begünstigt ist [97]. Zum zweiten ist bekannt, dass Ag eine relativ geringe Oberflächenenergie besitzt, was ebenfalls die Migration von Ag zur Oberfläche und damit das Aufrauen der NiO-Schicht fördert, wie später in Abschnitt 6.1.4 auch gezeigt wird.

Abschließend soll genauer auf die atomare und elektronische Struktur der ersten Monolage eingegangen werden. Abbildung 6.6 zeigt vier topographische Aufnahmen einer NiO-Schicht (gleiche Probe wie in Abb. 6.2), die bei verschiedenen Tunnelspannungen

gemessen wurden. Die simultan gemessenen Verteilungen der differentiellen Leitfähigkeit sind in Abb. 6.6 mit dargestellt. Anhand der Topographie-Bilder (a) bis (d) fällt im blau markierten Bereich der $c(2\times 1)$ -Struktur auf, dass in dessen oberen Teil jede zweite Reihe deutlich gegenüber den Nachbarreihen erhöht erscheint, so wie es Bertrams und Neddermeyer beschrieben haben [97]. Durch diesen Höhenwechsel ergibt sich die stark ausgeprägte Korrugation der $c(2\times 1)$ -Struktur. Es zeigt sich aber nun, dass dieser Höhenunterschied entlang der Reihen abnimmt, bis die Reihen im mittleren Teilbereich etwa die gleiche Höhe aufweisen, so dass die $c(2\times 1)$ -Struktur hier relativ flach erscheint. Im unteren Teilbereich ergibt sich dann wieder die stark korrugierte Struktur, wobei allerdings auffällt, dass die $c(2\times 1)$ -Reihen, die oben vertieft liegen, im unteren Bildteil hervorgehoben erscheinen. Die Periode dieser Höhenwechsel liegt etwa bei 8 bis 12 nm, d.h. die glatten bzw. korrugierten $c(2\times 1)$ -Bereiche liegen etwa 2 bis 3 nm entfernt.

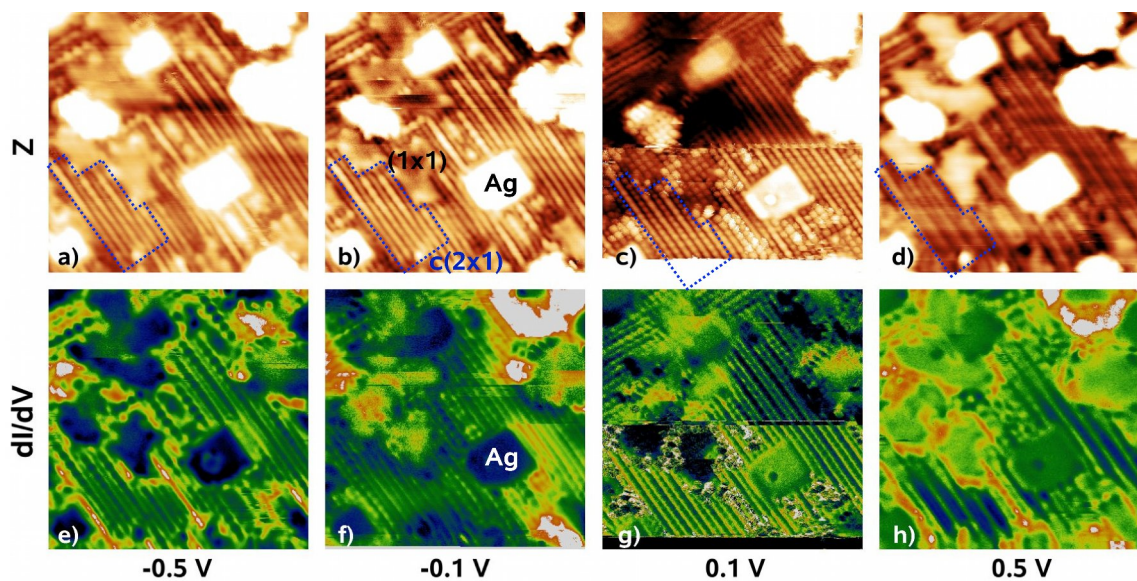


Abbildung 6.6: Spannungabhängige Topographie und lokale differentielle Leitfähigkeitsmessung der ersten und zweiten NiO-Lage auf Ag(001). In (c) und g) sind aufgrund einer Spitzenänderung die $c(2\times 1)$ -Reihen im oberen Bildteil verschoben ($8\times 8\text{ nm}^2$).

Die Höhenvariation der $c(2\times 1)$ -Reihen lässt sich auch in den dI/dU -Bildern, die die elektronischen Eigenschaften widerspiegeln, finden, wobei der Effekt bei einer Tunnelspannung von 0,5 V am ausgeprägtesten ist. Dort erkennt man innerhalb der Monolage zwei verschiedene Bereiche, die einmal hohe dI/dU -Signale (grün) im oberen Bereich und einmal niedrige dI/dU -Signale (blau) im unteren Bereich des markierten Gebietes aufweisen. Wie später noch durch lokale Einzelpunktspektroskopie belegt wird, zeigen die zwei Bereiche, bei denen die $c(2\times 1)$ -Struktur stark korrugiert bzw. relativ glatt erscheint, auch eine unterschiedliche elektronische Struktur.

Die hier erstmals mit atomarer Auflösung gemessenen Höhenvariation der $c(2\times 1)$ -Reihen lässt sich mit dem bisher entwickelten Modellen der $c(2\times 1)$ -Struktur verstehen, wenn man annimmt, dass entlang der $[110]$ -Richtung eine uniaxiale Relaxation eines pseudomorphen NiO-Gitters um ca. 2 % hin zum NiO-Volumenwert stattfindet. In diesem Fall wandern die Ni-Atome der NiO-Schicht, die nach Caffio et al. entweder auf den Muldenplätzen bzw. Sattelplätzen des Ag liegen [101], entlang $[110]$ nach ca. 6 nm von den

Muldenplätzen in die Sattellagen und umgekehrt, wobei sich in den Zwischenbereichen (d.h. nach ca. 3 nm) benachbarte $c(2 \times 1)$ -Reihen auf gleichem Höhenniveau befinden. Abbildung 6.7 zeigt ein Kugelmodell dieser Relaxation, wobei der besseren Übersicht wegen eine um den Faktor 5 verstärkte Relaxation (statt 2 % also 10 %) betrachtet wird. In der oberen Hälfte des Modells wurden die Sauerstoffatome (blau) nicht mit dargestellt, um die unterschiedlichen Positionen A bis D der Nickelatome (gelb) bzgl. der Silberatome (grau) innerhalb der Einheitszelle (rot) zu verdeutlichen. Nach Caffio et al. liegt auch in der Monolage ein stöchiometrisches Verhältnis von eins zwischen Nickel und Sauerstoff vor [101]. Bei Position A befindet sich ein Nickelatom in einer Vierfachmulde. Betrachtet man die Positionen der Nickelatome entlang [110], so fällt sofort ins Auge, dass nach ca. vier Atomabständen das Nickelatom B auf einem Ag-Brückenplatz sitzt. Die dazu parallel verlaufende Reihe weist ebenfalls Positionen auf, in denen Nickel einmal auf einem Brückenplatz C und einmal auf einem Vierfach-Muldenplatz D sitzt. Unter der Vorausset-

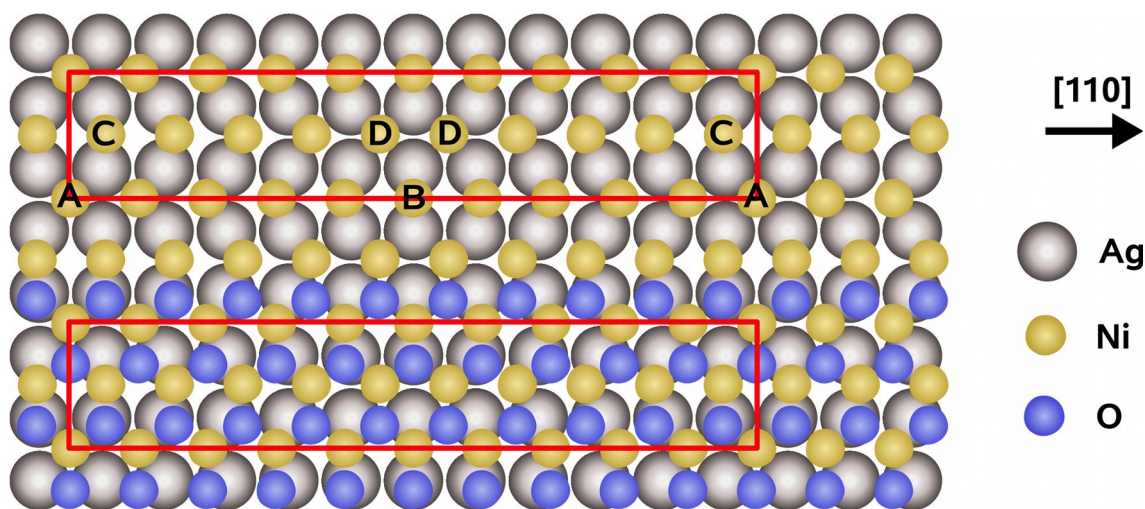


Abbildung 6.7: Kugelmodell einer uniaxialen Rekonstruktion der NiO-Monolage auf Ag(001). Zur Verdeutlichung der markanten Positionen des Ni bzgl. des Ag-Substrats wurde in der oberen Hälfte des Modells der Sauerstoff nicht mit eingezeichnet. Die sich für 10 % Relaxation des NiO in der [110]-Richtung ergebende Einheitszelle wurde rot markiert, wobei diese bzgl. der gemessenen Relaxation (von 2 %) 5-fach gestauch ist.

zung, dass die Nickelatome in der Mulde (Position A und D) näher am Silber lokalisiert sind als auf den Brückenplätzen (Position B und C), ergibt sich jeweils ein deutlicher Höhenunterschied zwischen den Reihen bzw. eine starke Korrugation senkrecht zu den Reihen. Genau in der Mitte zwischen den Punkten A und B bzw. C und D existiert ein Bereich, in denen die beiden parallelen Reihen gleich hoch sind und der damit relativ flach ausfällt. Genau dieser Wechsel der Topographie (glatt, korrigiert) wird auch experimentell bei nicht zu kleinen Spannungen gefunden, wie Abb. 6.6 (a) und (d) zeigen, nur dass die Abstände der glatten bzw. korrigierten Bereiche um etwa den Faktor 5 größer ausfallen, da in Wirklichkeit die Relaxation der $c(2 \times 1)$ -Strukturen nur bei etwa 2 % liegt. Die hier beschriebene Relaxation wird allerdings nur bei hinreichend großen $c(2 \times 1)$ -Bereichen, d.h. bei hinreichend großen lateralen Spannungen, beobachtet. Bei kleinen Inseln tritt sie nicht in Erscheinung (vergl. Abb. 6.1).

Das hier vorgeschlagene Modell der uniaxialen Relaxation der $c(2 \times 1)$ -Rekonstruktion stellt eine Erweiterung des von Caffio et al. vorgestellten Modells dar [101], welches

die hier gefundenen Höhenmodulationen benachbarter Reihen mit einbezieht. Allerdings konnte mit dem STM nur ein Untergitter (vermutlich Nickel) betrachtet werden, womit die Position bzw. die Höhenmodulation des anderen Untergitters nicht zugänglich ist. Die Struktur der Monolage ähnelt der einer NiO(111)-Fläche aufgrund der leicht verzerrten hexagonalen Anordnung der Nickel- und Sauerstoffatome. NiO mit (111)-Orientierung bildet wegen der abwechselnden Lagen von Sauerstoff und Nickel mit wachsender Schichtdicke ein starkes Dipolmoment aus, was bei einer dicken Schicht zu einer oktopolaren Rekonstruktion der Oberfläche führt [102, 103]. In der ersten Lage hingegen bildet sich nach Cafio et al. durch eine Verschiebung des Sauerstoffes gegen den Nickel ein Dipol aus, wobei das Nickel näher am Ag-Substrat liegt als der Sauerstoff [101]. Dies würde bei der Monolage zu einer Erhöhung der Austrittsarbeit gegenüber der unpolaren Bilage führen, wie auch lagenabhängige Berechnungen von Cinquini et al. erkennen lassen [104]. Wie im nächsten Abschnitt mittels STS gezeigt werden wird (Abb. 6.10), kommt es aber eher zu einer Verringerung der Austrittsarbeit der Mono- gegenüber der Bilage. Dies ließe sich erklären, wenn anstatt der Nickel- die Sauerstoff-Lage näher am Ag-Substrat lokalisiert ist. Die Dipolstruktur der Monolage ist durch die elektrostatische Wechselwirkung mit dem Ag-Substrat stabilisiert [101]. Bei erhöhten Temperaturen wandelt sie sich in die NiO-Bilage um, die die stabilere unpolare NiO (001)-Oberfläche aufweist [95].

6.1.2 Inseln der NiO-Bilage und -Trilage

Die beim Heizen der NiO-Monolage beobachtete NiO-Materialumlagerung (Schema aus Abb. 6.5) lässt sich gezielt nutzen, um lokale geordnete Strukturen der NiO-Bilage und -Trilage zu präparieren. Abbildung 6.8 (a) zeigt die Probe nach der Deposition von 0,8 ML NiO bei 380 K (vergl. Abb. 6.1 (a)), die aber anschließend zusätzlich auf 530 K geheizt wurde. In der STM-Abbildung erkennt man auf den Terrassen einer gestuften Ag-Ober-

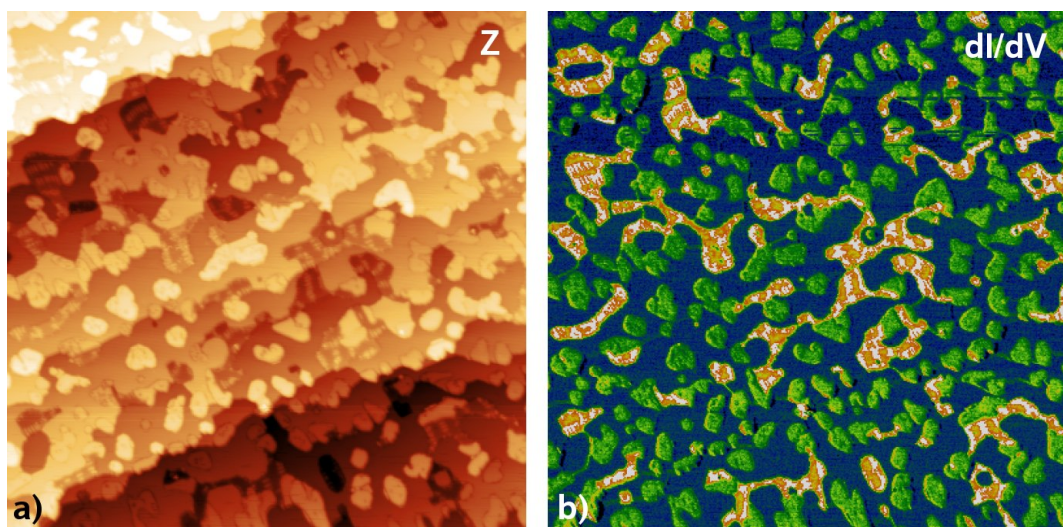


Abbildung 6.8: Topographie- (a) und dI/dU-Bild (b) einer mit einer Menge von 0,8 ML bei 380 K deponierten NiO-Schicht auf Ag(001) (vergl. Abb. 6.1 (a)), die anschließend auf 530 K geheizt wurde. Die Oberfläche weist mehrere Terrassen aufweist. ($U = 2,4 \text{ V}$; $200 \times 200 \text{ nm}^2$)

fläche verschiedene NiO-Strukturen, die sowohl dunkel als auch gleich hell gegenüber der angrenzenden Fläche erscheinen. Die zunächst sich verwirrend darstellende Topographie lässt sich relativ leicht an Hand der simultan gemessenen dI/dU -Daten (Abb. 6.8) erschließen. Bei der gewählten Spannung erscheint Ag in der Farbcodierung dunkelblau. Da die differentielle Leitfähigkeit der freien Ag-Substratoberfläche auf allen Terrassen gleich ist, verschwindet die Terrassenstruktur des Ag-Substrates und man erhält einen reinen Materialkontrast. Die NiO-Inseln erscheinen dagegen in einem orange-weiß und einem grünen Farbton. Es existieren demnach nur zwei verschiedene Inseltypen, die sich bezüglich ihrer differentiellen Leitfähigkeit unterscheiden. Beide Inseltypen sind teilweise im Ag-Substrat eingebettet. Bei den orange-weiß gefärbten Inseln handelt es sich um die NiO-Monolage. Dies wird bei höherer Auflösung klar (Abb. 6.9). Man erkennt dann deutlich die entlang der $[110]$ -Richtung laufenden Reihen der $c(2 \times 1)$ -Überstruktur, wobei sich durch die uniaxiale Relaxation wieder flache und korrigierte Bereiche abwechseln (vergl. Abb. 6.7). Bei den in den dI/dU -Bildern grün gefärbten Inseln handelt es sich dagegen um die NiO-Bilage, die sich durch Umwandlung der Monolage entwickelt hat.

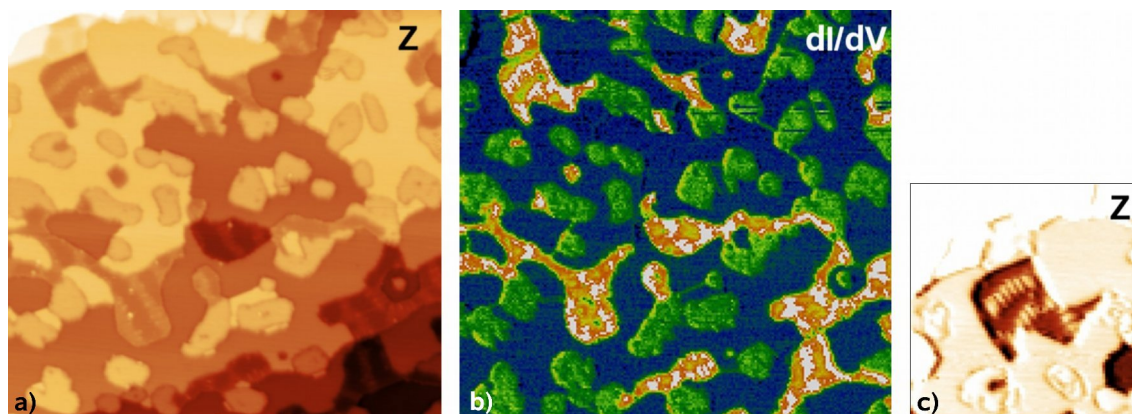


Abbildung 6.9: Topographie- (a) und dI/dU -Bild (b) von Mono- und Bilagen-Inseln (Präparation wie in Abb. 6.8). Die Monolage tritt orange-weiß und die Bilage dunkelgrün im farbcodierten dI/dU -Bild auf. (c) zeigt die kontrastverstärkte Topographie der eingebetteten und relaxierten $c(2 \times 1)$ -Monolageninsel mit flachen und korrigierten Bereichen, die in der linken oberen Ecke in (a) wiederzufinden ist ((a) $U = -2$ V; 100×94 nm² (b) $U = 2,4$ V; 100×94 nm² (c) $U = 2,4$ V; 40×40 nm²).

Zur genaueren Charakterisierung der NiO-Inseln wurden diese im Konstant-Strom-Modus mittels lokaler Einzelpunktspektroskopie untersucht. Die gefundenen Spektren sind in Abb. 6.10 dargestellt, wobei die differentielle Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Tunnelspannung aufgetragen ist. Das unterste Spektrum wurde auf dem korrigierten Teil der NiO-Monolage gemessen. Man erkennt bei rund 2,25 V ein Maximum, das einem Tunnelprozess ohne Feldemission zuzuordnen ist. Ab rund 3,5 V beginnen die Starkverschobenen Bildpotenzialzustände (SS-IPS). Hierbei fällt ein Maximum bei 5,8 V auf, das eine deutliche Asymmetrie zeigt. Mit steigender Quantenzahl n der Bildpotenzialzustände fällt deren Intensität schnell ab. Bei der Messung der flachen Bereiche der NiO-Monolage ergaben sich charakteristische Abweichungen im Spektrum. Zum einen fällt auf, dass das Maximum bei 2,25 V geringer ausgeprägt und leicht verbreitert ist als bei der korrigierten Monolage. Auffällig ist des Weiteren, dass hier ein SS-IPS bei 4,4 V gemessen wird, die beim korrigierten Bereich fehlt. Auch fällt auf, dass der nachfolgende

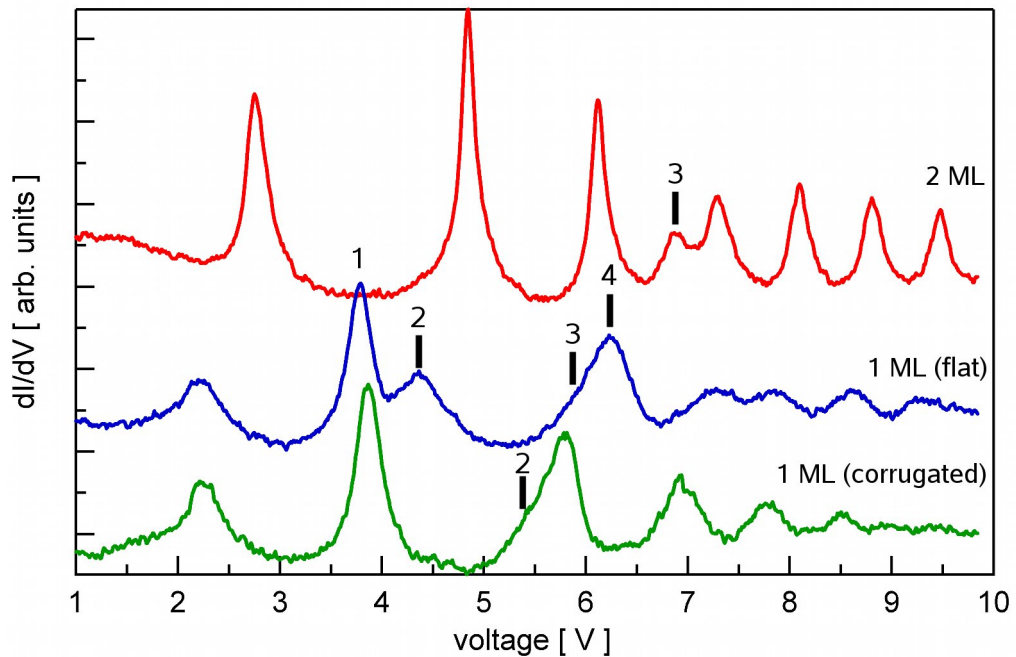


Abbildung 6.10: Einzelpunktspektroskopie der korrigierten (grün) und der flachen (blau) ersten Monolage sowie zweilagiger NiO-Inseln (rot). Dargestellt ist die lokale differentielle Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Tunnelspannung, wobei auf den Tunnelstrom stabilisiert wurde. Einige Maxima der SS-IPS sind mit ihrer Quantenzahl n markiert.

SS-IPS ähnlich asymmetrisch erscheint, wie die im Falle der korrigierten Monolage bei 5,8 V gemessenen Struktur. Allerdings wird sie hier erst bei 6,3 V beobachtet. Für die höheren SS-IPS geht die Intensität der Maxima wieder schnell zurück. Analysiert man die Spektren unter Verwendung von Gleichung 3.13, bei der die differentielle Leitfähigkeit proportional zur Zustandsdichte der Probe ist, so sind die Maxima der ersten Monolage bei etwa 2,3 V den unbesetzten 3d-Zuständen des Ni zuzuordnen. Diese scheinen im korrigierten Bereich stärker lokalisiert zu sein, da dort das Maximum stärker ausfällt. Der Beginn der SS-IPS ab 3,5 V lässt eine Abschätzung der Austrittsarbeit zu, die in der Regel etwa bei den Energien des ersten SS-IPS liegt. Demnach unterscheiden sich die Austrittsarbeiten kaum für beide Bereiche. Aufgrund der Wechselwirkung von Reflektivität und Phase geben die SS-IPS zudem Aufschluss über die unbesetzten Zustände. So deutet für den korrigierten Bereich die Asymmetrie des Maximums (3) auf eine starke Phasenverschiebung hin, wodurch die SS-IPS (2) und (3) sich überlagern und nicht mehr getrennt aufgelöst werden können. Dies kann als Hinweis darauf gewertet werden, dass aufgrund der Ankopplung der Wellenfunktionen des Bildpotenzialzustandes an die Wellenfunktion des Oxids, die energetische Lage des dritten Bildpotenzialzustandes zu kleineren Energien hin verschoben wurde. Diese Deutung gilt analog für die flachen Bereiche der ersten Lage. Die teilweise beobachtete relativ große Halbwertsbreite des SS-IPS lässt sich aus einer relativ kurzen Lebensdauer des Zustandes erklären. Sie kann zudem als Indiz für unbesetzte Zustände im NiO gewertet werden. Eine relativ große Halbwertsbreite findet sich insbesondere für den flachen Bereich der Monolage bei der SS-IPS (2) bei 4,4 V.

Betrachtet man die zweilagigen NiO-Inseln, so zeigen sich im Vergleich zu den Monolagenstrukturen deutliche Unterschiede in den dI/dU -Spektren (vergl. Abb. 6.10). Für Tun-

nelspannungen unterhalb der Feldemission findet sich ein ausgeprägtes Maximum bei 2,75 V. Dieses Maximum entspricht wieder den lokalisierten Nickel 3d-Zuständen. Im Vergleich zur ersten Lage verschieben die 3d-Zustände mit Ausbildung der Steinsalzstruktur in der zweiten Lage um 0,5 eV zu höheren Energien. Aber auch die Zustandsdichte und die Lokalisierung sind erhöht, wie man aus der hohen Intensität und Schärfe des Maximums ablesen kann. Es ist auffällig, dass die SS-IPS der Bilage bei rund 4,5 V beginnen, was als eine Erhöhung der Austrittsarbeit bzgl. der Monolage gedeutet werden kann, die in der Größe von rund 1 eV liegt. Des Weiteren sind der dritte und der vierte SS-IPS aufgrund der Phasenankopplung in ihrer Position verschoben und weisen bezüglich der benachbarten SS-IPS geringere Intensitäten auf. Bedingt durch unbesetzte Zustände in der Bilage verbreiterten und verschieben sich die Maxima. Zwar lassen sich anhand dieser Daten keine quantitative Ergebnisse der Zustandsdichte im Bereich der SS-IPS ableiten, jedoch erlauben sie eine qualitative Diskussion dieses Spannungsbereiches. So wird anhand dieser Spektren verständlich, weshalb sich ein chemischer Kontrast zwischen den verschiedenen Inselstrukturen einstellt, wenn bei einer Tunnelspannung von 2,4 V gemessen wird (Abb. 6.8 und Abb. 6.9). Bei dieser Spannung unterscheiden sich die lokalen differentiellen Leitfähigkeiten deutlich, was verschiedene Intensitäten im dI/dU -Signal zur Folge hat. Anhand der Spektren kann man dann gezielt durch Wahl der Tunnelspannung die jeweilige Leitfähigkeit aufsuchen und den Kontrast der verschiedenen Inseltypen im dI/dU -Bild optimieren. Mittels farbcodierte Darstellungen lassen sich dann die jeweiligen Verteilungen, Inselstrukturen oder Bedeckungen in effektiver Weise bestimmen.

Im Weiteren soll die Spannungsabhängigkeit der Inselhöhen genauer betrachtet werden, um die gemessenen Topographien besser verstehen zu können. Wie schon Abschnitt 3.2 schematisch beschrieben, zeigen die Oxide eine Kontrastumkehr oder anders ausgedrückt eine absolute Höhenänderung zum Substrat, wenn man die Tunnelspannung über die Bandlücke hinweg variiert (vergl. Abb. 3.5). Bei den dünnen oxidischen Schichten ist diese Kontrastumkehr sehr verständlich, denn hier ist es möglich, die Tunnelspannungen soweit zu verringern, dass sich die Fermienergie der Spitze (Probe) unterhalb der unbesetzten Zustände der Probe (Spitze) befindet (vergl. Abb. 3.3). Bei Kenntnis der Lage der elektronischen Zustände und der Bandkanten durch dI/dU -Spektroskopie lässt sich trotz beobachteter Spannungsabhängigkeit der Höhenprofile der tatsächliche Profilverlauf rekonstruieren. Dies wird im Folgenden am Beispiel einer NiO-Bilage gezeigt, die auf der rechten Seite von einer Ag-Lage umschlossen ist, wie in Abb. 6.11 (c) schematisch dargestellt. In einem Spannungsintervall von -3 V bis 4 V wurden Höhenprofile entlang einer Linie für eine zweilagige NiO-Insel (Abb. 6.11 (a)) gemessen und in (b) zusammen aufgetragen. Aufgrund driftbehafteter leicht abweichender Verläufe der Linienprofile liegen die Kanten der Insel nicht exakt übereinander. Für negative Spannungen von -3 V bis hin zu positiven Spannungen von 1 V beträgt die Inselhöhe im Vergleich zum Ag-Substrat auf der linken Seite rund 1,7 Å. Für 2,4 V hingegen weist die Insel eine Höhe von 2,3 Å auf, die sich bis 4 V noch auf einen Wert von 4 Å erhöht. Der Vergleich eines dI/dU -Spektrums der Bilage (Abb. 6.10) mit dem von Ag(001) (Abb. 5.2) zeigt, dass die unbesetzten Nickel 3d-Zustände für die Bilage ab rund 2,5 V zu einem Anstieg der Tunnelkanäle führen, wenn die Fermienergie der Spitze energetisch nahe des Ni 3d-Zustand liegt. Somit muss der Spitze-Probe-Abstand für eine Stabilisierung des Stroms im Konstant-Strom-Modus erhöht werden. Im Silberspektrum hingegen verringert sich aufgrund der Bandlücke um den Gamma-Punkt die Zustandsdichte und damit die Anzahl der Tunnelkanäle. Die Spit-

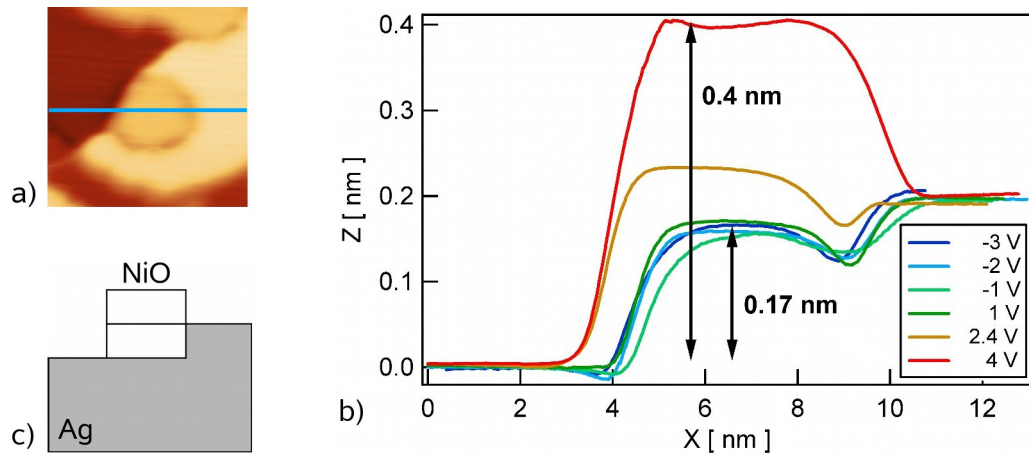


Abbildung 6.11: Topographie (a) und spannungsabhängige Höhenänderung in Linienprofilen (b) einer zweilagigen NiO-Insel. In (c) ist die Struktur schematisch wiedergegeben. Die Tunnelspannungen variieren von -3 bis 4 V. Erklärungen siehe Text ((a) $U = -2$ V; 13×13 nm²).

ze muss hier näher an die Probe heran rücken. Durch den Höhenvergleich zweier elektronisch unterschiedlicher Strukturen überlagern sich dann die Einflüsse der Zustandsdichte und führen zu den beobachteten beträchtlichen spannungsabhängigen Höhenunterschieden. Bei homogenen Oberflächenstrukturen entfällt dieser Effekt aufgrund identischer elektronischer Struktur. Zudem ist auch bei heterogenen Oberflächen, bei denen die Strukturen keine starken Änderungen in der Zustandsdichte aufweisen, die spannungsabhängige Höhenänderung vernachlässigbar.

Ausgehend von diesen Betrachtungen lässt sich der tatsächliche Höhenverlauf der in Abb. 6.11 gemessenen NiO-Insel eindeutig bestimmen. Zunächst könnte man anhand der zwischen -3 und 2,4 V gemessenen Profile meinen, dass die NiO-Bilageninsel um eine Lage in das Ag-Substrat eingebettet ist. Dagegen spricht aber, dass über diesen weiten Spannungsbereich eine Inselhöhe von 1,7 Å gemessen wird, obwohl eine Lagenhöhe von 2,1 Å zu erwarten wäre. Dagegen erhält man bei einer Spannung von 4 V eine Inselhöhe von 4 Å, die rund der doppelten Lagenhöhe entspricht. Da bei einer Spannung von 4 V ein Tunneln in die Ni 3d-Zustände mit ihrem Maximum bei 2,75 eV über dem Fermi-niveau möglich ist, zeigt die NiO-Insel hier praktisch ein nicht-isolierendes Verhalten, was wiederum eine relativ genaue Messung der Topographie erlaubt. Somit ist sichergestellt, dass das in Abb. 6.11 (c) gezeigte Modell der NiO-Insel tatsächlich der Realität entspricht.

In einem weiteren Experiment wurde eine etwa 1,2 ML dicken NiO-Schicht, die bei 375 K aufgedampft wurde, bei 530 K im UHV geheizt. Dabei kommt es zu einer vollständigen Umwandlung der monolagigen Schichten, wobei vorrangig zweilagige Oxidinseln des Typs I entstehen (Abb. 6.12 (a)). Die Inseln haben eine rundliche Gestalt, d.h. aufgrund der relativ hohen Heiztemperatur weisen ihre Ränder keine Vorzugsrichtungen auf. NiO-Monolagenbereiche, die durch die charakteristischen Reihen der $c(2 \times 1)$ -Rekonstruktion erkennbar wären, sind nicht zu beobachten. Daneben findet man auch Inseln I_1 , die scheinbar einen vertieften Rand aufweisen, Inseln I_2 , die scheinbar vertieft vorliegen, sowie Inseln I_3 , die hell, d.h. erhöht erscheinen. Die Materialsensitivität des dI/dU -Bildes (Abb. 6.12 (b)) lässt erkennen, dass neben den Bilagen noch eine zweite NiO-Struktur vorliegen muss. Bereiche dieser Struktur erscheinen in der Abb. 6.12 (b)

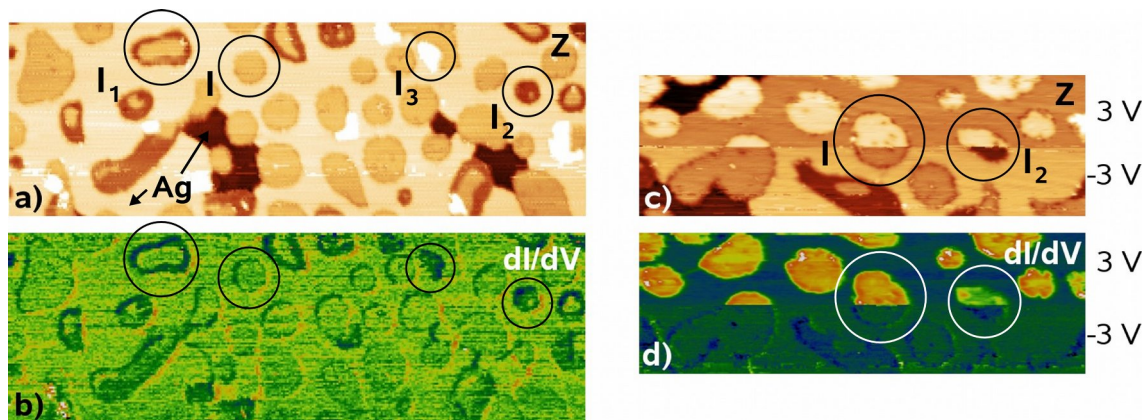


Abbildung 6.12: Topographie ((a), (c)) und zugehörige differentielle Leitfähigkeit ((b), (d)) von NiO-Inseln, die durch Heizen einer 1,2 ML NiO-Schicht (deponiert bei 375 °K) im UHV bei 530 K präpariert wurden. In (c) und (d) wurde in der Mitte der Abbildung die Tunnelspannung von -3 V auf 3 V geschaltet. Es wurden die verschiedenen Inseltypen mit I bis I₃ markiert ((a), (b) U = -3 V; 150×50 nm² und (c), (d) 90×30 nm²).

dunkel und finden sich einerseits an den Randgebieten größerer NiO-Inseln I₁ oder bei Inseln I₂ und I₃. Dies deutet darauf hin, dass sich bei dem Heizschritt neben den zweilagigen Inseln auch bereits dreilagige NiO-Inseln bzw. Inselbereiche bilden konnten. Es stellt sich nun die Frage, in welcher Weise beide NiO-Strukturen im Ag-Substrat eingebettet sind. Abbildung 6.12 (a) kann hierzu nur bedingt zur Aufklärung beitragen. Die Messung wurde bei -3 V vorgenommen, bei denen Topographie und Spannungskontrast zusammen auftreten. Erst bei Tunnelspannungen oberhalb 2,4 V wird die Topographie unverfälscht gemessen (vergl. Abb. 6.11). Abbildung 6.12 (c) und (d) zeigt die Messung eines benachbarten Probenbereiches, die zunächst wie in (a) bei -3 V, dann aber ab der Mitte der Messung bei 3 V vorgenommen wurde. Die Topographiemessung zeigt daher im oberen Bildteil die tatsächlichen Höhenverhältnisse. Gleichzeitig stellt sich durch den Spannungswechsel im dI/dU-Kanal eine Verstärkung des NiO/Ag-Kontrastes ein. Man erkennt, dass nach dem Spannungswechsel die NiO-Inseln alle mit der gleichen Höhe erscheinen, wobei ein Höhenwert von 1 Å bzgl. des Ag-Niveaus gemessen wurde, welcher einer Monolagenhöhe (vergl. Abb. 6.11) entspricht. Demnach sind die in der Regel zweilagigen NiO-Inseln mit einer Lage in das Ag-Substrat eingebettet. Interessant sind nun zwei Inseln I und I₂, die sowohl bei -3 V als auch bei 3 V gemessen wurden. Nach dem dI/dU-Kontrast handelt es sich bei I um eine zweilagige Insel und bei I₂ um eine dreilagige NiO-Insel. Da aber beide bei 3 V mit der gleichen Höhe von 1 Å gemessen wurden, ist nachgewiesen, dass die dreilagige NiO-Insel von zwei Ag-Lagen umschlossen sein muss. Somit lassen sich auch die Strukturen in Abb. 6.12 (a) verstehen, in denen die dreilagigen NiO-Bereiche I₁, I₂ und I₃ auftreten. Bei I₁ liegt demnach der interessante Fall vor, dass dreilagige NiO-Bereiche eine zweilagige NiO-Insel umschließen, wie in Abb. 6.13 verdeutlicht. Diese Struktur kann als Anfangsstadium der grenzflächenbedingten Bildung einer dreilagigen aus einer zweilagigen NiO-Insel aufgefasst werden. Demnach entwickelt sich am Boden der zweilagigen Insel krepfenartig ein dreilagiger NiO-Bereich, der sich im Weiteren zum Zentrum hin verbreitert, bis die dritte Lage vollständig geschlossen ist. In Abb. 6.12 (a) lassen sich alle Zwischenphasen dieses an der NiO/Ag-Grenzfläche ablaufenden Bildungsprozesses der dritten NiO-Lage erkennen. Dieses bisher noch nicht

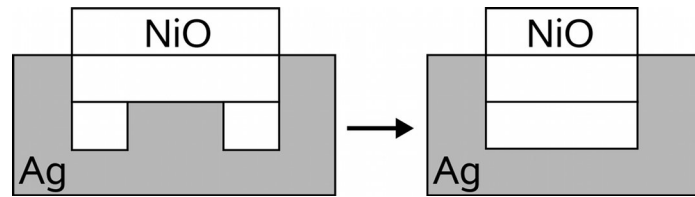


Abbildung 6.13: Modell für das Wachstum einer dreimonolagigen NiO-Insel aus einer zweilagigen. Beide hier dargestellten Inseltypen finden sich in Abb. 6.12 wieder.

beobachtetes Wachstumsverhalten erscheint zunächst ungewöhnlich, denn man würde erwarten, dass die neue Lage sich wie beim Multilagenwachstum vom Zentrum her entwickelt. Das hier beobachtete von der Peripherie her einsetzende Wachstum könnte einerseits durch die Gegebenheiten des Materialtransports bedingt sein. NiO-Material der zweilagigen Insel wird vom Inselrand ausgehend umgelagert. Es könnten aber auch die energetischen Verhältnisse entscheidend einwirken. So wäre es denkbar, dass eingebettete dreilagige Inselränder energetisch bevorzugt sind und demnach ein Wachstum der dritten NiO-Lage vom Zentrum her unterdrückt wird. Allerdings scheint dieser Wachstumsmodus der dritten Lage nicht der Einzige zu sein. Darauf deuten die Inseln I_3 von Abb. 6.12(a) hin. Dabei handelt es sich um einlagig eingebettete dreilagige NiO-Inseln, die oberhalb der zweilagigen Insel aufsitzen und entsprechend höher erscheinen. Diese Inseln sind teilweise auch im Zentralbereich der zweilagigen NiO-Inseln zu beobachten, was vermuten lässt, dass auf der Vakuumseite andere Wachstumsbedingungen vorherrschen.

Abbildung 6.14 zeigt nun das dI/dU -Spektrum einer drei-Lagen dicken NiO-Insel. Man erkennt im Bereich bis 4 V der Tunnelspannung zwei Maxima bei 1,6 V bzw. bei 2,7 V. Die Intensität des ersten Maximums ist etwas höher als die des Maximums bei 2,7 V. Ein Vergleich des Spektrums einer zwei- mit einer dreilagigen Schicht (Abb. 6.10) zeigt, dass es sich bei dem Maximum bei 1,6 eV um einen neuen unbesetzten Zustand handelt, der erst ab der dritten Lage auftritt. Es handelt sich hierbei, wie später genauer diskutiert werden wird, um einen Oberflächenzustand. Dieser ist von unbesetzten Ni 3d-Zuständen

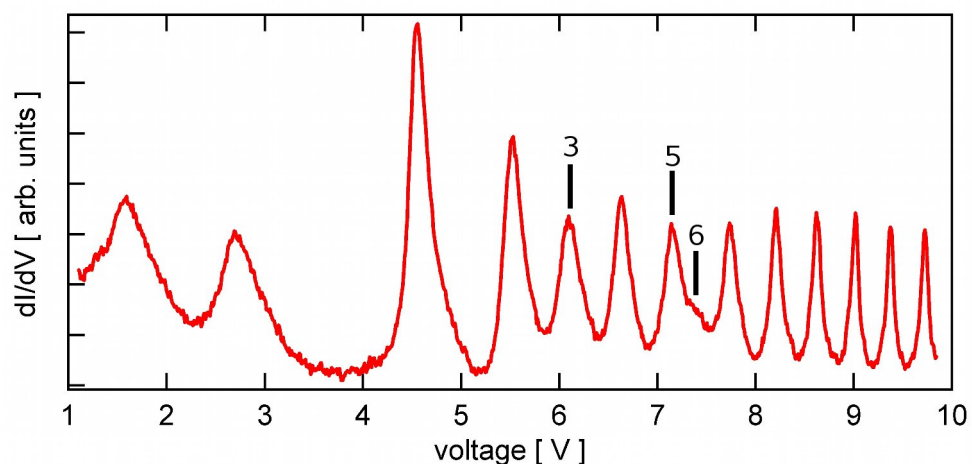


Abbildung 6.14: dI/dU -Spektrum einer dreilagigen NiO-Insel. Charakteristische Maxima wurden mit den entsprechenden Quantenzahlen n markiert.

abgeleitet und besitzt einen d_{z^2} -artigen Charakter, wobei z senkrecht zur Oberfläche gerichtet ist. Für Tunnelspannungen oberhalb 4 V treten die SS-IPS auf, wobei bei einer Spannung von 4,6 V in den ersten SS-IPS getunnelt werden kann. Die Intensität des Maximums entspricht grob der zweifachen Intensität des Maximums bei 2,7 V. Zwischen 7 und 7,6 V, d.h. oberhalb des vierten SS-IPS, lässt sich ein breites Maximum erkennen, das offenbar durch Überlagerung zweier SS-IPS bei 7,2 und 7,4 V entsteht, wobei letztere durch eine Phasenverschiebung zu geringeren Energien hin verschoben ist. Es fällt nun auf, dass die Intensität der SS-IPS bei 6,2, 7,2 und 7,4 V (in Abb. 6.14 markiert) deutlich geringer sind, als die Intensität der benachbarten SS-IPS. Dies deutet darauf hin, dass oberhalb der Fermienergie im Bereich um 6 eV und zwischen 7 und 7,5 eV unbesetzte Zustände im Oxid vorliegen, die von Elektronen besetzt werden können. Damit zeigt das Oxid einen charakteristischen Unterschied zum Ag(001), bei dem die SS-IPS kaum von Bandstruktureinflüssen geprägt sind (vergl. Abb. 5.2).

Im weiteren Verlauf des Experimentes sollen höhere Bedeckungen untersucht werden. Dazu wurde die in Abb. 6.12 gezeigte Probe bei 385 K mit ca. 1,4 ML NiO reaktiv nachbedampft und nachfolgend zur Strukturverbesserung bei 460 K im UHV geheizt. Abbildung 6.15 zeigt die danach bei verschiedenen Spannungen gemessenen Topographie- und dI/dU -Bilder der Probe. Die Spannungen wurden so gewählt, dass sich in (a) ein reiner Topographiekontrast ergibt (Tunnelspannung 2,8 V, vergl. Abb. 6.11) und sich bei den dI/dU -Bildern unterschiedlich dicke NiO-Bereiche unterscheiden lassen. Dabei erscheinen in den dI/dU -Bildern die Ag-Bereiche jeweils dunkelblau. In (b) wird eine Tunnelspannung von 2,8 V verwendet, bei der in die unbesetzten 3d-Zustände des Ni getunnelt wird. Da der 3d-Zustand der Bilage eine höhere Intensität aufweist als der einer dreilagigen Schicht (vergl. Abb. 6.34), erscheinen Bereiche der zweiten Lage hier am hellsten (rot bis hellgrün). Bei (c) wurde mit einer Tunnelspannung von 1,77 V gemessen, so dass hier in den charakteristischen Zustand der dreilagigen Schicht getunnelt wird (Abb. 6.14) und diese

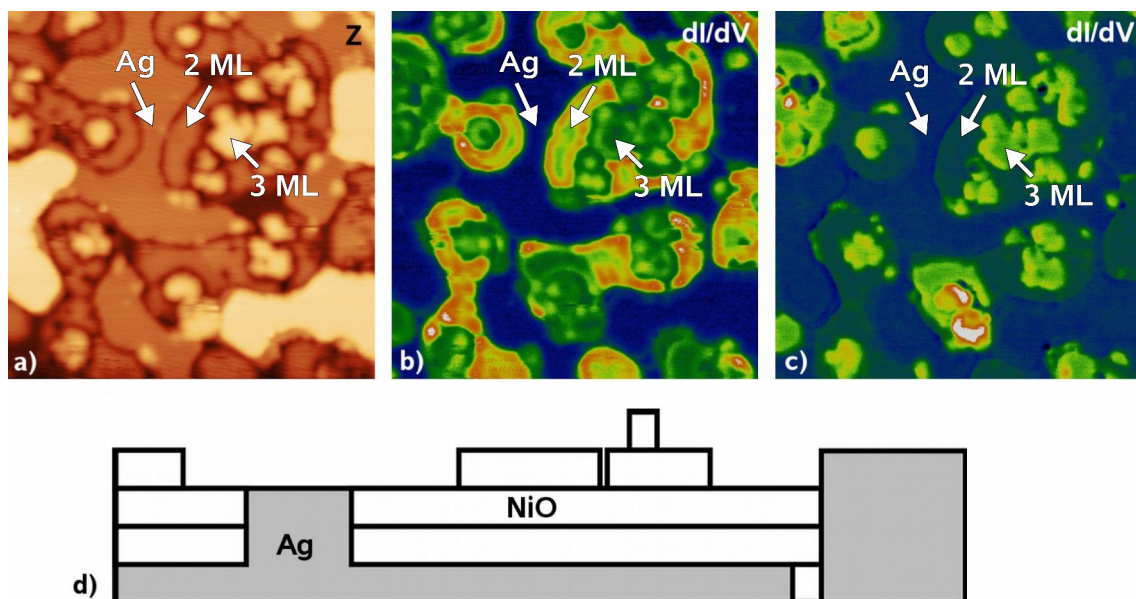


Abbildung 6.15: Topographie- (a) und dI/dU -Bilder (b), (c) der Oberfläche aus Abb. 6.12 nach weiterer NiO-Abscheidung von 1,4 ML und Heizen bei 460 K mit Schema der Verteilung (d) von Ag und NiO-Bilage und -Trilage ((a), (b) $U = 2,8$ V; 50×50 nm² (c) $U = 1,77$ V; 50×50 nm²).

Bereiche hellgrün erscheinen. Überträgt man diese Informationen in das Topographie-Bild, so lässt sich feststellen, dass sich bei der erneuten NiO-Abscheidung der Anteil des Silber an der Oberfläche verringert hat. Innerhalb der Ag-Bereiche befinden sich monoatomare Ag-Stufen, die mit S markiert sind. Diese erkennt man daran, dass sie zwar einen Höhenkontrast aufweisen, aber in der differentiellen Leitfähigkeit nicht von angrenzenden Ag-Bereichen zu unterscheiden sind. Die Ag-Bereiche fassen die NiO-Bereiche vollständig ein, wodurch insbesondere zweilagige NiO-Bereiche auf gleicher Höhe wie die angrenzenden Ag-Bereiche liegen. Es lassen sich aber auch dreilagige NiO-Bereiche erkennen, die sowohl bezüglich den Ag- als auch den zweilagigen NiO-Bereichen das gleiche Höhengniveau aufweisen (Pfeile in (a)). Die NiO/Ag-Ränder sind in der Regel irregulär geformt und weisen nur vereinzelt gerade Kanten auf. Innerhalb der NiO-Bereiche finden sich Inseln der NiO-Trilage, die nach dem Topographie-Bild durch Lagenwachstum on-top entstanden sind. Das Materialverteilungsschema (d) veranschaulicht noch einmal die Einbettungen bzw. die Lage aller gefundenen Ag- und NiO-Strukturen. Im Vergleich zu der geringeren Bedeckung aus Abb. 6.12 vereinigen sich demnach bei höherer Bedeckung die eingebetteten NiO-Inseln zu ausgedehnten Bereichen, die von Ag-Bereichen umschlossen werden.

6.1.3 Drei bis Fünf Monolagen

Abbildung 6.16 zeigt die Messung einer 3,5 ML dicken NiO-Schicht, die bei 380 K präpariert und anschließend auf 590 K im UHV geheizt wurde. Wiederum sind die Topographie (a) und die differentielle Leitfähigkeit (b) zusammengestellt. Anhand des Topographie-Bildes zeigt sich, dass die NiO-Schicht relativ glatt ist. Auf der drei Lagen dicken NiO-Schicht lassen sich lediglich zweidimensionale NiO-Inseln I auf der NiO-Schicht erkennen (Inselhöhe ca. 2 \AA), deren Form nahezu rechteckig ist und deren Kanten entlang der unpolaren [100]-Richtungen laufen. Zudem weist die Schicht zweidimensionale Löcher L auf (Tiefe ca. 2 \AA), die in Abb. 6.16 (a) dunkel erscheinen. Die NiO-Schicht weist dem-

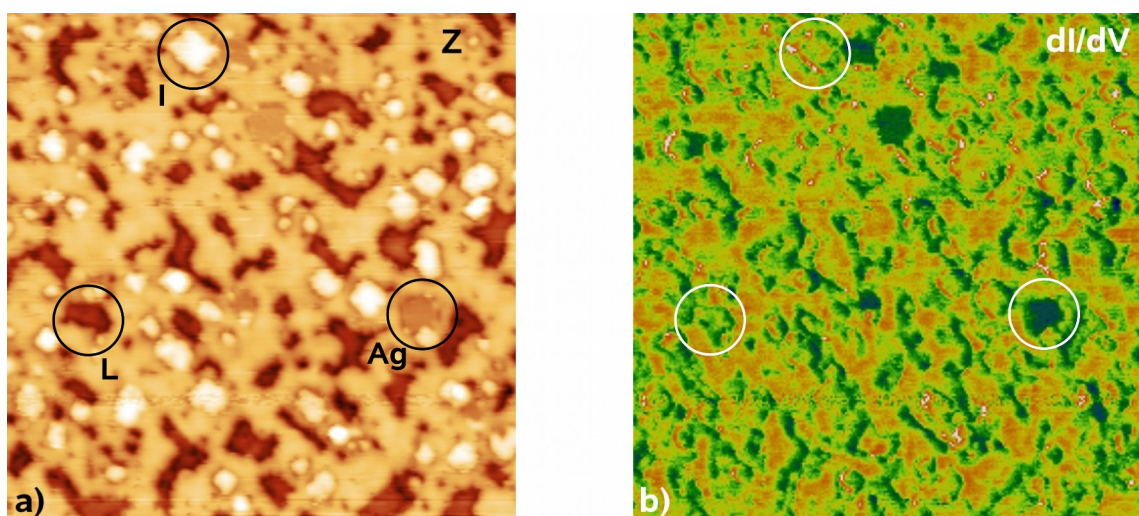


Abbildung 6.16: Topographie- (a) und dI/dU -Bild (b) einer ca. 3,5 ML dicken NiO-Schicht, die bei 380 K Substrattemperatur präpariert und anschließend auf 590 K im UHV geheizt wurde ($U = 3,2 \text{ V}$; $63 \times 63 \text{ nm}^2$).

nach nur drei verschiedene Lagenniveaus auf, was auf ein annähernd perfektes Lage-für-Lage-Wachstum hindeutet. Bei genauerer Betrachtung erkennt man aber, dass auch bei dieser relativ dicken Schicht Ag-Bereiche eingelagert sind. Dies erschließt sich aus dem dI/dU -Bild (b), bei dem die Ag-Inseln als dunkle Bereiche erscheinen (Flächenanteil unter 5%), da die Ag-Bereiche für die gegebene Spannung ein niedrigeres dI/dU -Signal aufweisen. Abbildung 6.17 zeigt eine Detailaufnahme eines Ag-freien Bereiches der NiO-Schicht, die mit -1 V Tunnelspannung gemessen wurde. Bei dieser Spannung ergibt sich eine Mischung aus Topographie und Materialkontrast. Man erkennt wieder die zweidimensionalen Inseln I und Löcher L. Zudem wird eine neue Struktur sichtbar. Dabei handelt es sich um rechteckige Gebiete R, die in der Messung als geringfügige Vertiefungen auftreten. Sie werden gelegentlich auch im Bereich der zweidimensionalen Inseln I bzw. Löcher L beobachtet. Bemerkenswert ist, dass ihre Ränder exakt entlang der [110]-Richtungen laufen. Zudem fällt auf, dass sich in der Nähe der Innenkanten von R helle Bereiche (Pfeile) befinden. Auf diese Strukturen wird später genauer eingegangen.

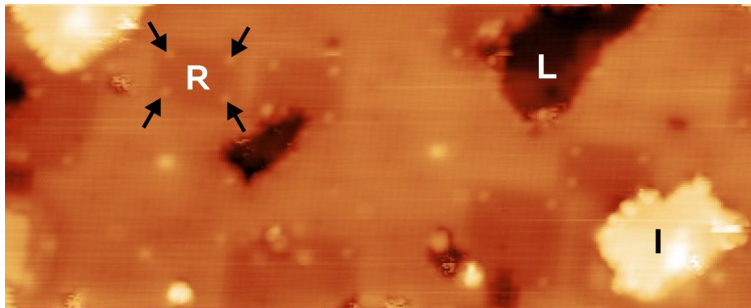


Abbildung 6.17: Topographie-Bild einer 3,5 ML dicken geschlossenen NiO-Schicht. Die geschlossene Lage zeigt zweidimensionale Inseln I und Löcher L. Zusätzlich sind rechteckige dunkle Bereiche erkennbar, die an ihren Kanten helle punktförmige Strukturen (Pfeil) aufweisen ($U = -1$ V; 20×8 nm²).

Zur genaueren Charakterisierung des Aufbaus der hier betrachteten 3 bis 4 ML dicken NiO-Schichten wurden lokale dI/dU -Spektren aufgenommen. Untersucht wurden zunächst Gebiete, die außerhalb der rechteckigen Strukturen R lagen. Dabei konnten auf den Terrassen, d.h. zwischen den Inseln I und den Löchern L, dI/dU -Spektren gemessen werden, wie sie für eine dreilagige NiO-Schicht charakteristisch sind (vergl. Abb. 6.14). Wurde dagegen auf einer der Inseln I gemessen, so ergab sich das in Abb. 6.18 rot eingetragene Spektrum. Da nun die zweidimensionalen Inseln den Beginn der vierten NiO-Lage repräsentieren, kann das hier gemessene Spektrum eindeutig der vierlagigen NiO-Schicht zugeordnet werden. Wird nun auf den glatten Terrassen innerhalb der rechteckigen Bereiche R gemessen, ergibt sich unverwechselbar wieder ein Spektrum, das einer vier Lagen dicken NiO-Schicht entspricht. Demnach muss es sich bei den rechteckigen Strukturen R um NiO-Bereiche mit lokal erhöhter Schichtdicke handeln. Diese werden durch eine zusätzliche rechteckige NiO-Lage gebildet, die sich unterhalb der dreilagigen NiO-Schicht befindet und in das Ag-Substrat eingebettet sind. Analog lassen sich bei Inseln I, die innerhalb der Bereiche R liegen, Spektren messen, die der fünfteiligen NiO-Schicht entsprechen (Abb. 6.18 schwarze Kurve).

Die dI/dU -Spektren von vier- und fünfteiligen NiO-Schichten zeigen erneut Gemeinsamkeiten sowie dickenspezifische Merkmale. Man erkennt wieder den Zustand bei 1,9 V,

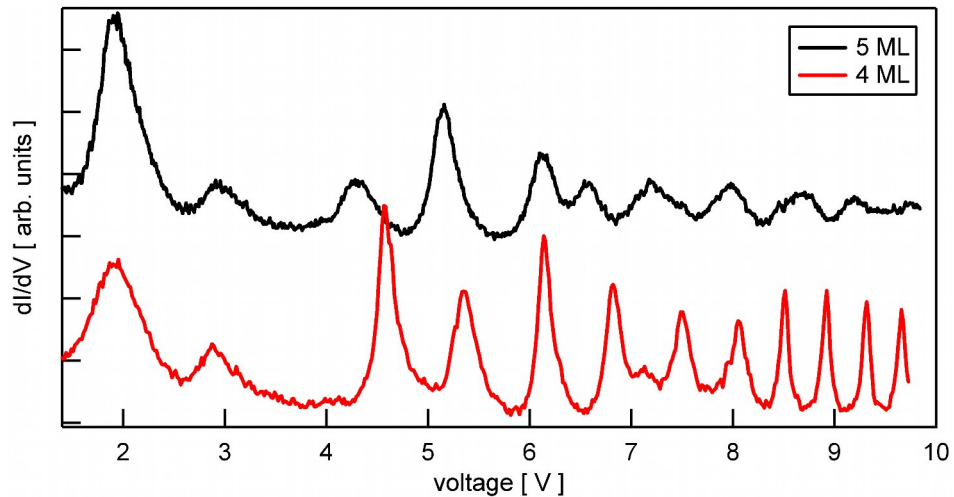


Abbildung 6.18: Lokale differentielle Leitfähigkeit einer 4 Lagen und einer 5 Lagen dicken Schicht dargestellt in Abhängigkeit von der Tunnelspannung.

dessen Intensität mit steigender Lagenzahl zunimmt. Die SS-IPS beginnen oberhalb von 4,2 V. Dabei lässt sich erkennen, dass bei einigen SS-IPS die Intensität im Vergleich zu den benachbarten SS-IPS verringert ist, was auf die Existenz energetisch lokaler Zustände in den jeweiligen Bereichen schließen lässt, wie bereits bei der Trilage diskutiert (Abb. 6.14). In Abschnitt 6.2 werden alle bei den verschiedenen NiO-Schichtdicken gefundenen Spektren nochmals diskutiert und mit theoretischen Modellen verglichen.

Mit den Messungen von Abb. 6.16 und 6.17 ist gezeigt, dass sich auch bei relativ dicken und (lokal) geschlossenen Oxid-Schichten durch gezielte Wahl der Tunnelspannung nicht nur die tatsächliche Oberflächentopographie, sondern auch die innere Lage an der Grenzfläche zum Substrat abbilden lässt. Man erhält somit Informationen von dem Schichtaufbau in drei Dimension. Mittels STS sind zudem quantitative Aussagen über die lokalen Schichtdickenverhältnisse möglich. Abbildung 6.19 gibt hierfür ein weiteres Beispiel. Hierbei handelt es sich um eine NiO-Schicht, die in der gleichen Weise wie die in

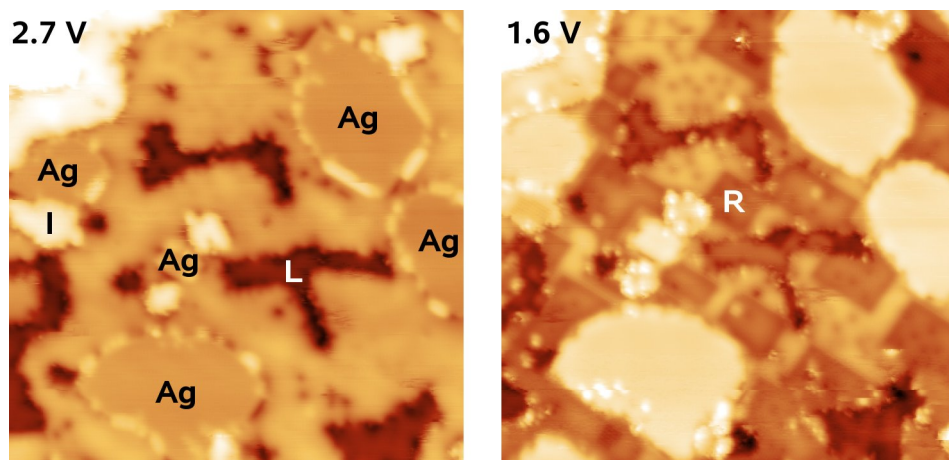


Abbildung 6.19: Topographie-Bild der gleichen Position auf der Oberfläche, jedoch bei zwei verschiedenen Tunnelspannungen gemessen. Die Schicht wurde wie in Abb. 6.16 präpariert ($30 \times 30 \text{ nm}^2$).

Abb. 6.16 gezeigte Schicht präpariert wurde. Die abgeschiedene Menge entspricht wieder 3,5 ML NiO. Dennoch verlief die Schichtbildung in veränderter Weise. Insbesondere war auffällig, dass eine deutlich massivere Bildung von Ag-Bereichen (rund 20 % der Oberfläche) in der NiO-Schicht stattfand. Die genaue Ursache ist unbekannt, doch könnte eine lokal erhöhte Stufendichte des Ag-Substrates vor der Präparation dafür verantwortlich sein. Eine Erhöhte Diffusion des Ag von den Stufenkanten (vergl. Abb. 6.8) führt vermutlich zu einer verstärkten Einbettung von NiO in das Ag-Substrat während der Präparation. Die resultierenden Ag-Bereiche (in Abb. 6.19 markiert) liegen etwa auf gleichem Höhenniveau wie die NiO-Schicht und wurden als solche mittels dI/dU -Abbildung, die hier nicht gezeigt ist, identifiziert. In der Topographie bei 2,7 V Tunnelspannung erkennt man auf der durchgehenden NiO-Schicht wieder lokale Variationen der Schichtdicke durch zweidimensionale NiO-Inseln I und zweidimensionale Löcher L. Misst man bei einer Tunnelspannung von 1,6 V, werden zusätzliche Strukturen sichtbar, die den rechteckigen Bereichen R entsprechen. D.h. hier blickt man gleichermaßen durch die NiO-Schicht hindurch zum Substrat. Es stellt sich nun die Frage, inwieweit die verstärkte Ag-Einlagerung die lokale NiO-Schichtdicke beeinflusst hat. Hierzu wurden lokal dI/dU -Spektren gemessen, wie in Abb. 6.20 gezeigt. Dabei wurden insbesondere Terrassenbereiche zwischen den Strukturen I und L untersucht und zwar außerhalb (rot) bzw. innerhalb der rechteckigen Strukturen (schwarz). Die gemessenen Spektren in (b) zeigen im Bereich bis 4 V

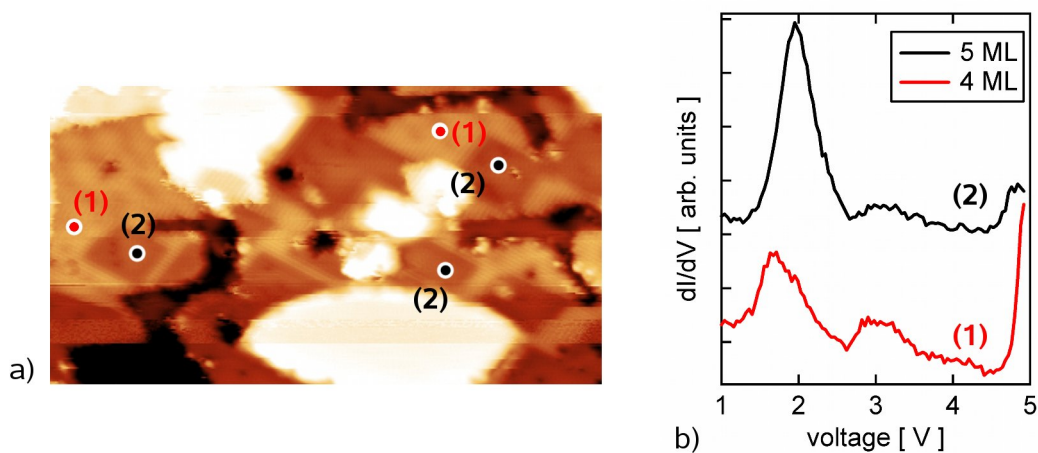


Abbildung 6.20: Topographie-Bild (a) und gemessene dI/dU -Spektren (b) auf der in Abb. 6.19 dargestellten Oberfläche. Die Messpunkte der Spektroskopie aus (b) sind in (a) eingezeichnet ((a) $U = 1$ V; 26×14 nm²).

jeweils zwei Maxima und im Bereich oberhalb 4 V die beginnenden SS-IPS. Das in den rechteckigen Bereichen R gefundene Spektrum (2) weist einen schwachen ersten SS-IPS auf im Unterschied zum Spektrum (1). Vergleicht man die hier gezeigten Spektren mit Abb. 6.18, so zeigen sich in den Spektren die Charakteristiken der vier- bzw. fünfflagigen NiO-Schicht (vergl. Abb. 6.18). Das bedeutet, dass es bei der identischen Präparation (wie in Abb. 6.16) mit einer deponierten NiO-Menge von 3,5 ML zu lokalen unterschiedlichen NiO-Schichtdicken kommen kann. Dabei führen die hier eingelagerten Ag-Bereiche zu einer Schichtdickenerhöhung, gegenüber der geschlossenen Schicht aus Abb. 6.16. Demnach ergibt sich für den hier untersuchten Bereich mit 20 % Ag-Anteil in der Oberfläche (Abb. 6.19) eine Erhöhung der ursprünglichen mittleren NiO-Schichtdicke von 3,5 ML um 0,7 ML.

Des Weiteren kann man mit Hilfe der Spektren aus Abb. 6.20 verstehen, wieso die Strukturen R nur bei hinreichend niedrigen Spannungen einen Kontrast in der Topographie aufweisen. Die ersten unbesetzten Zustände des Oxids befinden sich bei 1,9 V. Misst man bei Spannungen unterhalb des ersten unbesetzten Zustandes, so ist der Spitze/Probe-Abstand geringer als bei Spannung oberhalb des ersten unbesetzten Zustandes. Der hier gefundene Abbildungskontrast entspricht den Fällen (a) und (c) des in Abb. 3.5 vorgestellten Modells. Ein solches Verhalten tritt genau dann auf, wenn die lokale Variation der oxidischen Schichtdicke an der vergrabenen Grenzfläche lokalisiert ist.

Bei den hier untersuchten drei bis fünf ML dicken Schichten gelangen auch STM-Messungen mit atomarer Auflösung. Abbildung 6.21 gibt eine Übersicht und ein Detailbild

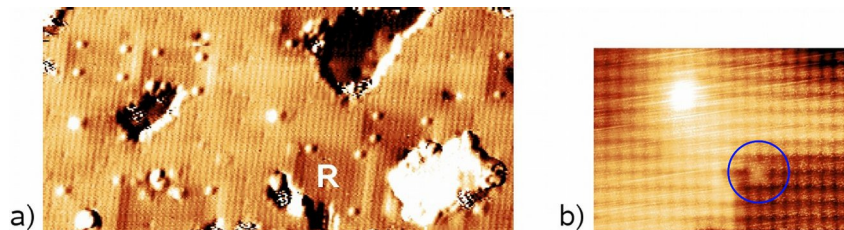


Abbildung 6.21: Atomar aufgelöste Topographie einer im Mittel 3,5 ML dicken NiO-Schicht auf Ag(001) (gleiche Probe wie in Abb. 6.17), wobei (b) in der Mitte von (a) wiederzufinden ist ((a) $U = -1$ V; 17×8 nm² und (b) $U = 0,4$ V; $6,2 \times 4,2$ nm²).

wieder, wobei es sich hier um die gleiche Probe wie in Abb. 6.17 handelt. Aufgrund des pseudomorphen Wachstums von NiO auf Ag(001) ab der zweiten Lage, bildet sich eine (001)-Oberfläche des NiO mit einer quadratischen Struktur aus. Somit lässt sich aus den Messungen eindeutig ableiten, dass die Atome der Oberfläche und nicht etwa der Grenzfläche abgebildet werden. Dies erkennt man daran, dass die atomaren Reihen geradlinig durch die Bereiche R laufen, bei denen die NiO-Ag-Grenzfläche lokal um eine Lage weiter in den Festkörper verschoben ist, d.h. eine weitere NiO-Lage hinzukommt, aber eine Ag-Lage fehlt (Abb. 6.21 (b)). Dagegen wird an Oberflächenstrukturen, wie z.B. an Stufenkanten, ein Reihenversatz auf dem Oxid beobachtet, wie in Abb. 6.22 (a) und (b) zu erkennen ist. Dort ist die Topographie eines vierlagigen und eines fünflagigen Bereiches der NiO-Schicht dargestellt. Die Abbildungen wurden entzerrt und der Kontrast wurde erhöht, um die Korrugation auf beiden Terrassen gleichzeitig sichtbar zu machen. (a) und (b) zeigen die identische Abbildung, wobei in (b) entlang der in [110]-Richtung laufenden Korrugationsreihen rote Linien hinzugefügt wurden, die sich jeweils direkt auf den Reihen befinden. Diese Linien zeigen beim Durchgang durch die Stufe einen Versatz von $\frac{1}{\sqrt{2}}a$, wie er nach der NiO-Struktur der Oberfläche zu erwarten war (Abb. 6.22 (c)). Allerdings ist unklar, ob die hellen Korrugationen in der gemessenen Abbildung durch Sauerstoff- oder Nickel-Atome verursacht sind. Aufgrund der komplexen Korrelationseffekte der Elektronen lässt sich die Zustandsdichte der dünnen Oxidschichten nicht eindeutig zuordnen, so dass die Voraussetzungen für das Verständnis der atomaren Korrugation noch nicht gegeben sind.

Aus den bisher gefundenen Ergebnissen, dass es sich bei den rechteckigen Bereichen R lokale an der vergrabenen Grenzfläche eingebettete NiO-Schichtdickenerhöhung von einer Lage handelt, lässt sich ein Strukturmodell entwickeln. Abbildung 6.23 zeigt das atomare Strukturmodell eines Bereiches R unter einer geschlossenen dreilagigen NiO-

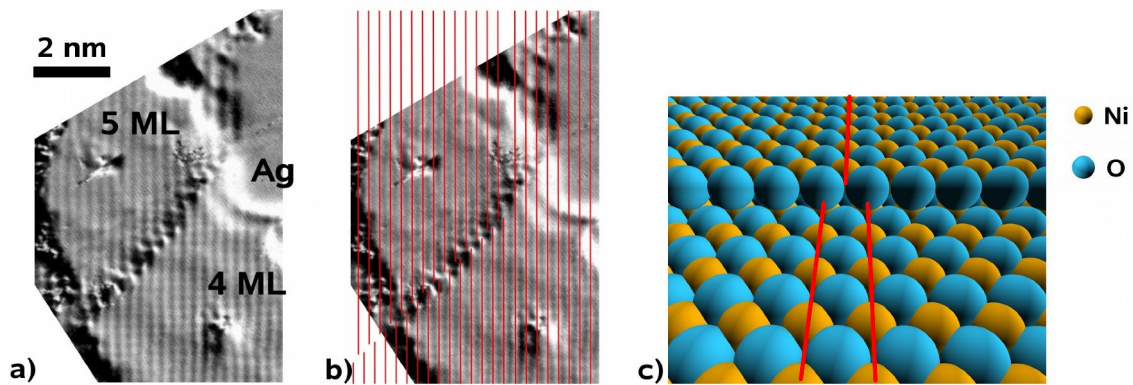


Abbildung 6.22: Atomar aufgelöste Topographie ((a), (b)) eines vierlagigen NiO-Bereiches, der eine lokale Schichtdickenerhöhung um eine Lage auf der Oberfläche aufweist. Die lokalen Schichtdicken sind in (a) gekennzeichnet. Die Topographie in (a) wurde abgeleitet, um die Korrugation auf beiden Terrassen darstellen zu können. In (b) ist der Verlauf der Korrugation aus (a) mit roten Linien entlang der [110]-Richtungen markiert. (c) zeigt das Kugelmodell der (001)-Oberfläche von NiO mit markierten Atomreihen entlang der [110]-Richtung ((a), (b) $U = 1$ V).

Schicht, wobei in (a) bis (d) Schritt für Schritt das NiO eingeblendet wird, um die Struktur an der Grenzfläche zu verdeutlichen. In (a) ist nur das Silber zu erkennen. Es weist ein rechteckiges monolagen tiefes Loch auf, dessen Kanten entlang der [110]-Richtungen verlaufen. Durch Einfügen einer Lage NiO in das Loch ergibt sich die Situation wie sie

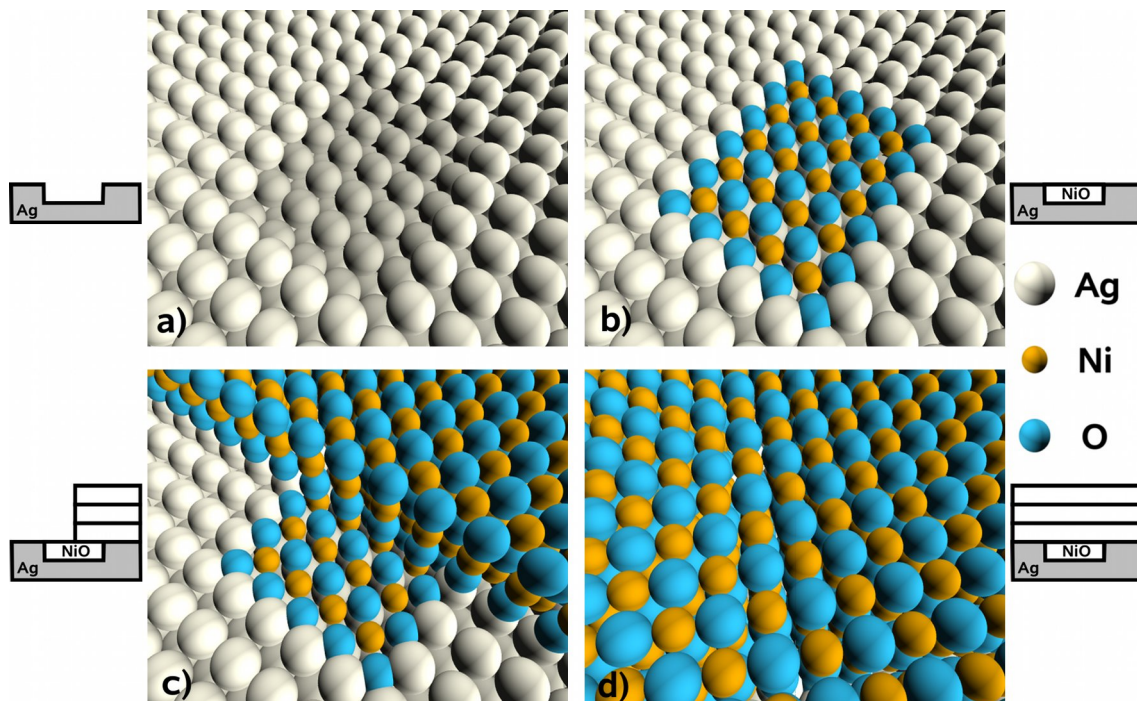


Abbildung 6.23: Strukturmodell der NiO/Ag(001) Grenzflächenaufräumung: (a) nur Ag dargestellt, (b) eingebettete NiO-Lage, (c) zeigt die Einbettung mit der 3 ML NiO-Schicht, die zur besseren Darstellung nur zur Hälfte bedeckt bzw. in (d) voll geschlossen ist. Zur Verdeutlichung ist neben jedem Bild ein schematischer Querschnitt angegeben.

(b) zeigt. Die Sauerstoffatome (blau) befindet sich über den Silberatomen und die Nickelatome (gelb) in den Vierfachmulden des Silbers, wobei sich polare Kanten des Oxids ausbilden. Indem man die Einbettung mit NiO bedeckt (hier mit drei Lagen), ist das Modell komplett ((c), (d)), wobei in (c) zu besseren Darstellung ein Teil der Schicht weggelassen wurde. Die hier gezeigte NiO-Einbettung ins Ag-Substrat kann als weitere Variante der bereits in Abschnitt 6.1.1 diskutierten Aufrauung der NiO/Ag-Grenzfläche betrachtet werden.

Die atomar aufgelösten Messungen lassen auch charakteristische Defektstrukturen erkennen. Bei der 3,5 ML dicken Schicht (Abb. 6.21 (a)) fallen die hellen punktförmigen Strukturen in den Bereichen R auf, wie bereits oben erwähnt wurde. Sie treten insbesondere bei negativen Spannungen deutlich hervor. Da bei negativen Tunnelspannungen die Elektronen immer von der Probe in die Spitze tunneln, bedeutet dies, dass die hellen Eckstrukturen separierte besetzte Zustände aufweisen müssen. Die Eckstrukturen sind aber auch noch bei 0,4 V zu beobachten (blau markiert in Abb. 6.21 (b)). Sie befinden sich in Bereichen der Vierfachmulden der hellen Korrugationen. Bei höherer Spannung verschwindet der Kontrast in der Topographie. Ein ähnliches Kontrastverhalten wird auch bei der 4,5 ML dicken Schicht festgestellt (Abb. 6.24). So zeigt die Topographie (a) atomar aufgelösten NiO-Bereiche, welche an einen Ag-Bereich angrenzen. Innerhalb der NiO-Bereiche (4 ML NiO) erkennt man wieder die dunkler erscheinenden Bereiche R (5 ML NiO). Bei der verwendeten Tunnelspannung von 1 V zeigt sich in der Topographie kein Eckeneffekt C (blau markiert). Allerdings ist hier auffällig, dass die punkartige Ecken-

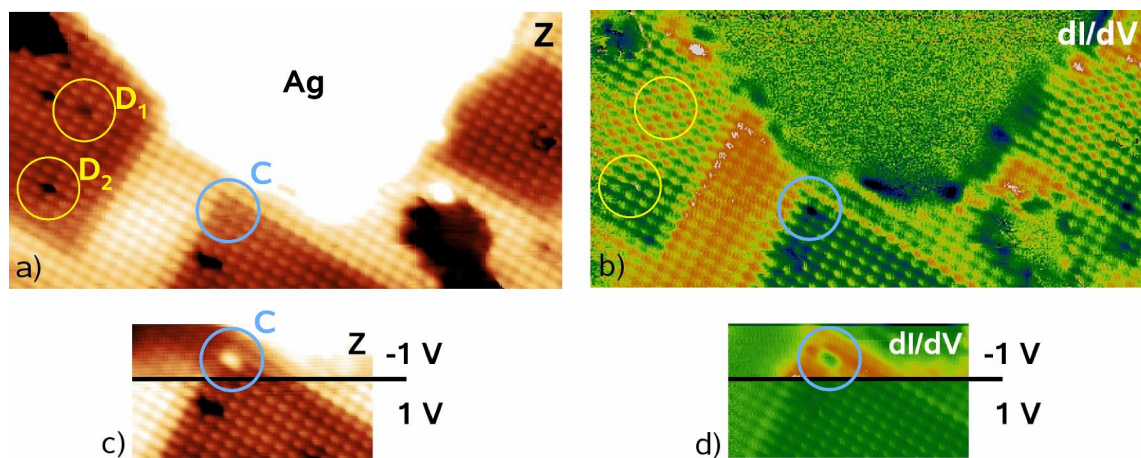


Abbildung 6.24: Atomar aufgelöste Topographie (a) und (c) sowie dI/dU -Bilder (b) und (d) eines vier- und fünflagigen NiO-Bereiches, gemessen an einer angrenzenden Silberinsel. Unterschiedliche Formen von gefundenen Defekten wurden mit D_1 , D_2 bzw. der Eckeneffekt mit C markiert. In (c) und (d) (siehe Eckeneffekt C) wurde die Tunnelspannung während der Messung von 1 auf -1 V geändert. Es handelt sich dabei um die gleiche Oberfläche wie in Abb. 6.19 ((a), (b)) $U = 1$ V; 10×5 nm² und (c), (d) $4,5 \times 2,5$ nm².

defekte in der dI/dU -Abbildung nachgewiesen werden können (Abb. 6.24 (b)). Hier erscheinen sie dunkel, d.h. als Bereiche geringster differentieller Leitfähigkeit. Durch Umschalten der Tunnelspannung von 1 auf -1 V zeigt sich in der Topographie in Abb. 6.24 (c) (unterer Bereich von (a)) eine Änderung der Eckenstruktur. Deutlich tritt auch hier (aber auch im dI/dU -Bild (d)) der Eckeneffekt hervor, der sich wiederum in Bereichen der Vierfachmulden der hellen Korrugationen befindet (vergl. Abb. 6.21 (b)). Bei den Messungen

der 4,5 ML dicken NiO-Schicht in (a) konnten zudem auch Defekte D_1 und D_2 beobachtet werden, bei denen es sich wahrscheinlich um Fehlstellen (z.B. Adatome oder Leerstellen) im Oberflächenbereich handelt. Deren Kontrast ging in den dI/dU -Abbildungen in (b) nahezu verloren, während die punktförmigen Eckendefekte C deutlicher hervortraten. Dies kann als Hinweis darauf gewertet werden, dass die Eckendefekte im Volumen und nicht im Oberflächenbereich der NiO-Schicht lokalisiert sind. Möglicherweise handelt es sich um atomare Fehlstellen, die durch den Abbau von misfit-induzierten Spannungen, innerhalb der in der Grenzfläche eingebetteten NiO-Lage entstehen. Es ist plausibel, dass derartige Spannungen durch entfernen einzelner Atome an den Kanten reduziert werden können. Man würde in diesem Fall erwarten, dass ein Sauerstoffatom aus dem Oxid entfernt wird, da zumeist Sauerstofffehlstellen in Oxiden beobachtet werden [105]. Die Kugelmodelle von Abb. 6.25 zeigen, welche Positionen der O-Atome senkrecht unter der Oberfläche (markiert mit B entlang roter Linie) dabei nach den STM-Daten in Frage kommen. So findet man in (a) für den Fall einer 3,5 ML dicken NiO-Schicht eine Position (B) der O-Fehlstelle, die asymmetrisch zur Randkante liegt (vergl. Abb. 6.21 (b)), wohingegen in (b) für die 4,5 ML dicke NiO-Schicht die O-Fehlstelle symmetrisch zu den Randkanten liegt (vergl. Abb. 6.24 (b), (c)).

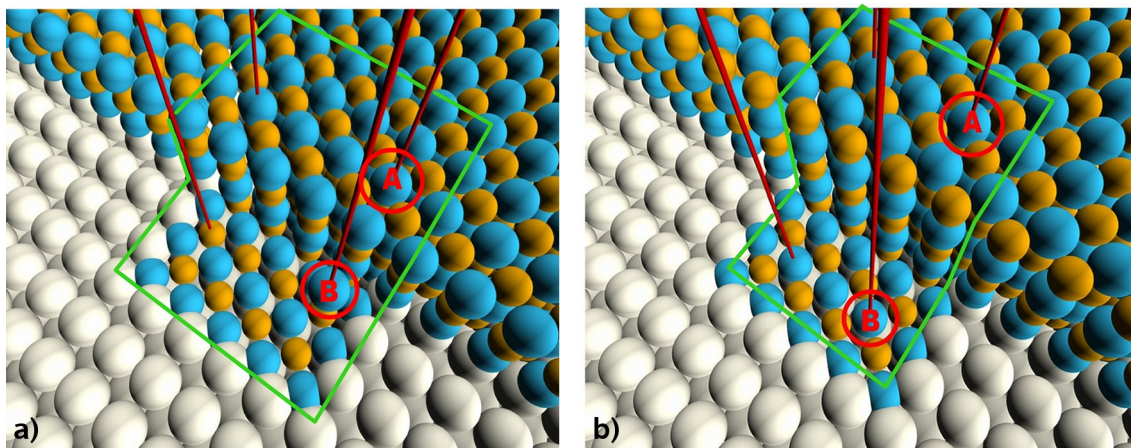


Abbildung 6.25: Modell einer rechteckigen zweidimensionalen NiO-Insel R im Ag-Substrat, die sich unter einer (a) dreilagigen bzw. (b) vierlagigen NiO-Schicht befindet (R-Bereich grün markiert). Die Positionen, an denen die Defekte im STM beobachtet wurden, sind mit roten senkrechten Stäben und in einer Ecke mit A markiert. Einen Einblick in die eingebettete Struktur verschafft der untere Teil des Modells. Mögliche Positionen der Sauerstoffatome, an denen sich die O-Fehlstellen befinden könnten, sind an einer Ecke von R mit B gekennzeichnet.

6.1.4 Dicke Schichten

Zur Präparation von Oxidschichten mit einer Dicke größer als vier Lagen wurde zunächst die thermisch aufgedampfte NiO-Menge erhöht. Dabei zeigte es sich aber, dass auf diesen Schichten keine stabilen Messbedingungen erreicht werden konnten. Aufgrund von Wechselwirkungen zwischen Spitze und Oberfläche kam es beständig zu Spitzenkontakten bzw. Spitzenveränderungen, wobei mehrfach Material aufgenommen bzw. abgeworfen wurde. Abbildung 6.26 (a) gibt hierfür ein Beispiel. Sie zeigt die STM-Messung einer 3,8 ML dicken NiO-Schicht, die bei RT auf dem Ag-Substrat abgeschieden wurde.

Die hellen Bereiche resultieren dabei aus Spitze/Probe-Wechselwirkungen, die Mehrfachspitzeneffekte hervorriefen. Durch moderates Heizen bei Temperaturen um 600 K gelang es, die Messungen zu stabilisieren, wie Abb. 6.26 (b) zeigt. Wahrscheinlich heilen bei dem Heizschritt destabilisierende Defekte aus. Die getemperte Probe in (b) lässt eine geschlossene NiO-Schicht erkennen, die mit zweidimensionalen Inseln bedeckt ist. Aus spektroskopischen Messungen ergibt sich auf den Terrassen eine Schichtdicke von drei NiO-Lagen, während die Inseln der vierten Lage und in seltenen Fällen der fünften Lage entsprechen. In einem weiteren Heizschritt (c) wurde diese Oberfläche auf 710 K ge-

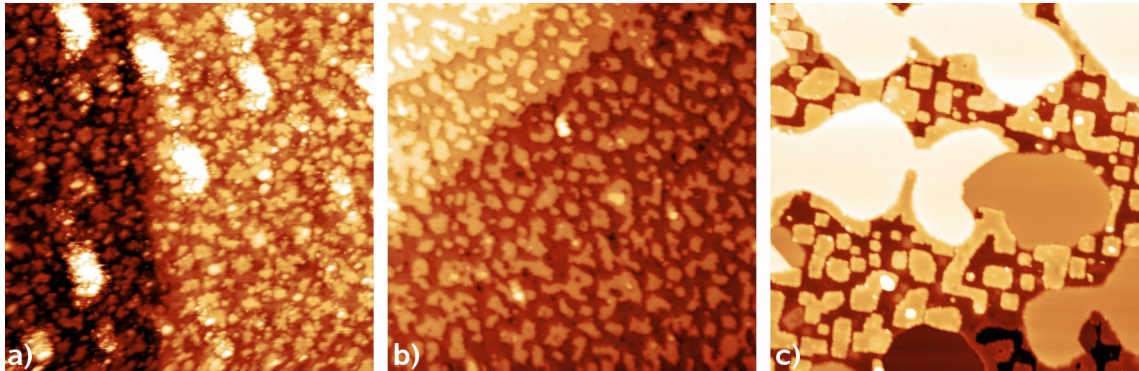


Abbildung 6.26: Topographie einer mit 3,8 ML NiO bei Raumtemperatur bedampften Ag(001) Oberfläche, welche (a) direkt nach der Präparation, (b) nach einem Heizschritt auf 595 K und (c) nach einem Heizschritt auf 710 K gemessen wurde ((a), (b) $U = 2,5$ V; 100×100 nm², (c) $U = -2$ V; 100×100 nm²).

heizt. Dabei zeigt sich eine drastische Umordnung der Schicht, wobei zwei verschiedene Morphologien auf großen zusammenhängenden Bereichen auftreten. Die einen erscheinen sehr glatt, wohingegen die anderen Bereiche mit vielen kleinen rechteckigen Inseln belegt sind.

Um die so erhaltene Oberfläche genauer zu charakterisieren, ist der Bildbereich von Abb. 6.26 (c) in Abb. 6.27 vergrößert mit dem zugehörigen dI/dU-Bild dargestellt. Anhand der lokalen differentiellen Leitfähigkeit kann man die durch Heizen auf 710 K entstandenen Bereiche als Ag-Bereiche identifizieren. Sie erscheinen im dI/dU-Bild dunkelgrün und lassen sich leicht von den NiO-Bereichen unterscheiden. Ein Wachstum von Ag auf NiO-Bereichen kann dort ausgeschlossen werden, da die lokale dI/dU-Einzelpunktspektroskopie auf den Ag-Bereichen (hier nicht gezeigt) das für Ag charakteristische Spektrum aufweist. Wenn Ag auf NiO-Bereichen gewachsen wäre, würden man starke Modifikationen in den dI/dU-Spektren aufgrund von stehenden Wellen in der dünnen metallischen Schicht erwarten [106, 107]. Die Morphologie zeigt atomar glatte Ag-Einbettungen, die nur wenige Stufen S aufweisen. Die dazwischenliegenden NiO-Bereiche sind von zweidimensionalen Inseln bedeckt, deren Randstufen in der Regel entlang den unpolaren [100]-Richtungen laufen. Interessant ist auch, dass die Inseln auf dem Oxid an die unorientierten Kanten der Silberbereiche anwachsen. Das dI/dU-Bild zeigt keinen homogenen Kontrast der NiO-Inseln. Man erkennt im dI/dU-Bild (b) spezifische NiO-Randstrukturen, die darauf hindeuten, dass diese Randstrukturen durch defektinduzierte Zustände, wie sie durch Stufen-, Kinken- oder Eckenplätze hervorgerufen sein können, verursacht sind. Sie erscheinen im dI/dU-Bild dunkelgrün, d.h. sie weisen eine relativ niedrige differentielle Leitfähigkeit auf. In Abschnitt 6.4 wird auf diese Zustände detail-

lierter eingegangen. Die massive Ag-Einlagerung läßt die lokale NiO-Schichtdicke deutlich ansteigen. Im Falle der in Abb. 6.27 gezeigten Schicht liegt der Ag-Flächenanteil bei 50 %. Demnach beträgt bei einer aufgedampften NiO-Menge von 3,8 ML die mittlere Dicke der NiO-Schicht zwischen den Ag-Einlagerungen etwa 7,5 ML.

Die Ag-Einlagerung bietet damit eine einfache Möglichkeit der lokalen NiO-Schichtdickenveränderung. Sie ermöglicht zudem überhaupt erst die Messungen dicker NiO-Schichten. Bei hoher NiO-Schichtdicke traten stets massive Wechselwirkungen zwischen Spitze und Oxid auf, welche den Zustand der STM-Spitze (Form und elektronische Struktur) beständig veränderten und die Messung destabilisierten. Durch die Ag-Einlagerungen entstanden aber stabile metallische Bereiche, auf denen bei Bedarf die Spitze durch gezielte Spannungsimpulse und Probenkontakt gesäubert bzw. von oxidischen Belegungen befreit werden konnte. Zudem ließen sich die auf den Silberinseln gemessenen Spektren als Referenzmessung nutzen, mit deren Hilfe Veränderungen der elektronischen Eigenschaften der Spitze auszuschließen waren.

Durch gezielte dI/dU -Einzelpunktspektroskopie auf Terrassen bzw. den zweidimensionalen Inseln der NiO-Schichten konnte an Proben, wie sie in Abb. 6.27 gezeigt wird, die in Abb. 6.28 wiedergegebenen charakteristischen dI/dU -Spektren von NiO-Schichtdicken zwischen sechs und neun Lagen bestimmt werden. Die jeweilige lokale NiO-Schichtdicke wurde dabei aus der bekannten mittleren NiO-Schichtbelegung, der lokal gegebenen NiO-Belegung bzw. Ag-Einlagerung und der Oberflächentopographie der NiO-Schicht (Terrasse oder Insel) bestimmt. Dabei war noch zu beachten, dass die lokale Schichtdicke auf den NiO-Terrassen durch vergrabene Terrassenstrukturen des Ag-Substrats um eine Lagenzahl variieren konnte. Allerdings ist anzumerken, dass die Messungen nicht an die bei Schichtdicken unter 6 ML gefundenen Spektren anschließen konnten. Insbesondere gelang nicht die großflächige Präparation bzw. Spektroskopie der fünften Lage, wie sie in Abb. 6.18 gezeigt ist und auch auf Inseln der geschlossenen vierten Lage mehrfach reproduzierbar gemessen wurde. Somit ist keine eindeutige Identifikation der Lagenstärke möglich. Jedoch ist durch die genaue Bestimmung der NiO-Bedeckung vor der

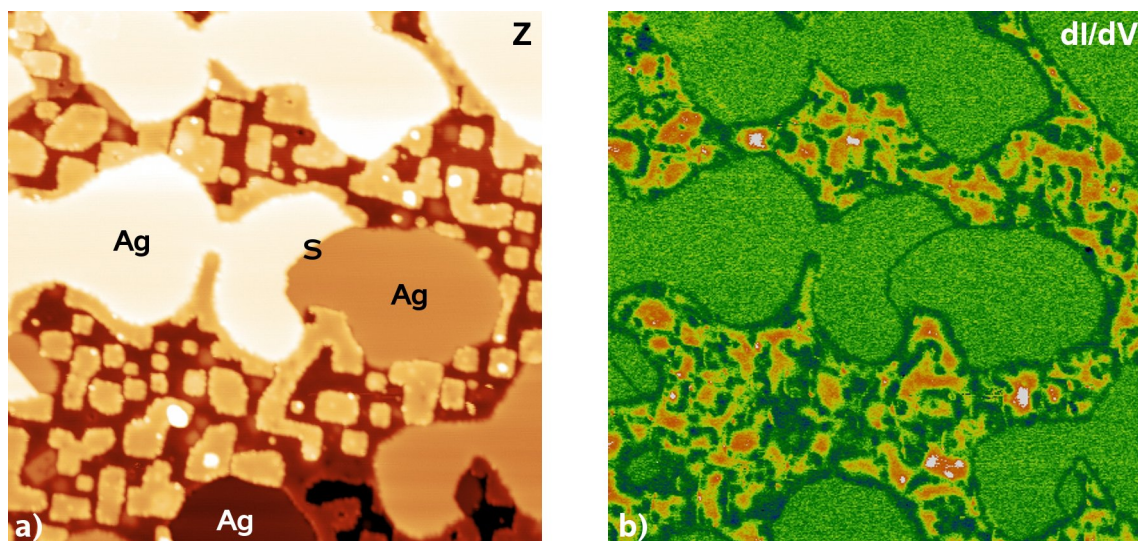


Abbildung 6.27: Topographie- und dI/dU -Bild einer mit 3,8 ML NiO bedampften Oberfläche, die auf 710 K geheizt wurde ($U = -2$ V; 100×100 nm²).

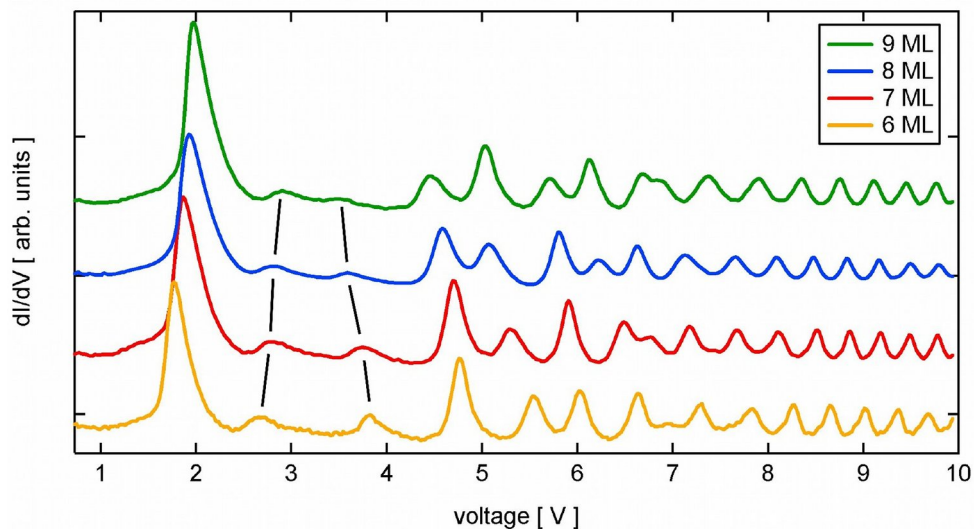


Abbildung 6.28: Lokale differentielle Leitfähigkeit von 6 bis 9 ML dicken NiO-Schichten auf Ag(001).

Ag-Einlagerung und der Bestimmung des Oberflächenanteils des Oxids nach der Ag-Einlagerung eine relativ genaue Abschätzung der lokalen NiO-Dicken möglich. Der Fehler bzgl. der angegebenen Lagendicken (Abb. 6.28) für Schichten über fünf Monolagen beträgt nicht mehr als plus eine Monolage, wobei die dickenabhängige Reihenfolge der Spektren von Abb. 6.28 korrekt bleibt.

Die gemessenen Spektren weisen wieder Gemeinsamkeiten und dickenspezifische Besonderheiten auf. Es kommt zu einer leichten Verschiebung des bereits bei Schichtdicken unter 6 ML beobachteten Zustands bei rund 1,8 eV zu höheren Energien, welcher jeweils als erstes Maximum zu erkennen ist. Des Weiteren ergibt sich eine Verschiebung der unbesetzten Zustände bei 2,7 eV der sechsten Monolage, die bei neun Lagen bei 2,95 eV lokalisiert sind. Dies entspricht einer Verschiebung von 250 meV. Hingegen verschiebt der unbesetzte Zustand bei 3,85 eV bis zur neunten Lage um 300 meV zu niedrigeren Energien (in Abb. 6.28 markiert). Die SS-IPS, die oberhalb von 4,5 eV beobachtet werden, zeigen wieder Modulationen ihrer Intensität, welche wie bei Schichtdicken unter 6 ML auf unbesetzte Zustände hinweisen. Alle bei den verschiedenen Schichtdicken gefundenen dI/dU -Spektren werden im nächsten Abschnitt 6.2 zusammengestellt und dort gemeinsam diskutiert.

Im weiteren Verlauf des Experimentes wurden auf die in Abb. 6.27 gezeigte Probe, bei Raumtemperatur zusätzliche zwei Monolagen NiO deponiert und anschließend für 30 min auf 590 K geheizt. Abbildung 6.29 zeigt das Ergebnis dieser Präparation. Zwei Topographie-Bilder (a) und (b), gemessen an der gleiche Stelle aber mit unterschiedlichen Tunnelspannungen, sind zusammen mit einem dI/dU -Bild (c) dargestellt. Ein Vergleich der Topologie von (a) und (b) lässt erkennen, dass die in (b) aufgeraut erscheinende Bereiche auftreten, welche in (a) als eine glatte Lage mit lokalen Höenschwankungen zu sehen sind. Auf die Ursachen dieser scheinbaren Aufrauung wird später genauer eingegangen. Basierend auf der ursprünglichen Morphologie der Probe (Abb. 6.27) vor der Präparation sind Bereiche niedriger und hoher NiO-Schichtdicke zu erwarten. Anhand des dI/dU -Bildes (c) und lokaler dI/dU -Einzelpunktspektren (hier nicht gezeigt) kann man die in (b)

glatt erscheinende Oberfläche Ag- und NiO-Bereichen niedriger Schichtdicke zuordnen. Im Topographie-Bild (b) erkennt man, dass sich durch das Heizen tiefe, nahezu rechteckige Löcher L bilden konnten. Wie man anhand des dI/dU -Bildes (c), das die Ag-Bereiche homogen dunkel erscheinen lässt, ablesen kann, reichen die Löcher bis zum Ag-Substrat. Die NiO-Kante am Rand der Löcher L verläuft entlang der unpolaren $[100]$ -Richtungen.

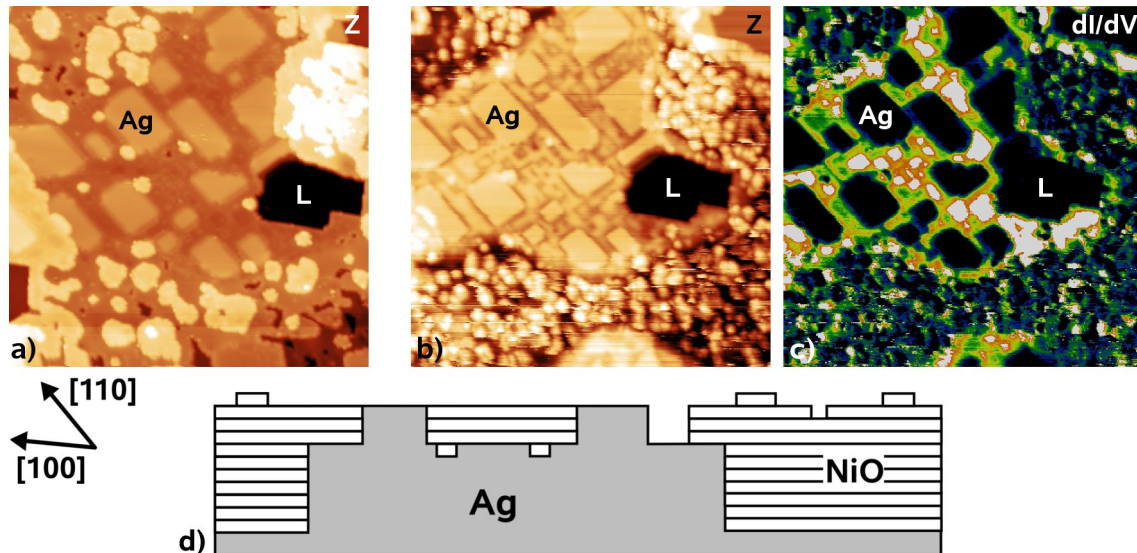


Abbildung 6.29: Topographie- (a), (b) und dI/dU -Bild (c) der Probe von Abb. 6.27, gemessen nach der Deponierung von weiteren zwei ML NiO und nachfolgendem Heizschritt bei 590 K. (d) zeigt das abgeleitete Strukturmodell ((a) $U = -2$ V; 50×50 nm², (b) und (c) $U = 2$ V; 50×50 nm²).

Des Weiteren fallen in (a) im Bereich der niedrigen NiO-Schichtdicke helle zumeist rechteckige Strukturen mit Kanten entlang der $[110]$ -Richtungen auf (markiert mit Ag), die wiederum im dI/dU -Bild (c) den homogenen dunkel erscheinenden Ag-Bereichen zuzuordnen sind. Demnach entstehen wieder Ag- und NiO-Bereiche gleichen Höhenniveaus, wobei die Ag-Bereiche die resultierenden polaren NiO $[110]$ -Randkanten stabilisieren. Die Einzelpunktspektroskopie des die Ag-Bereiche umgebenden Oxids ergab Spektren, die einer dreilagigen NiO-Schicht entsprechen. Daraus lässt sich schlussfolgern, daß beim Heizen Ag in die aufgedampfte zweilagige NiO-Schicht eingedrungen ist, wobei sich die lokale NiO-Schichtdicke von zwei auf drei Lagen erhöht hat.

Die Topographie- (b) und das dI/dU -Bild (c) wurden bei 2 V gemessen. Bei dieser Spannung sind kleine rechteckige Strukturen innerhalb der drei Lagen dicken NiO-Schichtbereiche erkennbar, die im dI/dU -Bild weiß erscheinen. Dabei handelt es sich, wie sich aus Einzelpunktspektroskopiemessungen ergab, um vier ML dicke Bereiche. Diese entstehen durch Einlagerung einer NiO-Lage in das Ag-Substrat, wie bereits bei den drei Lagen dicken NiO-Schichten beschrieben (vergl. Abb. 6.19). Man beobachtet also das gleiche Verhalten wie bei einer ausgedehnten NiO-Schicht, d.h. die Grenzfläche raut auf. Allerdings ist der Effekt der Aufrauung durch Einbettung nur oberhalb der großen vergrabenen Ag-Gebiete zu beobachten, auf denen die NiO-Schichten wenige Lagen dick sind (vergl. Abb. 6.29 (d)).

Die beobachteten Löcher L der NiO-Schicht können als Übergangsstadium der heizinduzierten NiO- bzw. Ag-Materialumlagerung betrachtet werden (vergl. Abschnitt 6.1.1). Es ist zu erwarten, dass bei fortgesetztem Heizen bzw. bei höheren Temperaturen das Silber

auch diese Bereiche ausfüllen wird, bis die Oberfläche des Silbers mit der des NiO wieder abschließt, ähnlich wie es bereits bei der in Abb. 6.27 gezeigten Probe zu beobachten war. Das bedeutet, dass die in Abb. 6.29 (d) abgeleitete Morphologie keinen Zustand zeigt, der bei 590 K stabil ist, sondern einen eingefrorenen Umordnungsprozesses der Oberfläche.

Um thermisch stabilere Oberflächen erhalten zu können, wurde der Umlagerungsprozess durch Heizen bei höheren Temperaturen beschleunigt. Abbildung 6.30 zeigt die Ergebnis-

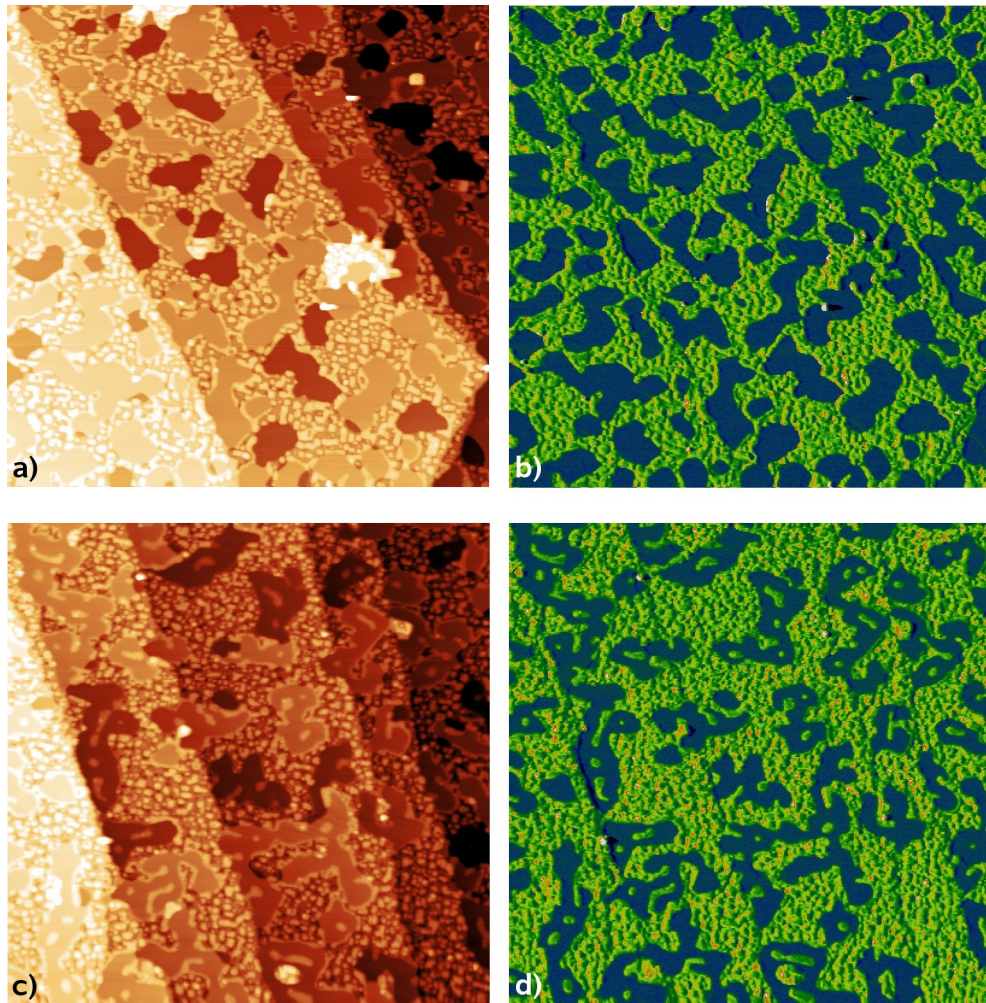


Abbildung 6.30: Topographie- und dI/dU-Bilder von (a), (b) 3,8 ML NiO/Ag(001) und (c), (d) 5,8 ML NiO/Ag(001), gemessen nach einer 15 min Heizen bei 710 K ($U = 3$ V; 400×400 nm²).

se derartiger Heizexperimente für eine 3,8 ML ((a), (b)) und eine 5,8 ML ((c), (d)) dicke NiO-Schicht. Wieder sind Topographie- und dI/dU-Bild kombiniert. Dabei entspricht die Messung (a) und (b) der Oberfläche, die detailliert anhand von Abb. 6.27 diskutiert wurde. Der chemische Kontrast in den dI/dU-Bildern erlaubt eine Unterscheidung in Bereiche aus Silber (dunkelblau) und Bereiche aus NiO (grün). Die Topographie der Oberfläche ist in beiden Proben geprägt durch eine Koexistenz der Ag- und Ni-Bereiche. Beide Gebiete sind bzgl. der geschlossenen NiO-Schichtbereiche gleich hoch bzw. weisen einen Höhenunterschied von einer Lage auf, wobei die geschlossenen NiO-Schichtbereiche höher sind. Auf diesen befinden sich zweidimensionale NiO-Inseln und zweidimensionale Löcher. Deutlich ist in den beiden Topographiemessungen (a) und (c) die vom Substrat

vorgegebene Terrassenstruktur zu erkennen. Beide Proben unterscheiden sich nicht nur hinsichtlich der Schichtdicke des Oxids. Es fällt auf, dass in (d) der Oberflächenanteil von Ag geringer ist als in (b). Zudem ist zu erkennen, dass kleine Oxidinseln innerhalb der großen Silberbereiche eingebettet sind. Dies ist vermutlich auf die Zweischrittdeposition der Schicht (3,8 und 2 ML NiO) zurückzuführen. Die kleinen Inseln zeigen an, dass bei der Probe (c) der Schichtumlagerungsprozess noch nicht vollständig abgeschlossen war.

Um dem stabilen Endzustand näher zu kommen wurde daher diese Probe weiter auf 820 K geheizt. Die Ergebnisse dieses Heizschrittes sind im Topographie- (a) und dI/dU -Bild (b) von Abb. 6.31 zu sehen. Auch hier zeigt sich, dass sich das Nickeloxid eingebettet zwischen den Silberinseln befindet. Die NiO-Gebiete entsprechen im dI/dU -Bild (b) den hellen Bereichen. Man erkennt wieder in der Topographie (a) die durch das Ag-Substrat bedingte Terrassierung der Probe. Auf diesen Terrassen befinden sich Ag-Inseln, die sich um eine Lagenhöhe unterscheiden. Wie der Vergleich mit Abb. 6.30 (d) zeigt, führte die Erhöhung der Heiztemperatur auf 820 K zu einer deutlichen Verringerung des Oberflächenanteils des NiO von 60 auf 50 %. Weiterhin sind alle NiO-Inseln auf den Ag-Bereichen verschwunden, bis auf wenige, sehr kleine, die sich in den Zentren von Ag-Bereichen mit großem Durchmesser befinden. Die Ag-Bereiche weisen eine irreguläre längliche zum Teil auch verwundene Form auf, wobei die schmalen Bereiche in der Regel zwischen 5 bis 30 nm breit sind. Zusammenhängende Ag-Bereiche variieren dabei in ihren Ausdehnungen zwischen 5 bis 200 nm. Man kann die Ag-Bereiche als Säulen innerhalb der NiO-Schicht betrachten, denn ihre Kanten weisen eine hohe Steilheit auf, wie Einzelpunktspektren nahe der Kante (hier nicht gezeigt) und die im Folgenden beschriebenen Messungen belegen. Unter der Annahme, dass das NiO sich nicht in Ag löst, sondern nur seine Schichtdicke auf Kosten seines Oberflächenanteils erhöht, ergibt sich für diese Präparation eine mittleren Schichtdicke von 11,5 ML. Auffällig ist, dass die Form bzw. Ausrichtung der Ag-Inseln nicht durch die vom Ag-Substrat vorgegebenen Stufenkanten bestimmt ist, die man nur in der Topographie (a) wahrnimmt. Betrachtet man allein das dI/dU -Bild (b), so ist keine Vorzugsrichtung zu erkennen.

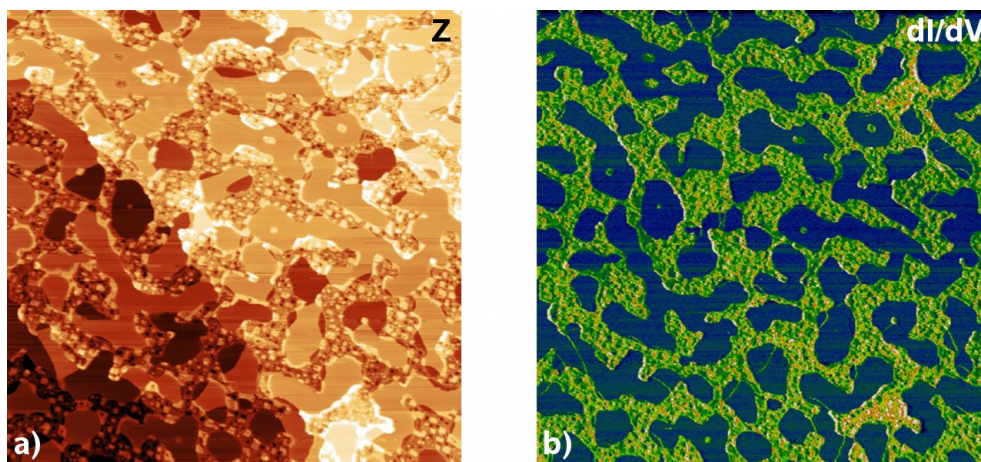


Abbildung 6.31: Topographie- und dI/dU -Bild einer mit 5,8 ML NiO bedampften Silberoberfläche, die auf eine Temperatur von 820 K geheizt wurde. Die hellen Gebiete im dI/dU -Bild entsprechen den NiO-Bereichen ($U = 3,5$ V; 400×400 nm²).

Die Abhängigkeit der Topographiemessung von der Tunnelspannung kann man nutzen, um die Einbettung der dicken oxidischen Schichten in das Silbersubstrat genauer zu untersuchen. In Abb. 6.32 sind drei Topographie-Bilder, die bei drei verschiedenen Tunnelspannungen gemessen wurden, gezeigt. Betrachtet man zunächst das bei -2 V gemessene Bild (a), so erkennt man in der linken oberen Hälfte eine Silberinsel, die von NiO umgeben ist. Die Oberfläche des Oxids weist rechteckige zweidimensionale Inseln und kleine rechteckige zweidimensionale Löcher auf. In beiden Fällen beträgt die relative Dickenänderung eine atomare Lage. An den Rändern zum Silber ist die Tendenz der Inseln erkennbar, sich an das Ag anzulagern. Im mittleren Bild (b) beträgt die Tunnelspannung $1,7\text{ V}$. Die Silberinsel oben links erscheint hier sehr hell, da der Kontrast für das NiO-Niveau optimiert ist. Innerhalb des oxidischen Bereiches sind viele helle, ausgedehnte und punktförmige Strukturen erkennbar, die zumeist den Kanten der NiO-Inseln folgen, wie der Vergleich zur Topographie von (a) zeigt. Aber auch an den Rändern der zweidimensionalen NiO-Löcher sowie auf den Terrassen dazwischen findet man punktförmige Strukturen. Diese Strukturen sind vermutlich Defektzuständen zuzuordnen, die sich am Rand einer Insel bzw. eines Loches ausbilden. Da sie in der Topographie hell erscheinen, also eine größere Höhe aufweisen, als die sie umgebenden defektarmen Gebiete, kann man auf die Existenz von unbesetzten Defektzuständen schließen, die sich im Bereich von E_F bis $1,7\text{ eV}$ befinden. In Abschnitt 6.4 werden diese Defektzustände genauer charakterisiert. Des Weiteren ist im Bereich des Oxids ein scheinbar eingesenkener Bereich zu erkennen, der mit einer blau gepunkteten Linie markiert ist. Bei diesem Bereich handelt es sich wieder um ein Gebiet, bei dem an der vergrabenen Grenzfläche eine bzw. mehrere zusätzliche NiO-Lagen eingebettet sind und somit bei unbeeinflusster Oberflächenmorphologie die lokale Schichtdicke erhöht ist. Dies lässt sich an dem bei $1,7\text{ V}$ gegebenen Kontrastverhalten im Topographie-Bild verstehen. Für die Topographiemessung wird im Modus konstanten Stromes gemessen. Da bei der gewählten Tunnelspannung von $1,7\text{ V}$ für dickere NiO-Schichten kaum Zustände zu erwarten sind (vergl. Abb. 6.28), wird in die Bandlücke des Oxids getunnelt. Dabei tritt der in Abschnitt 3.2 beschriebene und durch Spannungsabfall im Oxid bedingte Kontrastmechanismus auf, der dazu führt, dass die Spitze bei dickeren Oxidschichten näher zur Probe rückt, als bei dünneren Oxidschichten. Dies führt zu ei-

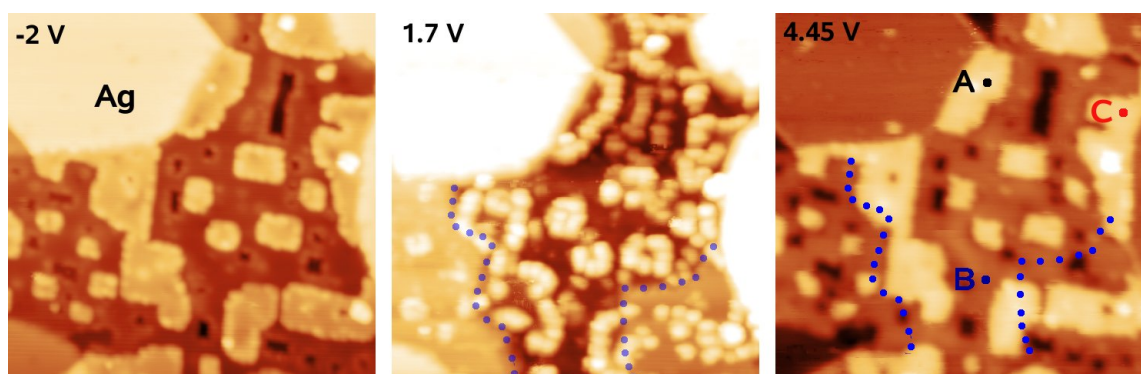


Abbildung 6.32: Vergleich der Messung des Topographie-Bildes einer Position, bei drei verschiedenen Spannungen. Zwischen den Ag-Inseln befindet sich eine eingebettete im Mittel $9,5\text{ ML}$ dicke NiO Schicht. Die Grenze zwischen unterschiedlichen NiO-Schichtdicken ist durch blaue Punkte gekennzeichnet und die Spektroskopiepositionen aus Abb. 6.33 wurden farblich markiert. Probe präpariert wie in Abb. 6.30 (c), (d) ($40 \times 40\text{ nm}^2$).

ner scheinbaren Vertiefung der in (b) gezeigten Topographie. Hinweise auf die zusätzlich eingelagerten NiO-Lagen finden sich weder bei 4,45 V (Abb. 6.32 (c)), noch bei -2 V Tunnelspannung. Vergleicht man die Topographie bei 4,45 V, bei der in unbesetzte Zustände getunnelt wird, mit der Topographie bei -2 V, bei der aus besetzten Zuständen getunnelt wird, so findet man erneut einen spannungsabhängigen Höhenunterschied von Silber zu NiO. Für 4,45 V ergibt sich dabei der unverfälschte Topographie- bzw. Höhenkontrast (vergl. Abb. 6.11). Demnach betragen die Höhendifferenzen zwischen Silber und NiO 2,1 Å (entspricht einer NiO-Lage).

Es wurde nun versucht, auch bei der in Abb. 6.32 gezeigten Probe eine dickenspezifische Einzelpunktspektroskopie vorzunehmen. Allerdings zeigte es sich, dass die gemessenen Spektren nicht mehr eindeutig einer entsprechenden Lagendicke zugeordnet werden konnten. Abbildung 6.33 zeigt drei Spektren A, B, C, deren Messpositionen in Abb. 6.32 markiert wurden. Bei dem Vergleich von Spektrum A, das auf einer Insel, und B, das auf der geschlossenen Lage gemessen wurde, erkennt man für Spannungen oberhalb von 4,5 V kaum Abweichungen, obwohl sich die lokale Schichtdicke um eine Lage unterscheiden müsste. Lediglich im Bereich zwischen 1,5 bis 3,5 V sind Unterschiede bemerkbar. So verschiebt sich sowohl das erste Maximum von 1,84 V nach 2,15 V als auch

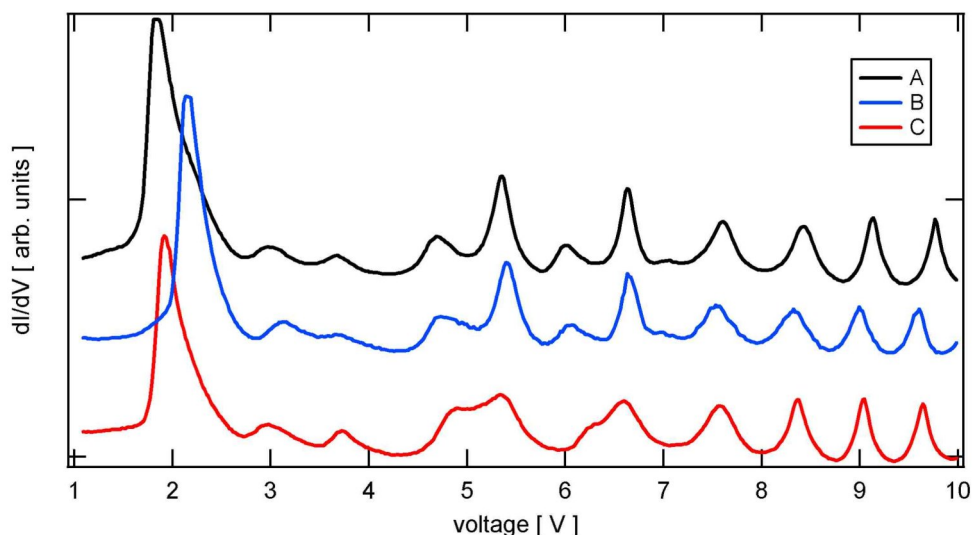


Abbildung 6.33: Lokale differentielle Leitfähigkeit gemessen an drei Positionen A, B und C, die in Abb. 6.32 markiert sind.

das zweite Maximum von 3 V nach 3,14 V. Vergleicht man die Spektren A und C, die beide auf Inseln, d.h. eigentlich auf dem gleichen Schichtdickenniveau gemessen wurden, ergeben sich für Spannungen bis 4,5 V wie erwartet zunächst kaum Unterschiede. Doch zeigen sie für Spannungen bis 7,5 V im Bereich der SS-IPS deutliche Abweichungen. Die Gründe der unerwarteten Übereinstimmungen zwischen den Spektren A und B und der unerwarteten Abweichungen zwischen den Spektren B und C sind zur Zeit noch unklar. Jedoch können sie nicht auf Randeffekte zurückgeführt werden, da hier stets hinreichend weit von den Stufenrändern entfernt spektroskopiert wurde. Eventuell sind diese Unstimmigkeiten auf Defektzustände zurückzuführen. Jedenfalls scheint mit dem hier untersuchten Schichtdickenbereich (10 - 12 ML) die Grenze der dickenspezifischen dI/dU-Spektroskopie erreicht zu sein. Dies ergibt sich daraus, dass sich mit zunehmender

Lagenanzahl die Gestalt der Spektren nur noch geringfügig ändert, was als Ausbildung einer volumenartigen elektronischen Struktur interpretiert werden kann. Eine Bestimmung der Schichtdicke anhand von dI/dU -Spektren ist somit nur bei Schichtdicken unter 10 ML möglich.

6.2 Schichtdickenaufgelöste elektronische Eigenschaften

Im vorangegangenen Unterabschnitt wurde hauptsächlich auf die strukturelle Eigenschaften der NiO-Schichten eingegangen. Im Folgenden werden die elektronischen Eigenschaften anhand von schichtdickenaufgelösten Spektren genauer charakterisiert. Abbildung 6.34 fasst die für verschiedene NiO-Schichtdicken im Modus konstanten Stroms gemessenen Spektren in einer nach Lagendicke sortierten Gegenüberstellung zusammen. Der Precursor der ersten Monolage wurde nicht mit aufgenommen, da hier die NiO-Steinsalzstruktur noch nicht vorliegt. Deutlich lassen sich zwei Bereiche unterscheiden, die sich oberhalb bzw. unterhalb von 4 V befinden und jeweils charakteristische Strukturen im dI/dU -Spektrum zeigen. Im Bereich unterhalb 4 V kann man die Strukturen der differentiellen Leitfähigkeit allein auf die Veränderungen der NiO-Zustandsdichte zurückführen (Gleichung 3.13). Man erkennt, wie beginnend mit der dritten Monolage ein Maximum bei 1,6 V auftritt, welches bei zwei Lagen noch nicht vorhanden ist. Mit steigender Schichtdicke verschiebt dieses Maximum zu höheren Energien, bis es sich bei einer neunlagigen Schicht bei etwa 2 V wiederfindet. Des Weiteren ist mit der Komplettierung der sechsten ML ein deutlicher Anstieg der Intensität dieses Maximums zu verzeichnen. In Zusammenarbeit mit der Fachgruppe "Theoretische Physik" der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg um Prof. Hergert konnte dieses Maximum einem $3d_{z^2}$ -artigen Oberflächenzustand des NiO zugeordnet werden. Dabei wurde mittels der Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) Methode, unter Verwendung einer lokalen Spindichtnäherung (LSD) und einer Selbstwechselwirkungskorrektur (SIC), die lagen- und spin-aufgelöste elektronische Struktur von NiO(001)/Ag(001) berechnet. Sowohl für eine ferromagnetische (FM) als auch für die antiferromagnetische Kopplung der Spins ergab sich dabei die Ausbildung eines Oberflächenzustandes, der beginnend mit der dritten Lage nur in der obersten NiO-Lage auftritt. Für eine zwei Lagen dicke NiO-Schicht auf Ag(001) ergaben die Rechnungen, dass hier der Oberflächenzustand fehlt. Auch in den gemessenen dI/dU -Spektren ist sowohl die Ausbildung dieses $3d_{z^2}$ -artigen Oberflächenzustands ab der dritten Monolage als auch seine mit der Lagenzahl zunehmende Ausprägung deutlich zu beobachten. Dieser Oberflächenzustand wurde schon von Dudarev et al. berechnet, jedoch auf der (001)-Oberfläche eines NiO-Volumenkristalls [108]. In den Rechnungen für NiO/Ag(001) finden sich zudem rund 1 eV oberhalb des Oberflächenzustandes Ni $3d_{xy}$ -artige Zustände wieder, die dem zweiten Maximum der gemessenen Spektren in Abb. 6.34 entsprechen. Diese Zustände werden auf einer zweilagigen Schicht bei 2,75 V gemessen und verschieben bei der dritten Lage nach 2,6 V. Mit zunehmender Schichtdicke sinkt die Intensität und der Zustand verschiebt etwa 300 mV zu höheren Spannungen. Ab der sechsten Lage ist ein drittes Maximum bei 3,75 V zu beobachten, das vermutlich einem unbesetzten Volumenzustand des Oxids zuzuordnen ist. Dieser Zustand verschiebt kontinuierlich bis zur neunten Monolage zu niedrigeren Spannungen, wobei das Maximum dort bei 3,5 V liegt. Für diesen Energiebereich liegen allerdings noch keine Rechnungen

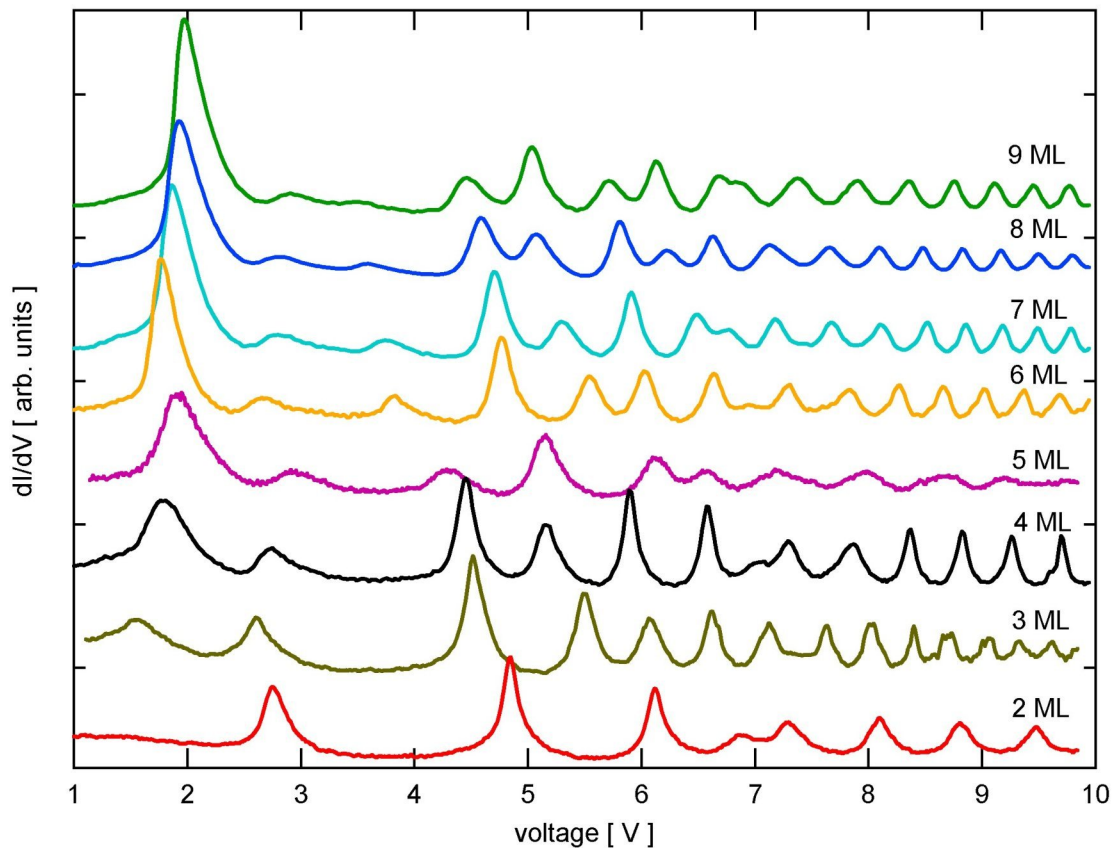


Abbildung 6.34: Zusammenstellung der bei verschiedenen lokalen NiO-Schichtdicken in Modus konstanten Stroms gemessenen dI/dU -Spektren.

vor.

Der andere Spannungsbereich, der sich oberhalb 4 V erstreckt, ist durch die SS-IPS geprägt. Diese sind durch die Ankopplung an die Zustände der Probe beeinflusst, so dass sich bis hin zur neunten Lage dickenspezifische Modifikationen der SS-IPS Maxima ergeben. Vergleicht man die NiO-Spektren mit dem Spektrum von Silber (Abb. 5.2), so ergibt sich für erstere ein viel komplexeres Verhalten der SS-IPS-Strukturen. Es treten einerseits breite und niedrige und andererseits auch ausgeprägte und scharfe Maxima auf. Zudem variieren teilweise die Abstände zwischen den Maxima. Die niedrigen Maxima weisen dabei auf eine kurze Lebensdauer des SS-IPS hin, da eine kurze Lebensdauer eine große Energieunschärfe impliziert. Scharfe Maxima entsprechen hingegen einem langlebigen Zustand. Große bzw. sehr kleine Abstände zwischen den Maxima sind die Folge von Phasenverschiebungen, die sich aus den Ankopplungsbedingungen der Elektronenwelle an die Phase der Wellenfunktionen in der Probe ergeben. Des Weiteren sind resonante Zustände zwischen den Grenzflächen Vakuum-Oxid und Oxid-Metall zu erwarten, die durch die Reflexion der Elektronenwelle an den Grenzflächen entstehen. Diese sollten sich mit den Modifikationen der Bildpotenzialzustände durch die Zustände des Oxids überlagern. Zusammenfassend stellt Abb. 6.35 die hier gefundenen Verschiebungen des Zustände des NiO und des SS-IPS ($n = 1$) dickenabhängig dar. Betrachtet man den Verlauf des ersten SS-IPS (blau) und vergleicht diesen mit dem Verlauf des vermutlich zweiten Ni 3d-Volumenzustandes (grün), so erscheint es so, als würde der erste SS-IPS in die-

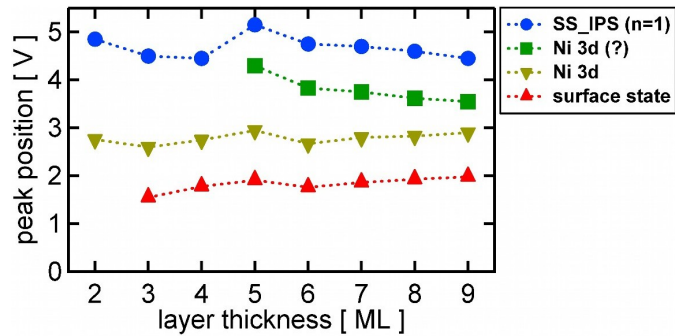


Abbildung 6.35: Dickenabhängige Verschiebung der in Abb. 6.34 gefundenen Zustände bis zum ersten SS-IPS von NiO/Ag(001).

sen Zustand ab der fünften NiO-Lage übergehen. Dies kann allerdings nicht weiter belegt werden

Neben den unbesetzten Zuständen sind auch die besetzten Zustände des NiO mittels STS im negativen Spannungsbereich zugänglich. Bis zur dritten Lage zeigten sich bei negativen Spannungen keine markanten Strukturen. Beginnend mit der vierten Lage konnte allerdings ein charakteristischer Zustand gemessen werden, der in Abb. 6.36 am Beispiel einer sechslagigen Schicht vorgestellt wird. Man erkennt ein deutliches Maximum, das bei $-1,4$ V auftritt. Bei etwa $-1,8$ V wird auch in der Photoelektronenspektroskopie (PES) ein Zustand nachgewiesen [18, 109]. Dabei handelt es sich um den obersten unbesetzten Volumenzustand des Ni, welcher aus dem Photoemissionsendzustand der $d^8 \rightarrow d^8 L$ Anregung stammt. Das bedeutet, dass ein Elektron aus einem Ni-3d⁸ Zustand heraus das Nickel verlässt, wobei ein Ladungstransfer vom umgebenden Sauerstoff das entstandene Elektronenloch im Nickel abschirmt. Dies hat zur Folge, dass das herausgelöste Elektron eine geringere Bindung an das Nickel spürt. Im Spektrum führt dies zu einer Verschie-

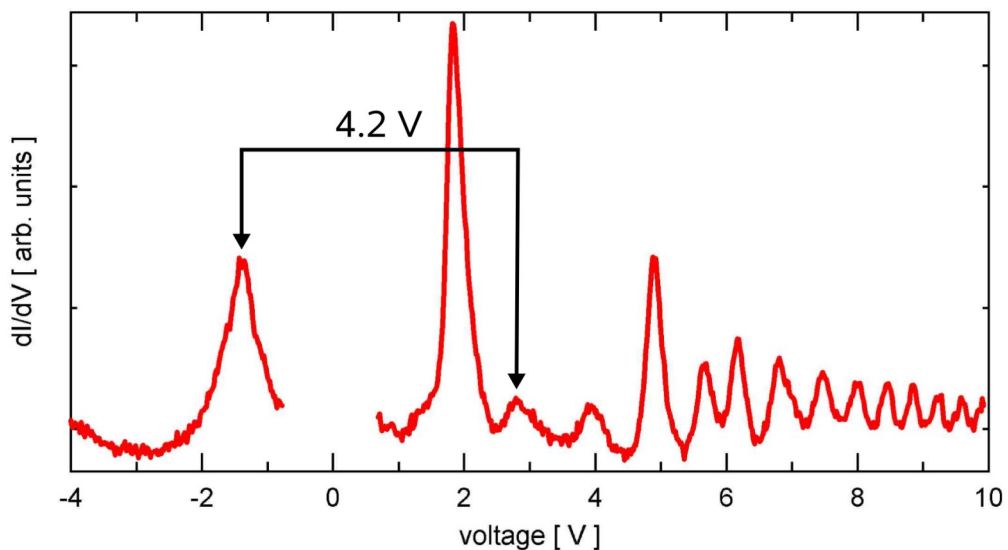


Abbildung 6.36: dI/dU -Spektrum der besetzten und unbesetzten Zustände einer sechs Lagen dicken NiO-Schicht. Gekennzeichnet ist der Abstand zwischen dem obersten besetzten und den untersten unbesetzten Volumenzustand bei $-1,4$ und $2,8$ V.

bung des Maximums zu niedrigeren Bindungsenergien, die bei Hüfner et al. mit einer Größe von rund 7,2 eV angegeben wird [31]. Damit lässt sich das mittels STS gefundene Maximum bei -1,4 V der $d^8 \rightarrow d^8\bar{L}$ Anregung zuordnen. Der $d^8 \rightarrow d^7$ Übergang, der unwahrscheinlicher ist, befindet sich bei rund -9 eV [110] und konnte mittels STS nicht nachgewiesen werden. Bei derart hohen negativen Energien bilden sich wieder SS-IPS aus, die aber dann nicht vor der Probe sondern vor der Spitze liegen. Da aber die Spitze weniger gut definiert ist als die Probenoberfläche, lassen sich in diesem Fall die SS-IPS nicht reproduzierbar messen.

Im Fall der unbesetzten Zustände fanden Portalupi et al. mittels inverser Photoelektronenemissionsspektroskopie (IPES) bei rund 3 eV den $d^8 \rightarrow d^9$ Übergang [96], wie in Abb. 6.37 abzulesen ist. Dieser lässt sich auch in der STS-Messung von Abb. 6.36 wiederfinden, die

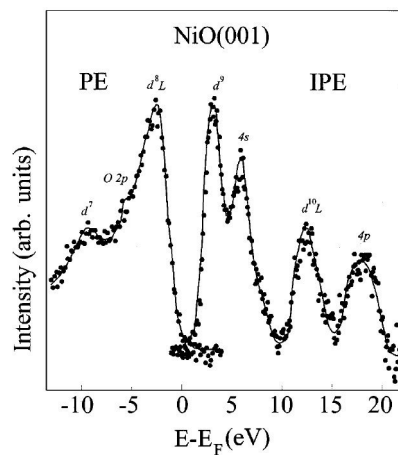


Abbildung 6.37: PES und IPES Messungen auf dünnen NiO(001)-Schichten mit Schichtdicken zwischen 20 und 40 ML Dicke gewachsen auf Ag(001)-Substrat bei RT (aus [96]).

ein deutliches Maximum bei 2,8 V im dI/dU -Spektrum zeigt. Portalupi et al. ermittelten zudem den Ni-4s-Zustand bei 6 eV, welcher im dI/dU -Spektrum die Schwächung des zweiten SS-IPS bei 5,6 V erklären dürfte. Damit stützen die STS-Messungen eher die Ergebnisse von Portalupi et al. und weniger die Ergebnisse von Sawatzky und Allen, die den Ni-4s-Zustand bei 9 eV vermuten [18].

Zwischen den im STS-Spektrum beim NiO gefundenen $d^8 \rightarrow d^8\bar{L}$ -Zustand bei -1,4 V und dem $d^8 \rightarrow d^9\bar{L}$ -Zustand bei 2,8 V ergibt sich somit eine Bandlücke von 4,2 V (in Abb. 6.36 mit Pfeilen markiert), was mit den PES- und IPES-Daten im Einklang steht. Allerdings ergaben die IPES-Daten keine Hinweise auf einen Oberflächenzustand, der in den STM-Messungen wiederzufinden ist. Hingegen wurde mittels Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) ebenfalls der Oberflächenzustand nachgewiesen. So konnten Freitag et al. bzw. Gorschlüter und Merz auf einem NiO(001)-Einkristall gefundene Verluste von 0,57 eV und 1,62 eV den d-d Übergängen zuordnen, die an der Oberfläche lokalisiert sind [35, 36]. EELS-Messungen von Müller et al. an dünnen NiO-Schichten auf Ag(001) ergaben zwei Verluste bei 0,6 eV und 2,1 eV, die dem Oberflächenzustand zugeordnet werden [111]. Zudem wird wie bei Freitag et al. ein Verlust von 1,6 eV gefunden. Dieser wird aber hier als Volumenübergang interpretiert. Es ist allerdings an dieser Stelle darauf hinzuweisen, dass die Ergebnisse von STM, PES und IPES einerseits und EELS andererseits nur bedingt miteinander vergleichbar sind. So wird sowohl mit dem STM als auch bei

PES und IPES im Gegensatz zu EELS ein angeregter Endzustand untersucht, bei dem das System ein Elektron zusätzlich oder weniger enthält und es so zu Ladungstransfereffekten in dem korrelierten Elektronensystem kommt.

6.3 Randinduzierte elektronische Eigenschaften

Wie im Wachstumskapitel 6.1 gezeigt wurde, entwickeln sich bei der Deposition von NiO-Schichten bei entsprechend hohen Temperaturen isolierte und tief in das Ag-Substrat eingebettete NiO-Bereiche bzw. Inseln. Die Ränder der NiO-Inseln beeinflussen die elektronischen Eigenschaften der NiO-Strukturen wesentlich, was sich sowohl in der Topographie- als auch in den dI/dU -Messungen widerspiegelt. Auf diese Randeffekte, auf die bereits im Wachstumsabschnitt hingewiesen wurde, soll im Folgenden genauer eingegangen werden.

Die randinduzierten Effekte waren bei einer lokalen Abbildung der differentiellen Leitfähigkeit zu erkennen, wenn man bei einer Tunnelspannung misst, die etwa 300 mV oberhalb eines Maximums im dI/dU -Spektrum der Terrasse liegt. Dies ist am Beispiel der in Abb. 6.38 wiedergegebenen Messung demonstriert. Sie zeigt in Silber eingelagerte NiO-Inseln, die lokal Dicken von zwei bis drei Lagen aufweisen (gleiche Präparation wie in Abb. 6.15). Neben der Topographie sind zwei dI/dU -Bilder dargestellt. Dabei sind die

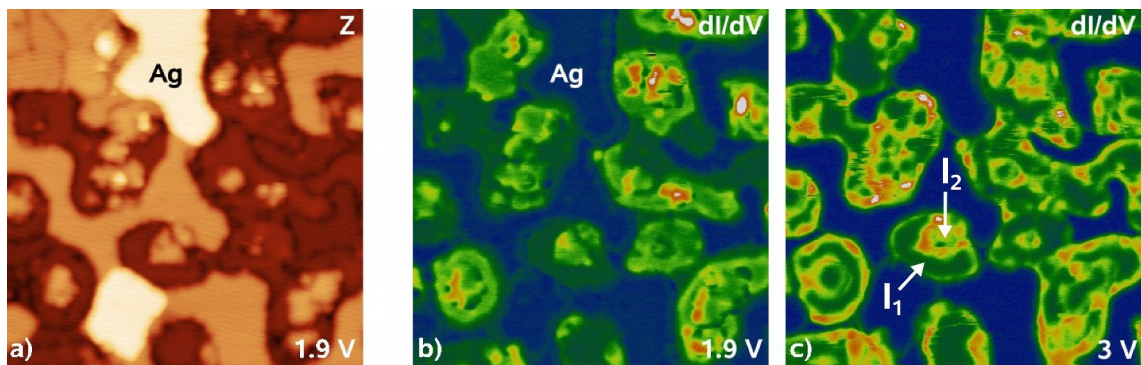


Abbildung 6.38: Topographie- (a) und dI/dU -Bilder (b), (c) einer NiO-Schicht, die in Ag eingebettete zweilagige (I_1) und dreilagige (I_2) NiO-Inseln aufweist (gleiche Präparation wie in Abb. 6.15). Die Tunnelspannung lag in (a) und (b) 300 mV oberhalb des Oberflächenzustandes und bei (c) 300 mV oberhalb des Ni 3d-Volumenzustandes ($50 \times 50 \text{ nm}^2$).

Tunnelspannungen so gewählt, dass sie jeweils rund 300 mV oberhalb der Maximumsposition des Oberflächenzustandes (a), (b) bzw. des unbesetzten Ni 3d-Zustandes (c) liegen, nämlich bei 1,9 V und 3 V. Für 1,9 V wird der Kontrast im dI/dU -Bild im Wesentlichen vom Oberflächenzustand bestimmt, der ab der dritten NiO-Lage auftritt. Dementsprechend erscheinen dreilagige NiO-Bereiche hell bzw. in der hier gewählten Farbcodierung hellgrün. Bei genauer Betrachtung fällt nun auf, dass die hellgrünen Bereiche von einem gelblichen Rand umgeben sind, was anzeigt, dass an den Rändern die differentielle Leitfähigkeit gegenüber der Inselmitte erhöht ist. Misst man nun bei 3 V, d.h. bei einer Spannung oberhalb des Maximums der untersten unbesetzten Ni 3d-Zustandes, so erscheinen auch die zweilagigen NiO-Bereiche hell, da sowohl die zweite wie auch die

dritte NiO-Lage dort unbesetzte Ni 3d-Zustände aufweisen. Wiederum ist auffällig, dass die differentielle Leitfähigkeit am Rand der NiO-Inseln beider Schichtdicken am höchsten ist. Somit lässt sich zunächst festhalten, dass sich sowohl der Oberflächenzustand als auch der erste unbesetzte Volumenzustand des NiO an den Rändern der NiO-Bereiche deutlich geändert haben müssen.

Um die gefundenen Randeffekte verstehen zu können, wurde bei einer achtlagigen NiO-Insel an einer monoatomaren Stufenkante Einzelpunktspektroskopie vorgenommen, die mit sechs Lagen (bzgl. der unteren Ag-Terrasse) in das Substrat eingebettet war. Dabei wurden in äquidistanten Schritten von Rand zu Rand über das Inselzentrum hinweg gemessen. Abbildungen 6.39 (a)-(d) zeigen zunächst die Topographie sowie die bei verschiedenen Spannungen aufgenommenen dI/dU -Bilder der Probe. Eine von unten nach oben verlaufende Linie markiert den Weg, auf dem äquidistant dI/dU -Einzelpunktspektren gemessen wurden. Die gemessenen Spektren sind in (e) dargestellt, wobei der Startpunkt dem untersten und der Endpunkt dem obersten Spektrum entspricht. Am Startpunkt ist die Breite der NiO-Insel gering, da sie von beiden Seiten von Ag-Bereichen begrenzt wird. In

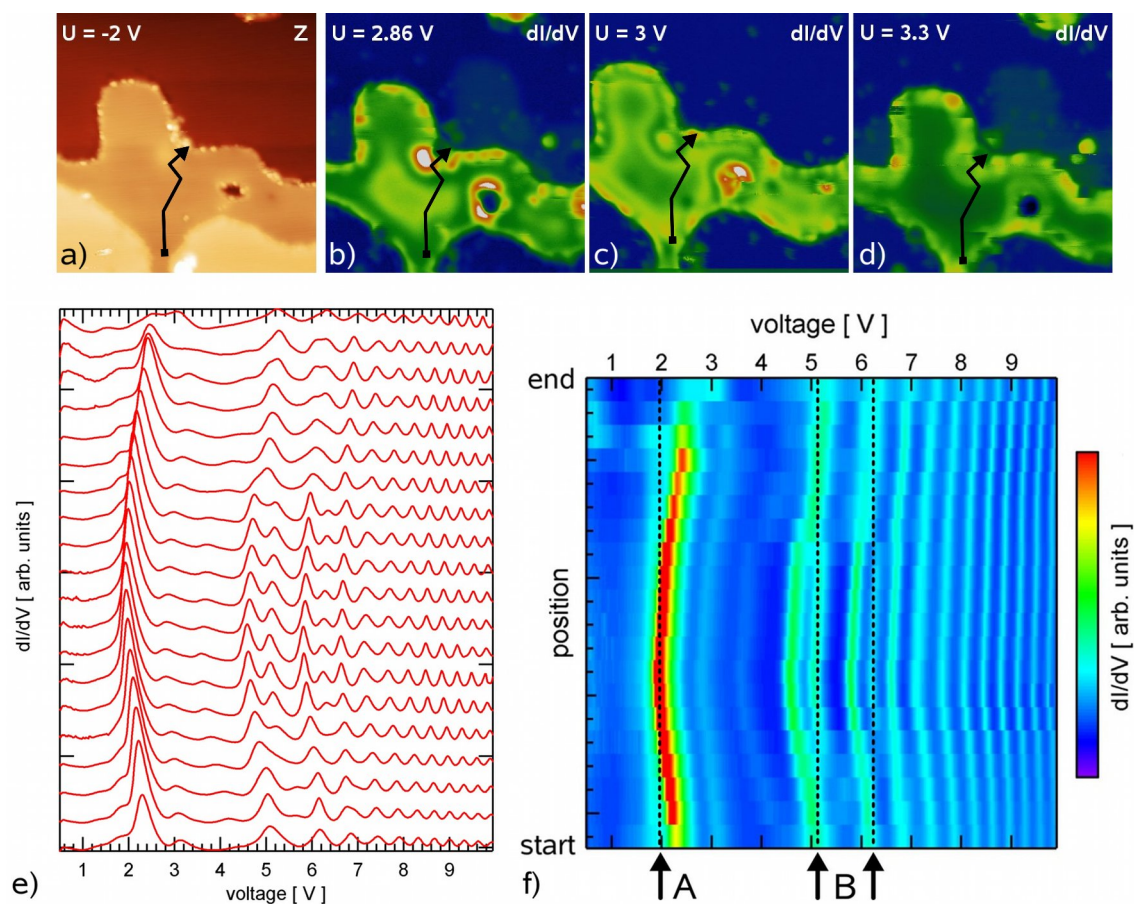


Abbildung 6.39: Randinduzierte Veränderungen der differentiellen Leitfähigkeit einer achtlagigen NiO-Insel auf Ag. (a) zeigt das Topographie-Bild der bei verschiedenen Spannungen gemessenen dI/dU -Bilder (b) bis (d) ($25 \times 25 \text{ nm}^2$). Ein Pfeil innerhalb (a)-(d) symbolisiert eine Linie, entlang derer äquidistant dI/dU -Einzelpunktspektren gemessen wurden, die in (e) aufgetragen sind. Dabei repräsentiert das unterste Spektrum dem Startpunkt der Messreihe. Zur besseren Übersicht zeigt (f) die farbcodierten Daten von (e).

der Mitte des Verlaufs wurde auf der defektfreien Insel gemessen. Nahe des Endpunktes befindet sich eine unbekannte Defektstruktur im NiO, die den untersten unbesetzten Ni 3d-Zustand wesentlich beeinflusst. Das letzte Spektrum wurde direkt auf dem NiO-Rand bestimmt, wobei dort die Oberfläche der NiO-Insel oberhalb der des Substrats liegt. Die Spektren, die in der Mitte der Insel gemessen wurden, zeigen die charakteristische Struktur der achten Monolage (vergl. Abb. 6.34). Dagegen erscheinen die in den Randbereichen gemessenen Spektren verändert. Um die Änderungen der elektronischen Zustände deutlicher erkennen zu können, wird in (f) die farbcodierte Darstellung der Spektren gezeigt. Verfolgt man den Spektrenverlauf vom Zentrum ausgehend zu den Inselrändern, so ist auffällig, dass der Oberflächenzustand bei 1,8 V zu höheren Energien hin verschiebt. Dabei erscheint eine Schulter bei rund 1,8 V, deren Position in (f) durch die Linie A gekennzeichnet ist. Man erkennt, dass der Zustand, der sich hinter der Schulter verbirgt, unabhängig von der Position auf der Insel ist. Lediglich auf dem Rand, so zeigt das oberste Spektrum, tritt der Zustand nicht auf. In der Mitte der Insel überlagern sich dieser Zustand und der Oberflächenzustand. Neben der Verschiebung zu höheren Energien tritt noch eine Abnahme der Zustandsdichte des Oberflächenzustandes in Abhängigkeit vom Randabstand auf. In (f) lässt sich erkennen, dass die beiden unbesetzten Ni 3d-Volumenzustände bei 2,8 und 3,8 V äquivalent wie der Oberflächenzustand verschieben. Dabei erhöht sich der energetische Abstand zwischen den beiden 3d-Zuständen bei Annäherung an den Inselrand.

Betrachtet man den Bereich der SS-IPS, so ist zu erkennen, dass auch diese bei Annäherung an den Rand kontinuierlich und im Wesentlichen alle gleichmäßig verschieben. Zudem lassen sich im Spannungsbereich zwischen 4 und 7 V charakteristische Veränderungen beobachten. So treten im mittleren Teil der Insel zwei Maxima auf, die in (f) durch zwei Linien B gekennzeichnet sind. Diese Maxima existieren offenbar nur im Zentrum der Insel und verschieben energetisch nur geringfügig in Randnähe. Aufgrund dessen überlagern sie sich am Rand mit einem im Zentrum der Insel energetisch niedriger liegenden Zustand, der bei Annäherung zum Rand stark verschiebt. Im Spannungsbereich oberhalb 7 V schwächen sich allmählich die gefundenen Randeffekte ab, da aufgrund des großen Spitze/Probe-Abstandes über einen größeren Probenbereich gemittelt wird und somit Randeffekte weniger stark eingehen.

Mit den in Abb. 6.39 gezeigten Ergebnissen sind die Voraussetzungen geschaffen, um das bei den NiO-Oxidinseln beobachtete komplizierte Kontrastverhalten in den dI/dU -Bildern verstehen zu können. Wie bereits angesprochen, führen selbst geringfügige Spannungsänderungen zu deutlichen Änderungen der lokalen differentiellen Leitfähigkeit. Dies ist in Abb. 6.40 am Beispiel von in Ag eingebetteten zumeist siebenlagigen NiO-Inseln systematisch untersucht worden. Die Abbildung zeigt eine Reihe von dI/dU -Bildern, die im Bereich der unbesetzten Ni 3d-Zustände über ein Intervall von 2,6 V bis 3,3 V in Spannungsschritten von 50 mV gemessen wurde. Das Maximum des ersten unbesetzten Ni 3d-Zustands liegt bei einer NiO-Lagendicke von sieben Monolagen bei 2,8 V (vergl. Abb. 6.39). Die Farbcodierung wurde so normiert, dass die Farben und dementsprechend die differentielle Leitfähigkeit innerhalb dieser Reihe vergleichbar sind. Zur Orientierung wurde die Farbskala unten rechts im Bild mit aufgenommen, wobei Schwarz eine niedrige und Weiß eine hohe differentielle Leitfähigkeit anzeigen. Die NiO-Inseln erscheinen auf einem schwarzen Untergrund, der den Ag-Bereichen entspricht, die im untersuchten Spannungsbereich einen geringen dI/dU -Wert aufweisen. Deutlich ist z.B. an der Insel I_1 bei 2,8 V zu sehen, dass selbst die geringe Spannungsvariationen (zu 2,85 V), drasti-

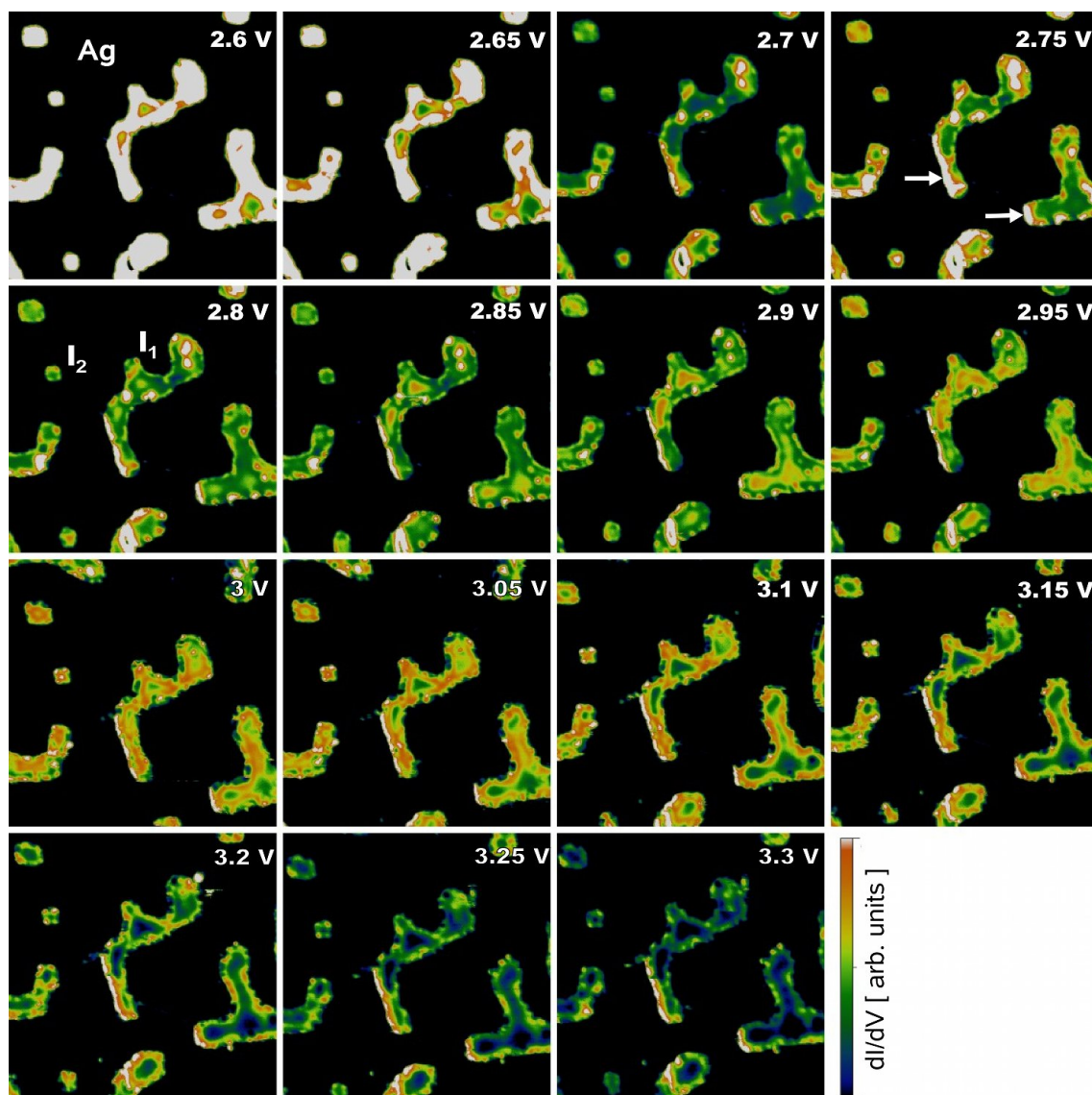


Abbildung 6.40: dI/dU -Bild von in Ag eingebetteten 7 ML dicken NiO-Inseln (Präparation wie Abb. 6.39), die über einen Spannungsbereich von 2,6 bis 3,3 V in Schritten von 50 mV gemessen wurden. Erklärung siehe Text ($50 \times 50 \text{ nm}^2$).

sche Änderungen der lokalen dI/dU -Werte in der Mitte der Insel verursachen. Die weißen Linien (Pfeil), die teilweise an den linken Kanten der Inseln auffallen, sind messtechnische Artefakte. Sie resultieren aus der nicht ausreichend schnellen Regelung des Spitze-Probe-Abstandes an den Stufenkanten der Insel. Die Messreihe beginnt bei 2,6 V und man erkennt deutlich, dass die Ränder der Inseln einen breiten Bereich hoher dI/dU -Werte aufweisen. Dabei handelt es sich um den Oberflächenzustand, der sich an den Rändern der Inseln bei höheren Energien befindet als in der Mitte einer Insel, wo er bei 1,95 V lokalisiert ist. Mit steigender Spannung verliert der Oberflächenzustand an Dominanz im dI/dU -Bild. Ab 2,75 V kann man im mittleren Bereich der Insel, bei steigender Tunnelspannung die Zunahme der differentiellen Leitfähigkeit und damit der Zustandsdichte beobachten. Deutlich sind innerhalb der zentralen Bereiche ausgedehnter Inseln (z.B. I_1) bei 2,85 V orange-rote Bereiche zu erkennen, die dem Maximum des in Abb. 6.34 für sie-

ben Lagen gezeigten unbesetzten Ni 3d-Zustand zuzuordnen sind. Gebiete von Inseln mit geringer Ausdehnung (I_2) zeigen diese orange-roten Bereiche nicht. In Abb. 6.39 (b) zeigt sich eine vergleichbare Situation im Detail. Sie läßt erkennen, dass ein charakteristischer Abstand vom Inselrand oder von Defekten die Gebiete eingrenzt, in denen das bei 2,85 V gefundene Maximum unbeeinflusst ist (vergl. Abb. 6.39 (f)).

Eine weitere Erhöhung der Tunnelspannung auf 3 V zeigt, dass die Bereiche hoher differentielle Leitfähigkeit kontinuierlich zum Rand verschieben (vergl. Abb. 6.39 (b)). Bei 3,3 V zeigen die dI/dU -Bilder im Wesentlichen nur noch ein schwaches Signal am Inselrand. Interessanter Weise zeigt der Vergleich der großen Insel I_1 mit der kleinen Insel I_2 über den gesamten Spannungsbereich, dass die lokale differentielle Leitfähigkeit nur vom Abstand zum Rand (bzw. Defekt) abhängt. Dies erkennt man deutlich bei 2,85 V und bei 3 V. So zeigt I_1 bei 2,85 V am Rand einen etwa 1,5 nm breiten Saum mit niedrigem dI/dU -Signal. Mit einer Kantenlänge von ca. 3,4 nm für I_2 wird das dI/dU -Signal innerhalb der kleinen Insel nur durch die auf I_1 gefundenen dunklen Randbereiche bestimmt. Hingegen ist für 3 V innerhalb von I_1 das dI/dU -Signal im Abstand von rund 1 nm zum Rand am intensivsten. Dieser Abstand liegt innerhalb der Inselgröße von I_2 , wodurch sich auch im Zentralbereich von I_2 die differentielle Leitfähigkeit erhöht. Damit erscheint in Abb. 6.40 bei 3 V das Inselzentrum von I_2 genau so, wie der Rand von I_1 . Somit läßt sich ausschließen, dass der hier gefundene Effekt der randabstandsabhängigen Verschiebung der Zustandsdichte, von der Größe der Insel abhängt. Eine Erklärung des Effektes kann hier nicht angegeben werden. Vermutlich spielt aber die senkrechte Verspannung wegen der Gitterfehlpassung der eingebetteten NiO-Inseln keine Rolle, da der Effekt auch an Rändern auftritt, die nicht an Ag-Bereiche angrenzen. Darauf deutet das dI/dU -Bild einer zweidimensionalen NiO-Insel auf einer NiO-Bilge in Abb. 6.15 (b) hin (markiert mit 3 ML).

6.4 Defektzustände an atomaren NiO-Stufen

Wie eben gezeigt wurde, können Einflüsse des Randes die elektronische Struktur innerhalb vergrabener NiO-Inseln wesentlich verändern. Dies kann auch bei katalytischen Prozessen entscheidend sein. Bekanntlich weisen die Randbereiche katalytisch aktiver Substanzen maßgeblich die Plätze höchster chemischer Reaktivität auf. Derartige elektronisch modifizierte Defektzustände können auch an den Rändern zweidimensionaler Oxidstrukturen, d.h. an Bereichen atomarer Stufen, lokalisiert sein. Die schon in Abb. 6.32 wiedergegebene Messung gab hierfür ein Beispiel. Diese zeigte Topographie-Bilder einer rund 11,5 ML dicken NiO-Schicht, deren Oberfläche von rechteckigen zweidimensionalen Inseln bzw. zweidimensionale Löcher geprägt war. Bei einer Spannung von 1,7 V erkannte man charakteristische Defektzustände, die sich zumeist an den Rändern der zweidimensionalen Inseln bzw. an den zweidimensionalen Löchern als ausgedehnte punktförmige Strukturen darstellten. Auf diese Defekte soll im Weiteren genauer eingegangen werden.

Hierzu werden von dem in Abb. 6.32 schon gezeigten Probenbereich weitere Messungen in Abb. 6.41 vorgestellt. Die Daten sind bei einer Tunnelspannung von -2 V bzw. 1,7 V gemessen. Bei dieser Spannung wird der Kontrast im dI/dU -Bild (c), (e) und (g) durch die $d^8 \rightarrow d^8 \underline{L}$ Anregung der besetzten Zustände des NiO (vergl. Abb. 6.36) bestimmt. Daraus ergibt sich, dass das dI/dU -Signal bei NiO-Bereichen höher ist (gelb-rot) als bei Ag-

Bereichen (grün). Die Topographie-Bilder (a) und (b) entsprechen den Messungen aus Abb. 6.32 und sie zeigen, wie durch die Wahl der Tunnelspannung die Topographie auf die Defektstrukturen sensibilisiert werden kann. Zunächst ist dem dI/dU -Bild (c) zu entnehmen, dass sich bei den besetzten Zuständen keine vom Randabstand abhängigen Effekte andeuten. Hingegen zeichnen sich Teile der Ränder der zweidimensionalen Inseln bzw. Löcher durch eine niedrigere differentielle Leitfähigkeit (grün) aus, die in der Regel eine runde Form ($\varnothing = 1,5 \text{ nm}$) aufweisen (Pfeil in (c)) und sich zumeist an am Rand befinden. Durch wiederholtes Messen stellt man fest, dass einige dieser Strukturen sich verändert haben, was man erkennt, wenn man Messung (d), (e) mit Messung (f), (g) vergleicht, wobei der Kontrast der Abbildung auf die NiO-Inseln optimiert wurde. Ausgehend von dem Topographie- (d) mit zugehörigem dI/dU -Bild (e) zeigt die nachfolgende Messung (f), (g) Änderungen, die mit A und B gekennzeichnet sind. Der Punkt A weist bei einer Ecke einer quadratischen zweidimensionalen NiO-Insel in der ersten Messung (e) eine hohe differentielle Leitfähigkeit auf, die in der späteren Messung (g) deutlich niedriger ausfällt. In der Topographie (d) zeigt sich, dass hier eine scheinbare Erhöhung der Ecke in (f) stattfindet. Hingegen zeigt Punkt B den umgekehrten Fall. Hier wird zunächst eine relativ niedrige differentielle Leitfähigkeit bzw. eine erhöhte Struktur gemessen, die später nicht mehr vorhanden ist. Auf dem in (a) bis (c) sichtbaren Bereich wurde fünf mal hintereinander unter gleichen Bedingungen gemessen und das erste und letzte Bild verglichen. Dabei traten acht dieser beschriebenen Veränderungen auf.

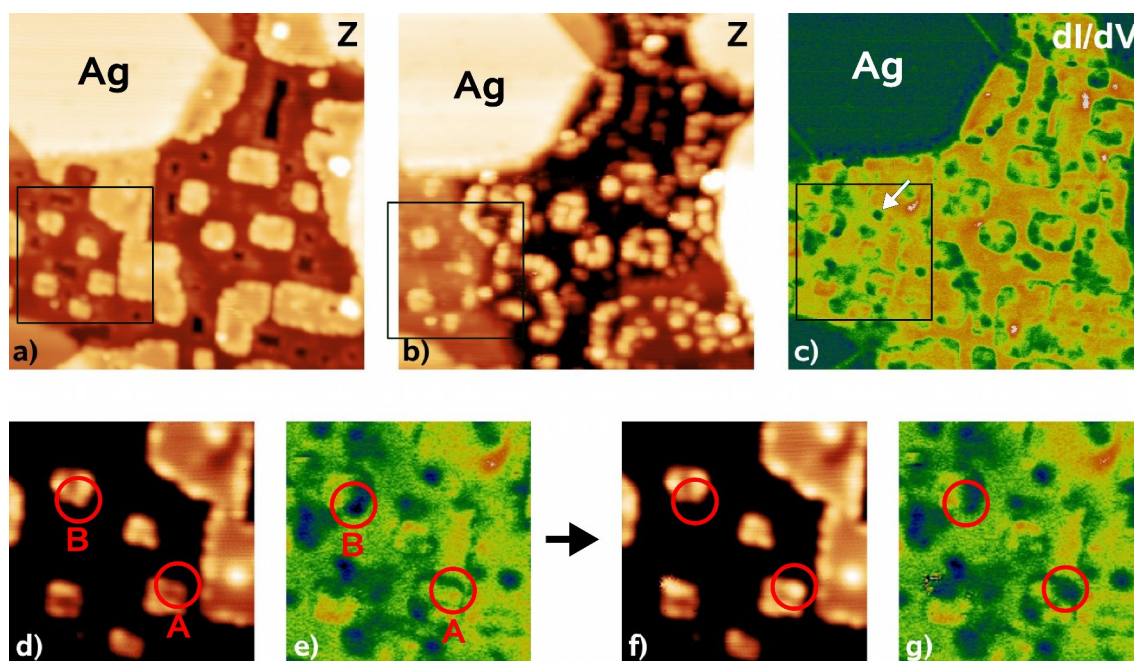


Abbildung 6.41: Zeitliche Änderungen randspezifischer Defekte an zweidimensionalen NiO-Inseln und zweidimensionalen NiO-Löchern. Topographie-Bilder (a), (b) und dI/dU -Bild (c) eines im Mittel 11,5 ML dicken im Silber eingebetteten NiO-Bereiches (gleiche Probe wie in Abb. 6.30 (c), (d)) ((a), (c) $U = -2 \text{ V}$; (b) $U = 1,7 \text{ V}$; jeweils $40 \times 40 \text{ nm}^2$). Der in (a) bis (c) markierte Bereich wird in (d), (e) mit einer später erfolgten Messung (f), (g) gegenübergestellt ((d) bis (g) $U = -2 \text{ V}$; $15 \times 15 \text{ nm}^2$). Zwei markante Punkte, in denen Änderungen auftreten, sind durch A und B gekennzeichnet. Erklärungen siehe Text.

Sterrer et al. fanden bei STM-Untersuchungen von MgO(001)-Inseln auf Ag(001) an den MgO-Oberflächenstufen ebenfalls Defektzustände, die ein ähnliches Zeitverhalten aufwiesen, wie die hier bei der NiO-Oberfläche gefundenen Defekte [112]. Sterrer et al. konnten ihre Defektzustände auf Farbzentren zurückführen, die sich an Stufen von MgO(001)-Inseln befinden. Unter Farbzentren versteht man Sauererstofffehlstellen, die aufgrund ihrer elektronischen Zustände, im sichtbaren Wellenlängenbereich Photonen absorbieren bzw. emittieren können. Die Farbzentren sind zweifach positiv geladen und können bis zu zwei Elektronen aufnehmen, was ihren Ladungszustand drei verschiedene Konfigurationen verleiht. Es liegt daher nahe anzunehmen, dass die beim NiO gefundenen Defektzustände ebenfalls durch Farbzentren induziert sind. Darauf deutet insbesondere das Auftreten von unterschiedlichen Defektzuständen hin, wie sie auch beim MgO beobachtet wurden. Dort wurden die verschiedenen Defekte als- ein bzw. zweifach besetzte an der Oberfläche lokalisierte Farbzentren interpretiert. Es ist anzumerken, dass auch nicht vollständig die Wechselwirkung von Adsorbaten aus dem Restgas wie z.B. CO mit NiO als Ursache ausgeschlossen werden kann.

6.5 Nickel Cluster auf NiO/Ag(001)

Bedeckt man ein elektrisch leitfähiges Substrat mit einer ultradünnen Schicht, welche isolierende Eigenschaften aufweist und deponiert man auf die Schicht ein Metall, so erhält man eine Struktur, bei der eine elektrische Entkopplung zwischen dem aufgedampften Metall und dem leitenden Substrat vorliegt. Da Metalle auf isolierenden Materialien in der Regel dreidimensional in Form von Clustern wachsen, hat die elektrische Entkopplung zudem eine größenabhängige Quantisierung der elektronischen Zustände innerhalb der Cluster zur Folge. Dadurch kann es zu erheblichen Änderungen der elektronischen, chemischen und magnetischen Cluster-Eigenschaften kommen, die sich z.B. in der heterogenen Katalyse und in der Optik gezielt nutzen lassen. Untersucht man derartige Systeme mit dem STM, so stellt sich der so genannte Coulombblockadeeffekt ein [113, 114, 115]. Die elektronische Kopplung der Metallcluster zum leitfähigen Substrat durch die isolierende Schicht geschieht dabei über einen Tunnelprozess. Bei einer STM-Messung kommt es dementsprechend zu zwei Tunnelkontakten. Der eine befindet sich zwischen Spitze und Cluster und der zweite zwischen Cluster und Substrat, wobei jeweils unterschiedliche ohmsche Widerstände und Kapazitäten vorliegen, was zu einem interessanten elektronischen Verhalten führen kann. So fanden Nilius et al. für Au-Cluster auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ eine Diskretisierung der elektronischen Zustände in Abhängigkeit von der Clusterhöhe, die auch energieabhängig in den dI/dU -Bildern abgebildet werden konnte [116].

Im Rahmen dieser Arbeit werden erste Versuche unternommen, um die Effekte der elektrischen Entkopplung beim System Ni/NiO/Ag(001) mit dem STM nachzuweisen. Dazu wurde auf dem reinen Silbersubstrat eine NiO-Schicht mit einer Dicke von vier Layer bei RT deponiert und nachträglich für 30 min auf 590 K geheizt. Die Präparationsbedingungen waren dabei so gewählt, dass sich eine geschlossene NiO-Lage ohne Ag-Einlagerungen ausbilden konnte (vergl. Abb. 6.19). Vor der Deposition der Ni-Cluster wurde die NiO-Schicht mit dem STM charakterisiert. Abbildung 6.42 (a) zeigt die Topographie der geschlossenen NiO-Schicht. Wie man sieht, ist die Oberfläche wieder durch zweidimensionale Inseln und zweidimensionale Löcher geprägt. Vereinzelt treten aber

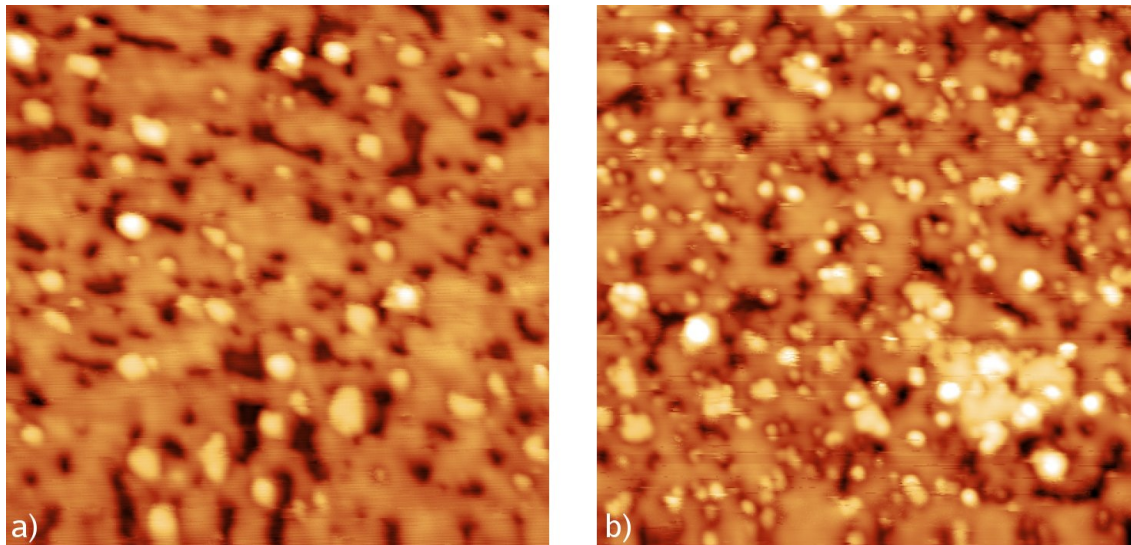


Abbildung 6.42: RT-Wachstum von 0,1 ML Nickel auf 4 Lagen NiO/Ag(001). (a) Topographie der Nickeloxidschicht vor der Bedampfung mit Nickel. (b) Topographie der NiO-Oberfläche nach der Ni-Bedampfung ($U = 3 \text{ V}$; $50 \times 50 \text{ nm}^2$).

auch zweilagige Inseln auf. Die Größe der Inseln bzw. Löcher liegt typischerweise bei 1 bis 6 nm. Die Ausdehnungen der glatten Terrassenbereiche zwischen den Inseln bzw. Löchern beträgt nur wenige Nanometer.

Wird diese Oberfläche bei RT im UHV mit 0,1 ML Ni bedampft, so ergibt sich eine Oberfläche, wie sie in Abb. 6.42 (b) gezeigt ist. Man erkennt, dass sich bei der Bedampfung viele kleine Inseln auf der Oberfläche gebildet haben, die sich aber nicht wesentlich in Höhe und Form von den NiO-Inseln unterscheiden, welche sich schon vor der Ni-Bedampfung auf der Oberfläche befanden. Auch in den differentiellen Leitfähigkeitsbildern, die bei verschiedenen Spannungen gemessen wurden, konnte keine eindeutige Unterscheidung zwischen den kleinen Ni-Clustern und den NiO-Inseln getroffen werden. Unterschiede sind freilich nur zu erwarten, wenn sich die Zustandsdichten bei der gewählten Energie deutlich unterscheiden. In diesem Fall führt zudem die hohe Dichte atomarer Stufen an den NiO-Inseln und Löcher zu vielen Defektzuständen, die sich innerhalb des dI/dU -Bildes kaum von den Ni-Clustern unterscheiden. Immerhin lässt sich aber aus den STM-Daten ablesen, dass es zu einer homogenen, aber ungeordneten Verteilung der Ni-Cluster kommt. Man findet sie sowohl auf den Terrassen der vierten NiO-Lage als auch an Rändern der Löcher. Die Cluster sind rund und weisen einen Durchmesser von ca. 15 \AA auf. Ihre Höhe beträgt bei der gegebenen Tunnelspannung ca. $1,5 \text{ \AA}$. Hier liegt demnach eine komplexere Situation vor als bei den Systemen Co auf CoO/Ag(001) [80] oder Au bzw. Pd auf MgO/Ag(001) [117], wo die Oxidoberflächen deutlich glatter waren und sich die Metallcluster von Anfang an eindeutig von den Oxidstrukturen unterscheiden ließen. Auch kann man erkennen, dass das Ni-Wachstum nicht zweidimensional geordnet ist, so wie Sterrer et al. es für Au auf MgO/Ag(001) gefunden haben. Letzteres ist durch eine repulsive Wechselwirkung der geladene Goldatome bedingt [112, 118].

Abbildung 6.43 zeigt das Topographie- (a) und dI/dU -Bild (b) der Probe nach der Deposition von 0,6 ML Ni. Hier lassen sich nun eindeutig die hell erscheinenden clusterartigen Ni-Strukturen identifizieren. Zwischen den Ni-Cluster sind dunkle ausgedehnte Bereiche

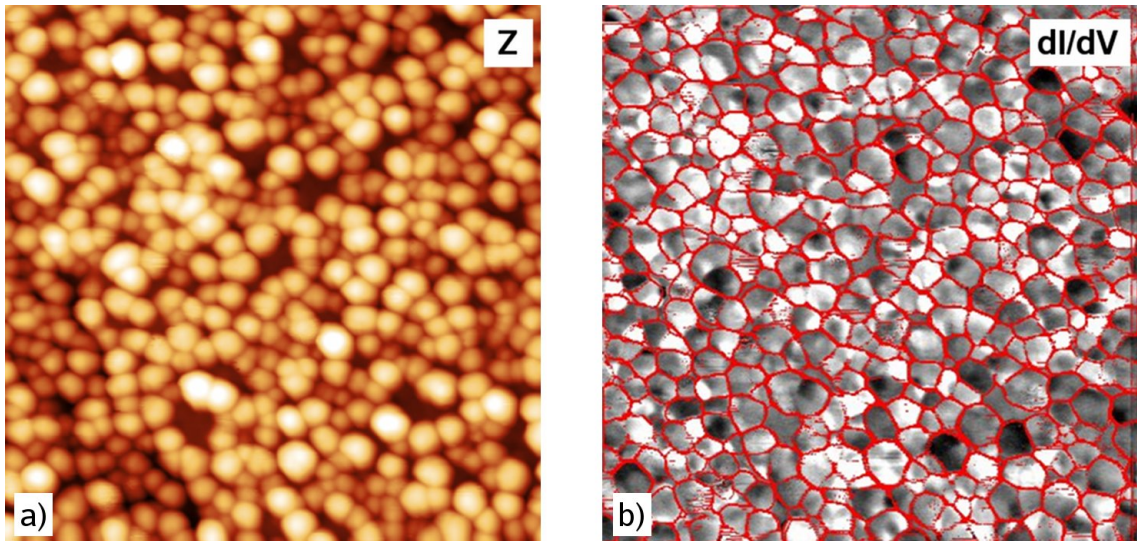


Abbildung 6.43: Wachstum von 0,6 ML Nickel auf 4 Lagen NiO/Ag(001). Aus der farbcodierten Topographie (links) wurde die Kanten der Cluster (rot) herausgefiltert und mit dem dI/dU -Bild (rechts) überlagert ($U = 1 \text{ V}$; $50 \times 50 \text{ nm}^2$).

zu erkennen, die die Oberfläche des NiO zeigen. Es ist eine statistische Auswertung der Clustergrößen und Clusterhöhen erstellt worden, deren Ergebnisse in Abb. 6.44 zu sehen sind. Es befinden sich auf dem gemessenen Gebiet ($50 \times 50 \text{ nm}^2$) 425 Cluster, was einer Clusterdichte von 0,17 Cluster pro nm^2 entspricht. Im Mittel beträgt der Clusterdurchmesser 2,2 nm, wobei die Verteilung der Durchmesser sehr breit ist. So treten nahezu gleichverteilt Durchmesser bis zu 3 nm auf. Aus der Clustergröße und Clusterverteilung ergibt sich eine Bedeckung für Nickel von rund 88 %. Bezüglich der Clusterhöhen findet man eine gaußförmige Verteilung mit einer mittleren Clusterhöhe von $8,2 \text{ \AA}$ bei einer Standardabweichung von $2,2 \text{ \AA}$. Damit ergibt sich eine Gesamt-Ni-Menge von 1,8 ML. Da die aufgedampfte Ni-Menge lediglich 0,6 ML betrug, ist klar, dass die gefundene hohe Clusterbelegung nicht real sein kann. Sie ist vielmehr durch messtechnische bzw. elektro-

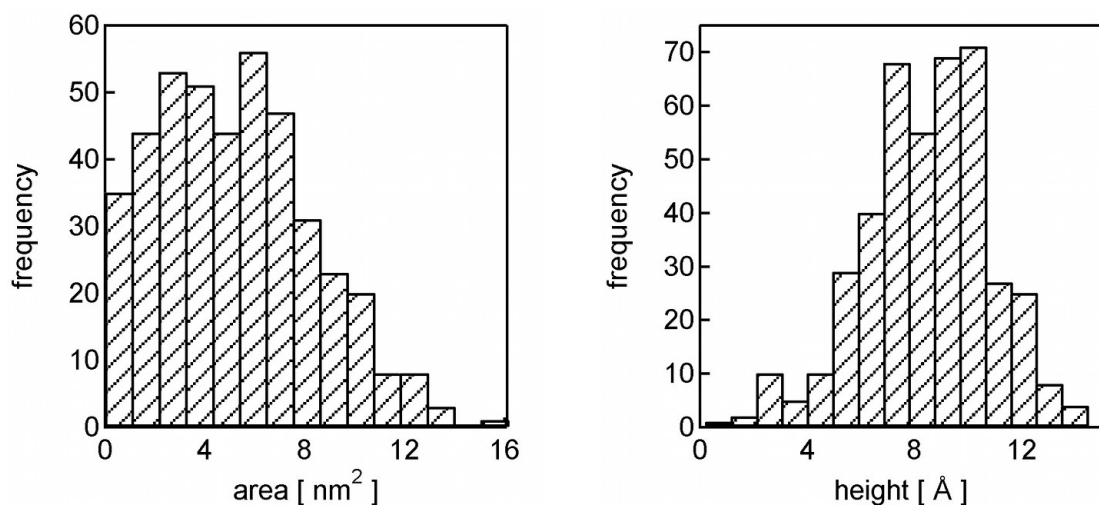


Abbildung 6.44: Statistische Auswertung von Bedeckung und Höhe der in Abb. 6.43 gezeigten Ni-Cluster auf NiO/Ag(001).

nische Effekte bedingt. Bei STM-Messungen an Clustern tritt zumeist eine Abbildung der Spitze auf. Dies hat zur Folge, dass die Strukturen nicht korrekt aufgelöst werden können und die Form der Cluster verschmiert. Nilius et al. bestimmen mittels STM die korrekten Größen von Ag-Clustern auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ durch Vermessen der Clustervolumen und dem Vergleich mit der aufgedampften Ag-Menge [116]. Sie konnten so einen Korrekturfaktor von 1,5 bis 2 ableiten. In dem hier untersuchten Fall von Ni-Clustern auf NiO ergibt sich ein Korrekturfaktor von etwa 3, welcher mit dem von Nilius et al. untersuchten System vergleichbar ist.

Simultan zur Topographie wurde die differentielle Leitfähigkeit der Ni-Cluster bei einer Spannung von 1 V gemessen (Abb. 6.43 (b)). Damit die Grenzen der Cluster einfacher dem dI/dU -Signal zugeordnet werden können, wurden über einen Kantenfilter die Konturen der Cluster extrahiert und als rot dargestellte Linien dem schwarz-weiß codierten dI/dU -Bild überlagert. Es ist zu erkennen, dass die differentielle Leitfähigkeit der Cluster nicht homogen verteilt ist. So treten einige Cluster mit einer durchgängig hohen differentiellen Leitfähigkeit auf (weiß) und einige wenige mit einer niedrigen (schwarz). Man findet aber auch lokale dI/dU -Variationen innerhalb eines Clusters. Diese sollen im Folgenden genauer charakterisiert werden. Aus dem Vergleich von Topographie- und dI/dU -Bildern, welche bei Tunnelspannungen von -1 V, 1 V und 3 V gemessen wurden (hier nicht gezeigt), wurde deutlich, dass sich im dI/dU -Bild nur bei niedrigen Tunnelspannungen starke Unterschiede im Clusterkontrast zeigen. Die Auswirkungen auf die Topographie, dass heißt den rein elektronisch bedingten Anteil an der Höhe, sind eher gering. Aus einer Messserie, in der ein Probenbereich unter identischen Bedingungen mehrfach abgebildet wurde, sind zwei aufeinander folgende Messungen (a), (b) und (c), (d), die bei einer Tunnelspannung von 0,5 V gemessen wurden, in Abb. 6.45 gegenübergestellt. Wieder zeigen sich die elektronischen Effekte hauptsächlich in den dI/dU -Abbildungen (b) und (d). Sie lassen deutlich Unterschiede zwischen den einzelnen Ni-Clustern und innerhalb einzelner Cluster erkennen. Die elektronischen Effekte korrelieren dabei nicht mit der Clustergröße. Auffällig ist nun, dass sich bei den beiden Messungen innerhalb einzelner Cluster massive Unterschiede ergeben. Durch Filterung können diese Änderungen verstärkt in Form eines Differenzbildes dargestellt werden (Abb. 6.45 (e)). Dabei entspricht ein dunkler Bereich einer Verringerung der differentiellen Leitfähigkeit und ein heller Bereich einer Erhöhung. In der oberen linken Ecke von (e) ist ein dunkler Bereich erkennbar, der eine plötzliche Verringerung der differentiellen Leitfähigkeit innerhalb eines Clusters signalisiert. Den Topographie-Bildern dieses Clusters ist zu entnehmen, dass sein oberer Bereich bei der zweiten Messung (c) einen Höhenanstieg zeigt. Betrachtet man die Topographie in (c) genauer (blauer Rahmen), so ist zu erkennen, dass die Höhenänderung während der Messung auf dem Cluster auftrat. Dies wird in der 3D-Darstellung (f) deutlich, die den in Abb. 6.45 (c) blau umrandeten Bereich zeigt. Der Schalterpunkt bzw. der plötzliche Höhenanstieg ist hier mit einem Pfeil markiert. Die Clusterhöhe nimmt dabei um rund $1,2 \text{ \AA}$ zu. Im unteren Bildbereich beobachtet man dagegen innerhalb eines Clusters eine Erhöhung der differentiellen Leitfähigkeit, welche in der Topographie mit einer Reduktion der Höhe von $0,7 \text{ \AA}$ einhergeht. Demnach läßt sich feststellen, dass eine Verringerung der differentiellen Leitfähigkeit zu einer Höhenzunahme in der Topographie führt und eine Erhöhung der differentiellen Leitfähigkeit zu einer Höhenabnahme. In hier nicht gezeigten Messungen fanden sich Hinweise darauf, dass diese Änderung sowohl mit Höhenzunahme als auch mit Höhenabnahme an dem selben Cluster auftreten.

Zur Erklärung des gefundenen Schalteffektes könnte man zunächst an die Wechselwirkung des Ni-Clusters mit einem Defektzustand des NiO denken, wie im Abschnitt 6.4 diskutiert wurde. Würde ein Elektron einen Defektzustand eines zweifach positiv geladenen (+2) Farbzentrams im NiO dauerhaft besetzen, so weist dieser eine Ladung von (+1) auf. Das bedeutet einerseits, dass sich das vom Farbzentrum resultierende Feld abschwächt, welches das Potenzial des Ni-Clusters an der Grenzfläche verschiebt. Eine positive Verschiebung bedeutet ein Ansteigen des elektrischen Feldes zwischen Tunnelspitze und Cluster. Dies führt aufgrund der Konstantstromregelung zu einer Erhöhung des Spitze/Probe-Abstandes. Verringert sich die Ladung des Farbzentrams, so verringert sich dementsprechend auch der Spitze/Probe-Abstand. Das in Abb. 6.45 (d) beobachtete Verhalten entspräche demnach einer Verringerung der Ladung eines Farbzentrams. Eine alternative Erklärungsmöglichkeit bietet sich an, wenn man bedenkt, dass der Tunnelstrom die Nickel-Clusters aufgrund der oben beschriebenen Coulombblockade aufladen kann. Ist der Potenzialgradient hinreichend groß, kann die Aufladung durch das Dielektrikum, in diesem Fall das NiO, abfließen. Derartige Effekte wurden für das System Ag auf NaCl/Cu(001) beobachtet. Olsson et al. beobachten für Ag auf 2 ML NaCl/Cu(001) eine positive, neutrale und negative Aufladung einzelner Silberatome, die mit einer scheinbaren Höhenänderung eines Atoms von $2,5 \text{ \AA}$ einhergeht, und zwar beim Schalten von neutral nach einfach positiv geladen [119]. Als weitere mögliche Ursache für das gefundene Clusterverhalten sind Einflüsse von Adsorbatbelegungen zu bedenken. Aufgrund der Reaktivität des Nickels verunreinigen die Ni-Cluster schneller als Edelmetall-Cluster.

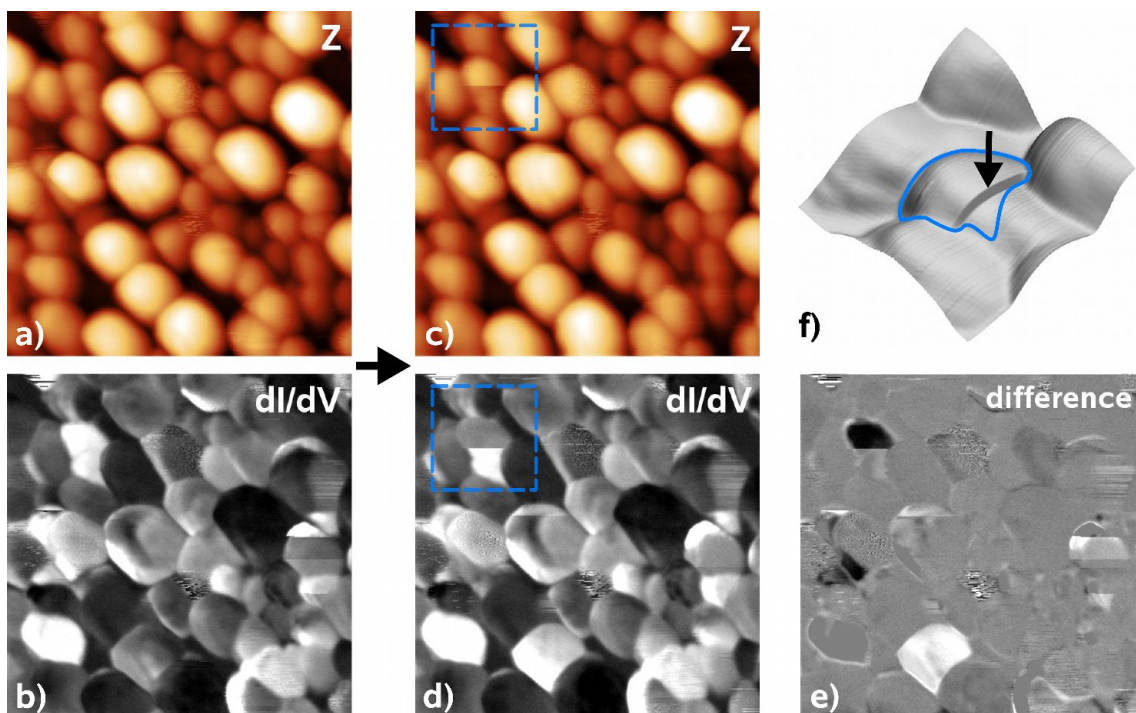


Abbildung 6.45: Ni-Cluster auf NiO/Ag(001) (Gleiche Probe wie in Abb. 6.43). Gegenübergestellt sind die Topographie und die dI/dU -Bilder von zwei aufeinander folgenden Messungen (a), (b) und (c), (d) ($U = 0,5 \text{ V}$; $18 \times 18 \text{ nm}^2$). Die Unterschiede in den dI/dU -Bildern sind im Differenzbild (e) hervorgehoben. (f) zeigt den in (c) blau markierten Bereich in einer 3D-Ansicht ($5 \times 5 \text{ nm}^2$), wobei die Clusterskontur blau hervorgehoben ist.

Dass sich tatsächlich Adsorbate auf der Oberfläche befinden, belegt Abb. 6.45. Man erkennt eine Adsorbatstruktur etwas unterhalb der Mitte der Abbildung, die sich durch die Wechselwirkung mit der Spitze bewegt und für eine lokale Störung der Abbildung sorgt. Allerdings geschieht dies nicht bei dem schaltenden Clustern, so dass zumindest für diesen Fall der Adsorbateinfluss nicht bewiesen ist.

7. CoO auf Ag(001)

7.1 Wachstum

Analog zu den Betrachtungen für NiO/Ag(001) folgt für CoO/Ag(001), dass sich auch dort Messungen für das Wachstum ultra-dünner CoO-Filme auf Ag(001) anbieten, da zwischen den Gitterkonstanten nur eine geringe Fehlanpassung von 4 % auftritt. Es erfolgten bereits STM- und STS-Untersuchungen zum Wachstum der CoO-Monolagen- bis Trilageninseln [120, 68, 121, 122, 80]. Sie beschreiben für die CoO-Monolage die Ausbildung zwei verschiedener Precursor-Formen mit charakteristischer Struktur, wobei sich der eine Precursor aus dem anderen Precursor durch Heizen präparieren lässt. Fortgesetztes Heizen der Probe führt zur Ausbildung von CoO-Bilagen aber auch höheren Inseldicken. In den STS-Daten der I(U)-Spektroskopie finden sich bereits Hinweise auf charakteristische elektronische Unterschiede in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Mit zunehmender Aufdampfmenge konnten geschlossenen CoO-Schichten präpariert werden, deren Multilagenwachstum von Sebastian et al. charakterisiert wurde [66, 80, 123]. Dabei wurden neben eingelagerten Ag-Bereichen auch ein Teppich-artiges CoO-Lagenwachstum über den Ag-Substratstufen entdeckt. Im Weiteren soll auf diesen Erkenntnisstand aufgebaut werden, indem durch Kombination von STM und STS Aspekte wie die Aufrauung der vergrabenen Grenzfläche untersucht werden, die früher nicht zugänglich waren. So wird gezeigt werden, dass CoO/Ag(001) rechteckige Einbettungen im Ag-Substrat ausbildet, wie sie auch für NiO/Ag(001) gefunden wurden (vergl. Abb. 6.21). Aber auch die durch Heizen induzierte Erhöhung der CoO-Schichtdicken unter nahezu kompletter Einbettung in das Ag-Substrat ist früher noch nicht bekannt gewesen, wie sie in diesem Kapitel belegt werden wird. Zudem konnten hier Schichtdicken aufgelöste Spektren in einem Bereich bis sieben Lagen CoO gemessen werden, an denen die Änderungen der elektronischen Struktur diskutiert werden sollen.

7.1.1 Submonolage

Um einen Anschluss an die in früheren Arbeiten gewonnenen Ergebnisse zu bekommen, wurde zunächst das Inselstadium des CoO-Wachstums auf Ag(001) untersucht. Abbildung 7.1 zeigt STM-Bilder der Probenoberfläche nach der Deposition von rund 0,5 ML CoO bei 450 K mit anschließendem Heizen für 30 min bei 450 K. Man erkennt verschiedene in Ag eingelagerte CoO-Inseln. Die Inseln zeigen die in den früheren Untersuchungen charakterisierten typischen Strukturen der Precursor-Typen A und B [68, 121, 122]. Beide Precursor-Typen zeichnen sich durch ihre rechteckige Form aus, wobei die Kanten entlang der [110]-Richtungen des Substrates verlaufen. Der Precursor-Typ A besitzt eine charakteristische Streifenstruktur, die parallel zu den Inselkanten verläuft. Bei der

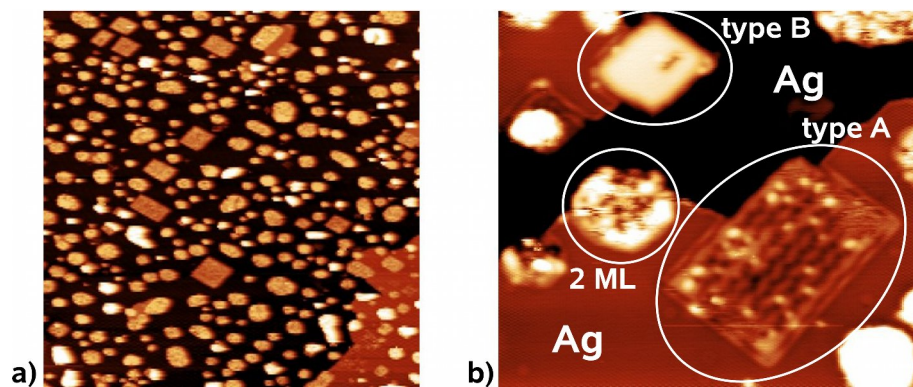


Abbildung 7.1: Topographie von Mono- und Bilageninseln von CoO/Ag(001) nach der 450 K-Deposition von rund 0,5 ML mit nachfolgendem Heizen auf 450 K. (a) zeigt die mit vielen Inseln bedeckte Ag-Oberfläche, die rechts unten eine Substratstufe zeigt. Strukturen der Precursor A und B sowie einer Bilageninsel sind in (b) dargestellt, wobei eine Verunreinigung der Inseln durch Adsorbate sichtbar ist ((a) $U = 3,4 \text{ V}$; $200 \times 200 \text{ nm}^2$ (b) $U = 3,4 \text{ V}$; $32 \times 28 \text{ nm}^2$).

Messung von Abb. 7.1 (b) befinden sich zudem Adsorbate an den dunklen Stellen der Streifenstruktur des Precursors A. Dagegen zeigt der Precursor B eine glatte Oberfläche.

Abbildung 7.2 zeigt die Ergebnisse der Einzelpunktspektroskopie in den Zentren der beiden Precursor-Strukturen. Typ A zeigt bei niedrigen Tunnelspannungen ein Maximum bei 1,95 V, das vermutlich analog zu den Strukturen in der ersten Monolage des NiO den unbesetzten Co 3d-Zuständen zugeordnet werden kann. Oberhalb von 3,8 V sind die Maxima der SS-IPS zu erkennen, die wie beim Ag im Wesentlichen keine starken Modulationen aufweisen. Dies deutet darauf hin, dass die unbesetzten Zustände stark delokalisiert sind. Für Precursor-Typ B sind bei Spannungen um 1,5 V ein niedriges breites und bei 2,7 V ein stärkeres Maximum zu erkennen. Der Vergleich der hier gemessenen $dI/dU(U)$ - mit der $I(U)$ -Spektroskopie von Shantyr zu den Precursor-Strukturen A und B

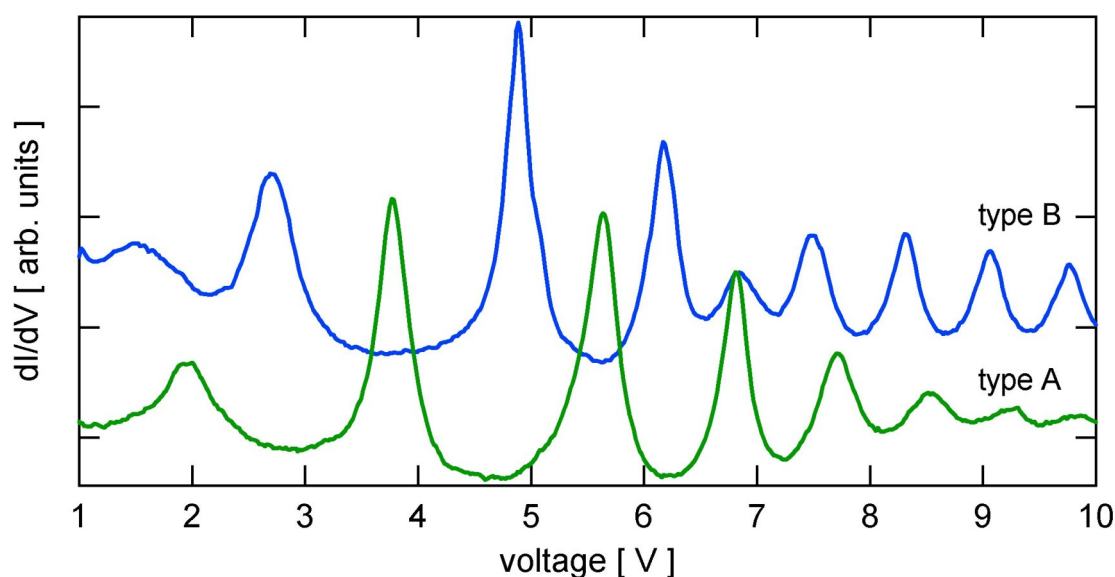


Abbildung 7.2: dI/dU -Spektren der beiden CoO Precursor-Strukturen der Monolage.

[68] bestätigt die hier gefundenen Maxima. Jedoch war bei Shantyr der Spannungsbereich über 5 V nicht zugänglich, so dass dieser hier erstmals untersucht wurde. Da keine theoretischen Untersuchungen für CoO-Monolagen Strukturen auf Ag(001) bekannt sind, ist eine genaue Zuordnung dieser Maxima zur Zeit nicht möglich. Vermutlich entsprechen beide Maxima den unbesetzten CoO 3d-Zuständen verschiedener Orbitale, die aufgrund der Kristallfeldverschiebung nicht mehr entartet sind. Bei Spannungen ab 4,9 V beginnen die SS-IPS mit einer charakteristischen Intensitätsverringern der dritten Resonanz bei 6,9 V. Daraus kann man schließen, dass sich die Austrittsarbeit mit Ausbildung des Typs B um ca. 1 V erhöht und sich außerdem ein unbesetzter Zustand bei rund 6,9 V ausbildet.

Wie nach Shantyr et al. bekannt, kann der Precursor A als Vorform des Precursors B verstanden werden [121]. Bei der Temperaturerhöhung wandelt er sich allmählich zum Precursor B um. Dies ist bei der in Abb. 7.3 (a) gezeigten CoO-Schicht, die in ähnlicher Weise wie die Schicht von Abb. 7.1 präpariert wurde, durch das Heizen bei 450 K bereits geschehen. Es sind nur noch Monolageninseln vom Typ B zu erkennen. Zudem haben sich

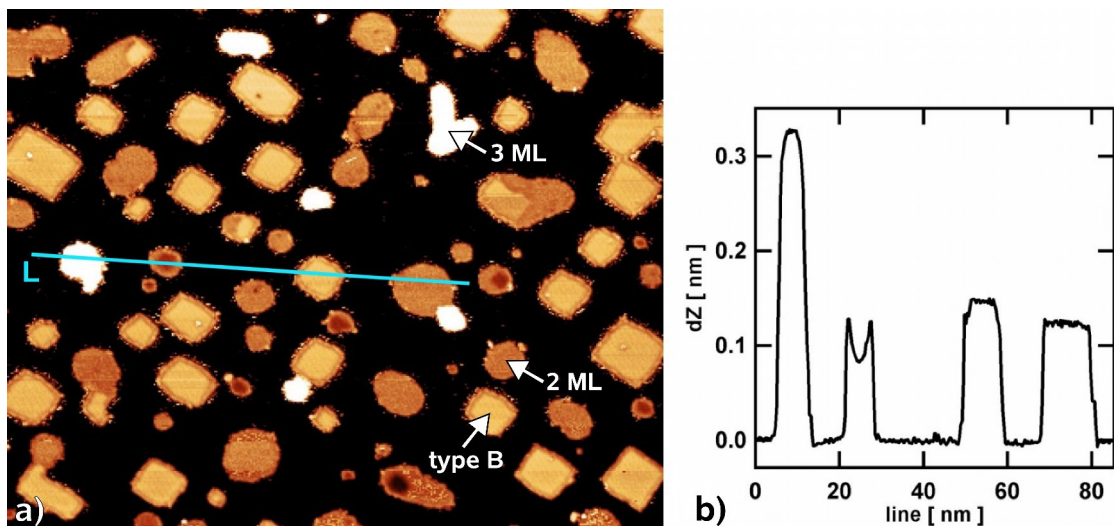


Abbildung 7.3: Topographie von Monolagen-, Bilagen- und Trilageninseln von CoO/Ag(001) (STM-Messung bei RT); (a) und entlang einer Linie L gemessenes Höhenprofil (b) ($U = -1,5$ V; 125×125 nm²).

auch Bilagen- und Trilageninseln aus den Monolageninseln entwickelt. Wie schon in den früheren Untersuchungen gefunden wurde, sind die Inseln teilweise in das Ag-Substrat eingelagert [121]. Einen Eindruck über die vorliegenden Höhenverhältnisse gibt das Liniennprofil (b), das von links nach rechts die Höhe einer 3 ML Insel, einer eingebetteten 2 ML Insel, eines Typ B Precursors und einer nicht eingebetteten 2 ML Insel bei einer Spannung von -1 V dargestellt. Die jeweiligen Höhe- bzw. Einbettungsverhältnisse lassen sich eindeutig anhand der von Shantyr erarbeiteten lagen- und spannungsspezifischen Höhenabhängigkeiten ablesen [68].

Abbildung 7.4 zeigt die Probe von Abb. 7.3 in höherer Auflösung. Für den in (a) links unten (blau) markierten Bereich ergab sich in (b) nahezu atomar aufgelöst die Struktur des Precursor B und einer Bilageninsel. Man sieht deutlich, dass der Precursor-Typ B eine spezielle Randstruktur besitzt. Diese stabilisiert die Randkanten entlang den polaren [110]-Richtungen. Die hohe Auflösung der Messung lässt erstmals erkennen, dass der

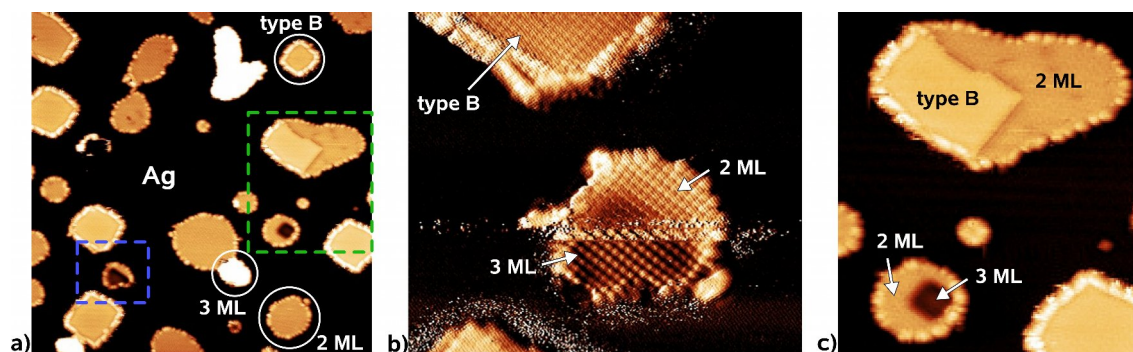


Abbildung 7.4: Verschiedene Detailaufnahmen der Topographie von CoO-Inseln auf Ag(001) (gleiche Probe wie in Abb. 7.3; STM-Messung bei RT); ((a) $U = 0,5$ V; 57×57 nm²; (b) $U = -1$ V; $12,7 \times 11$ nm²; (c) $U = 0,5$ V; $21,5 \times 24,5$ nm²).

Typ B eine quadratische atomare Anordnung innerhalb der Randkanten aufweist. Hingegen zeigt die Bilageninsel im gesamten Bereich die Steinsalzstruktur, wie bereits in früheren Arbeiten beschrieben [68]. Ihre Ränder sind tendenziell entlang der unpolaren [100]-Richtungen orientiert. Dabei treten aber häufig Kinkplätze auf, die zu einer eher abgerundeten Inselform führen. Interessant ist nun, dass die Insel im unteren Bereich sowohl in der Topographie (a) als auch in der atomar aufgelösten Abbildung (b) bei der gewählten Tunnelspannung dunkel erscheint. Dies lässt sich nach dem von Shantyr gefundenen Kontrastverhalten eingebetteter CoO-Inseln verstehen, wenn man annimmt, dass sich hier im Grenzflächenbereich die dritte Lage zu bilden beginnt. Dabei verläuft die Randstruktur der dritten Lage in der NiO-Ag-Grenzfläche entlang der polaren [110]-Richtungen. Diese Stufenorientierung dürfte wieder durch das angrenzende Ag stabilisiert sein. Eine ähnliche Struktur ist in Abb. 7.4 (c) zu sehen (Bereich grün markiert in (a)), in der die untere Insel im Inselinneren einen rechteckigen dunkel erscheinenden Bereich zeigt. Dabei handelt es sich ebenfalls um die beginnende Bildung der dritten CoO-Lage in der CoO-Ag-Grenzfläche mit Ag-induzierter Stabilisierung der polaren [110]-Randausrichtungen. In früheren Arbeiten wurden die Strukturen in der Topographie, welche durch die beginnende Bildung der dritten Lage entsteht, auch gefunden, doch einem Spitzeneffekt zugeordnet [80]. Ein weiterer beobachteter Zwischenzustand der CoO-Inselbildung ist bei der oberen CoO-Insel in Abb. 7.4 (c) zu sehen. Sie läßt unmittelbar erkennen, wie sich aus einer rechteckigen Precursor-Struktur B eine Bilageninsel entwickelt.

7.1.2 Zwei- bis vierlagige CoO-Inseln

Im weiteren Verlauf der Experimente wurde auf die gereinigte Ag(001)-Oberfläche 1,9 ML CoO bei einer Temperatur von 450 K deponiert. Diese Schicht wurde später kurzzeitig wiederholt auf 430 K bzw. 500 K geheizt. Abbildung 7.5 zeigt Topographie- (a) und dI/dU -Bild (b) der so erhaltenen Schicht. Die Tunnelspannung ist gezielt so gewählt, dass der Kontrast im dI/dU -Bild dicken- bzw. elementspezifische Informationen enthält. Die blauen Bereiche entsprechen dabei Ag-Bereichen, die grünen der zweiten CoO-Lage und die orangenen Bereiche der dritten CoO-Lage. Deutlich erkennbar sind die langgezogenen Ag-Bereiche, die mit zwei verschiedenen Terrassenhöhen beobachtet werden. Das CoO(001)/Ag(001)-System zeigt also ähnlich wie das NiO(001)/Ag(001)-System eine

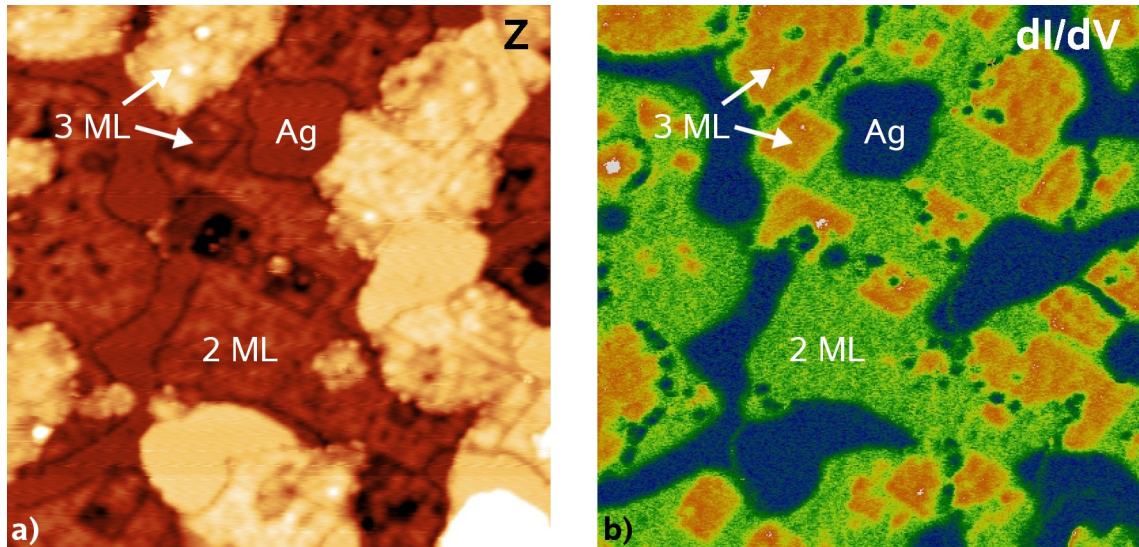


Abbildung 7.5: Topographie- (a) und dI/dU-Bild (b) einer mit zwei bzw. drei Lagen dicken CoO-Bereichen bedeckten Ag(001)-Oberfläche. Im dI/dU-Bild (b) zeigen sich bei der gewählten Tunnelspannung Ag als blaue, die CoO-Bilagen als grüne und die CoO-Trilagen als orange Bereiche ($U = 2 \text{ V}$; $50 \times 50 \text{ nm}^2$).

Einlagerung von Ag in die wachsende Oxidschicht (vergl. Abb. 6.15). Weiterhin ist erkennbar, dass das dreilagige CoO in zwei Formen auftritt. Einerseits wird es aus einer zusätzlichen Lage an der Oberfläche, also als Insel gebildet (oberer Pfeil). Die Inseln haben dabei eine rundliche Form. Andererseits entsteht es durch monolagendicke Einbettungen an der vergrabenen Grenzschicht zum Substrat (unterer Pfeil). Charakteristischerweise haben die Einbettungen, analog zum NiO-Schichtbildung auf Ag(001), eine rechteckige Form mit polaren [110]-Randkanten, die wieder vom Ag-Substrat stabilisiert werden.

In einem weiteren Experiment wurde nach einer Probenreinigung nahezu die gleiche CoO-Menge (1,7 ML) auf Ag(001) bei 450 K deponiert, wie in Abb. 7.5 und anschließend für 40 min auf 450 K geheizt. Allerdings wurde bei dieser Präparation die Probe zusätzlich noch 20 min auf 530 K geheizt. Bei der höheren Temperatur stellt sich eine deutlich veränderte Schichtmorphologie dar, wie aus dem Topographie- und dI/dU-Bild von Abb. 7.6 hervorgeht. Man erkennt am Topographie-Bild (a), dass CoO-Bereiche in den Terrassen des Ag-Substrates eingelagert wurden, wobei zum Teil auch Inseln auftreten, die höher als die Ag-Terrassen sind. Anhand von Einzelpunktspektroskopie, auf die später genauer eingegangen wird, lässt sich ableiten, dass die auf den Ag-Terrassen befindlichen CoO-Bereiche, Dicken von zwei bis vier Lagen aufweisen. Im dI/dU-Bild erscheinen die Ag-Bereiche blau, die zweilagigen CoO-Bereiche dunkelgrün, die dreilagigen CoO-Bereiche hellgrün und die vierlagigen CoO-Bereiche orange. Das CoO bildet ausgedehnte miteinander verbundene Bereiche, wie sie auch für das System NiO/Ag(001) auftraten (vergl. Abb. 6.27). Es treten dabei verschiedene Möglichkeiten von Einbettungen auf, die mit A, B und C exemplarisch für die zweilagige eingebettete CoO Schicht eingetragen sind. Mit A ist eine separierte zweilagige Schicht markiert. B zeigt einen Bilagen-Bereich, der von CoO-Trilageninseln, welche nicht komplett eingebettet sind, begrenzt wird. Die beiden Markierungen C zeigen zudem Bereiche, die die zweite Lage neben der dritten Lage nachweisen, aber in der Topographie gleich hoch erscheinen.

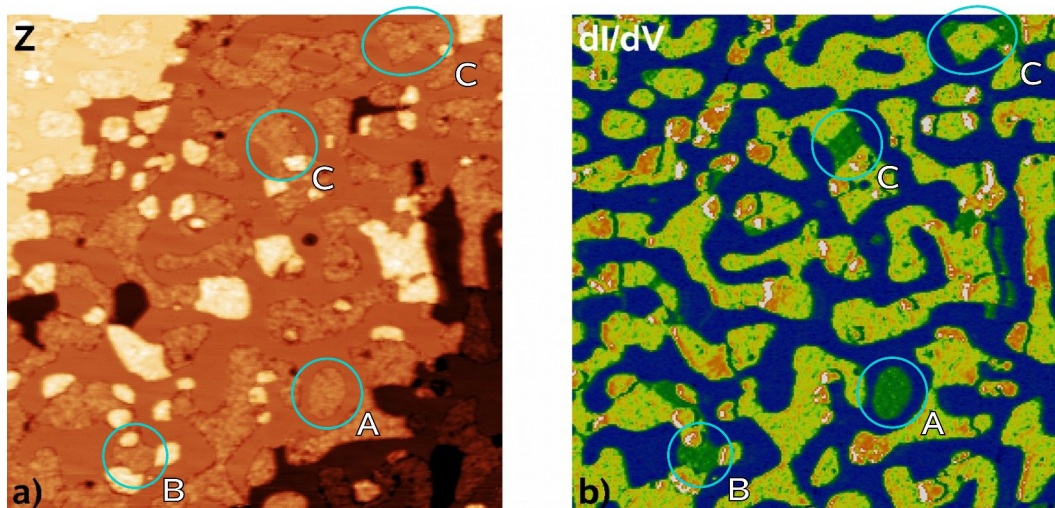


Abbildung 7.6: Topographie- (a) und dI/dU-Bild (b) einer 1,7 ML dicken bei 450 K deponierten CoO-Schicht, die 40 min auf 450 K und 20 min auf 530 K geheizt wurde. A zeigt eine zweilagige Insel, B eine zweilagige Insel umgeben von höheren dreilagigen CoO Inseln. C markiert Bereiche, in denen die zweite und dritte CoO-Lage in der Topographie gleich hoch erscheinen. Dort bilden sich gerade Kanten entlang den $[110]$ -Richtungen aus ($U = 2,2 \text{ V}$; $200 \times 200 \text{ nm}^2$).

Es ist erkennbar, dass sich dort die charakteristischen $[110]$ -orientierten Kanten in der CoO/Ag-Grenzschicht ausgebildet haben.

Abbildung 7.7 zeigt die Bereiche einer mit 1,9 ML CoO-Menge bei 450 K deponierten Schicht, die gleich nach der Präparation für 20 min auf 530 K geheizt wurde. In (a) ist das Topographie-Bild der Oberfläche bei einer Spannung von -3 V gezeigt, wobei das dI/dU-Bild mit dem chemischen Kontrast für die Interpretation als Inset mit aufgenommenem chemischen Kontrast

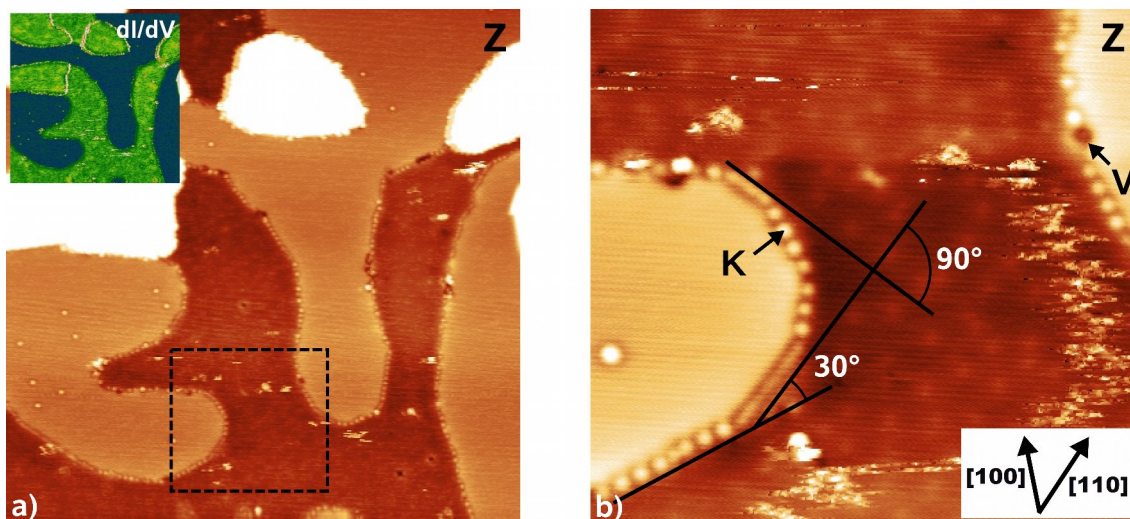


Abbildung 7.7: Topographie- und dI/dU-Bild (Inset) (a) einer mit 1,9 ML CoO-Menge bei 450 K deponierten Schicht, die gleich nach der Präparation für 20 min auf 530 K geheizt wurde. Der chemische Kontrast im dI/dU-Bild weist nur Unterschiede zwischen Silber (blau) und CoO (grün) auf. Der markierte Bereich aus (a) ist in (b) vergrößert worden, wobei charakteristische Randstrukturen und Richtungen markiert sind ((a) $U = -3 \text{ V}$; $50 \times 50 \text{ nm}^2$ (b) $U = -3 \text{ V}$; $15 \times 14 \text{ nm}^2$).

men ist. Die Ag-Bereiche erscheinen blau und die CoO-Bereiche grün (kein Schichtdicken abhängiger Kontrast bei der gewählten Spannung). In der Topographie erkennt man ausgedehnte Gebiete, die der dritten Lage CoO zuzuordnen sind. Dies geht aus der dI/dU-Einzelpunktspektroskopie hervor, auf die später eingegangen wird. Unter Beachtung des spannungsabhängigen Höhenkontrastes kann aus weiteren, hier nicht mit dargestellten, Messungen eine zweilagige tiefe Einbettung der dreilagigen CoO-Gebiete in das Ag-Substrat angenommen werden. Die Inseln, die in der oberen Hälfte in weiß erkennbar sind, entsprechen der vierten Lage und sind mit zwei Lagen in das Ag-Substrat eingebettet. In Abb. 7.7 (b) ist das in (a) schwarz markierte Gebiet vergrößert gezeigt. Auffällig sind charakteristische Eigenschaften der Ränder der CoO-Bereiche. So ist zu erkennen, dass die senkrechten Grenzflächen zwischen Metall und Oxid ausgehend von der [110]-Orientierung in 30° Schritten rotieren. Allerdings kommt es dabei auch häufig zu Abweichungen wie die Kante in der oberen rechten Hälfte zeigt. Entlang der [110]-Richtung ergibt sich eine polare Kantenstruktur, die sich in der Topographie in Form eines geradlinig durchlaufenden Kantensaums zeigt. Dabei ist aus (a) erkenntlich, dass die Länge einer [110]-Kante meist geringer als 10 nm ist, bevor ein Richtungswechsel auftritt. Entlang der anderen Richtungen treten regelmäßige punktförmige Strukturen K auf, die sich annähernd äquidistant innerhalb einer Reihe anordnen. Im dI/dU-Bild zeigen alle Kantenstrukturen nahezu die gleiche differentielle Leitfähigkeit wie die zentralen CoO-Bereiche. Dies ist ein Hinweis darauf, dass diese Strukturen vom CoO gebildet werden und nicht vom Silber. Betrachtet man die Übersichtsmessung in (a), so stellt man fest, dass die CoO-Kanten nur selten entlang der [110]- und kaum entlang der [100]-Richtungen verlaufen. Zumeist treten Kanten auf, welche die runden Strukturen K aufweisen. Entlang dieser Richtungen sind die Ag-Kanten sehr rau und bedingen möglicherweise eine Art der CoO-Anlagerung, die zu den in Abb. 7.7 sichtbaren punktförmigen Strukturen K führen könnte. Die verschiedenen gefundenen Kantenstrukturen, so belegen weitere Messungen, zeigen einen spannungsabhängigen Kontrast. Sie treten besonders bei negativen Tunnelspannungen hervor. Bei positiven Spannungen erscheinen die Ränder eingesunken. Neben den punktförmigen scheinbar erhöhten Strukturen K treten aber auch seltener die Strukturen V am Rand als Vertiefungen auf.

Bei den in Abb. 7.7 (b) gezeigten dreilagigen CoO-Bereichen gelangen auch atomar auf-

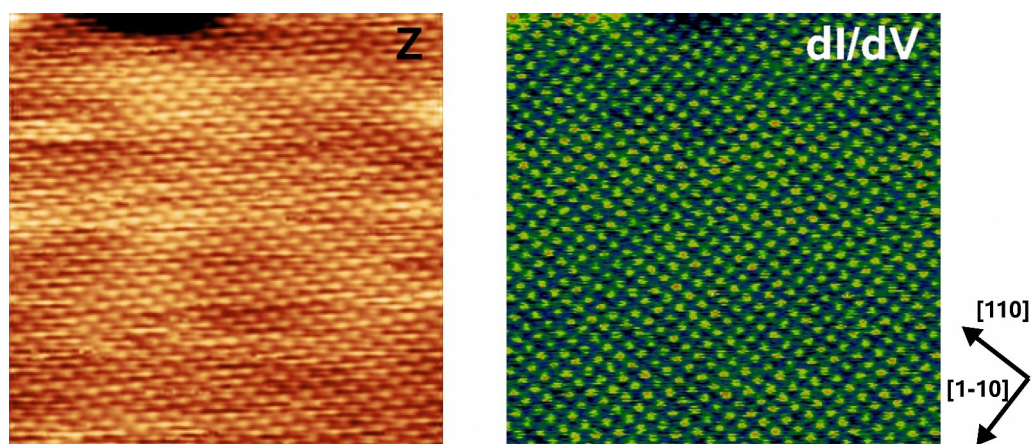


Abbildung 7.8: Atomar aufgelöste Struktur in der Topographie- (a) und im dI/dU-Bild (b) eines dreilagigen CoO-Bereichs. (gleiche Probe wie in Abb. 7.7; $I = 0,2 \text{ nA}$; $U = 0,5 \text{ V}$; $7 \times 7 \text{ nm}^2$).

gelöste Messungen. Abbildung 7.8 (a) und (b) zeigen die Topographie- und das dI/dU -Bild. Eindeutig ist die quadratische Struktur der Oberfläche, die durch die (001)-Ebene vorgegeben ist, zu erkennen. Auch hier trägt, ähnlich wie beim NiO nur eine Atomsorte zum Kontrast bei. Der Vergleich zwischen Topographie und dI/dU -Bild zeigt, dass die Strukturen, welche die Korrugation in der Topographie ausmachen, den Strukturen im differentiellen Leitfähigkeitsbild entsprechen.

7.1.3 Dickere Schichten

Ähnlich wie für die NiO-Schichten auf Ag(001), lässt sich auch bei den CoO-Schichten die lokale Schicht- bzw. Inseldicke durch Heizen einer relativ dünnen Schicht erhöhen. Abbildung 7.9 gibt hierfür ein Beispiel. Sie zeigt die Topographie nach der Deponierung von 0,7 ML CoO bei 450 K und einem anschließendem kurzen Heizschritt auf 550 K. Die

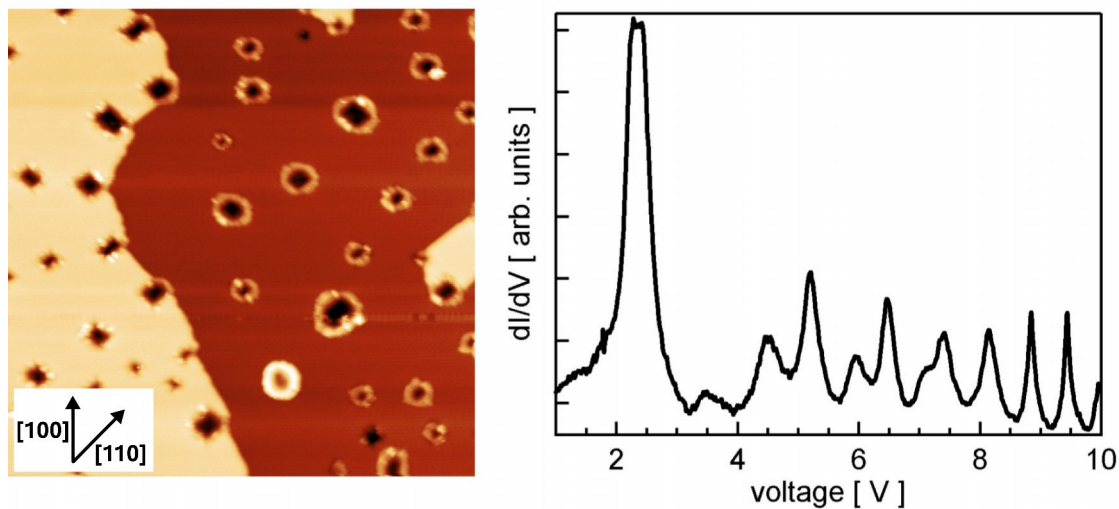


Abbildung 7.9: Mehrere Monolagen dicke eingesunkene CoO Inseln. Durch Heizen erhöht sich die Schichtdicke der CoO, wobei ihr Oberflächenanteil abnimmt und sie ins Substrat eingebettete werden ($U = -1$ V; 100×100 nm²). Rechts ist ein Einzelpunktspektrum dargestellt, welches auf mehreren Inseln gemessen wurde.

Topographiemessung 7.9 (a) lässt erkennen, dass sich die CoO-Schicht zu relativ kleinen Inseln zusammengezogen hat. Der Flächenanteil der Inseln auf der Oberfläche liegt bei etwa 15 %. Betrachtet man die Aufdampfmenge von 0,7 ML, so ergibt sich eine mittlere Inseldicke von fünf Monolagen. Nach Messungen der Inselhöhen (hier nicht gezeigt) ragen sie zumeist mit einer Lage CoO aus dem Ag-Substrat heraus. Demnach handelt es sich hierbei um Inseln, die im Substrat eingebettet sind. Diese erscheinen in einem charakteristischen Kontrast. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Inselränder hell hervortreten, während die Zentralbereiche vertieft erscheinen. Die Vertiefungen sind von einer quadratischen Form mit einer Randausrichtung entlang [110]. Die bei der Temperung der CoO-Inseln induzierte Dickenerhöhung des CoO-Materials und dessen Einbettung in das Substrat hat eine Verringerung der Oxid/Vakuum-Grenzfläche zur Folge. Bei dem treibenden Mechanismus handelt es sich demnach vermutlich, wie bei NiO/Ag(001)-System, um die Minimierung der Oberflächenenergie. Es gibt dabei keine Hinweise darauf, dass es für dieses System zu einem Lösungsprozess des Oxids in das Silber kommt.

Auf diesen Inseln konnten Einzelpunktspektren reproduzierbar gemessen werden. Abbildung 7.9 (b) zeigt ein Spektrum, das mehrfach auf verschiedenen CoO-Inseln wiederzufinden war. Allerdings dürfte die Struktur des Spektrums, d.h. die Position und Höhe der Maxima, ähnlich wie bei den eingebetteten NiO-Inseln auf Ag (Kapitel 6.3 in Abb. 6.39) stark von den markanten Randstrukturen beeinflusst sein.

Im Gegensatz zu Abb. 7.9 zeigt Abb. 7.10 eine geschlossenen CoO-Schicht. Die mittlere Schichtdicke beträgt ca. 7 ML. Nach der Deposition bei 450 K wurde die Schicht bei 530 K nachträglich geheizt. Man erkennt eine Multilagenmorphologie mit relativ breiten Terrassen, wie sie bereits von Sebastian für dickere CoO-Schichten beschrieben wurde [66]. Dabei ist zu beachten, dass bei Schichtdicken oberhalb etwa 5 ML der Übergang vom pseudomorphen Wachstum zu einem Wachstum mit einer Gitterkonstante des CoO-Volumenmaterials erwartet wird [124]. Dies führt zu einer Moiré-artigen lateralen Verbiegungen der Schicht und zur Bildung von Mosaik-artigen Defektstrukturen [80].

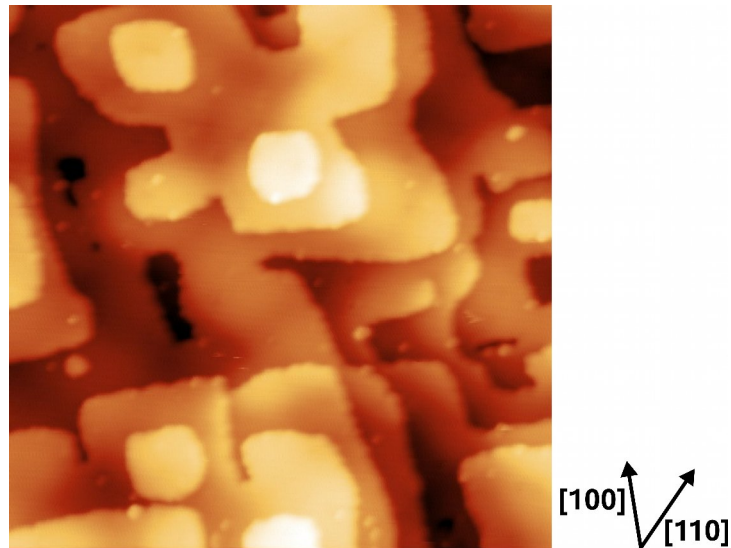


Abbildung 7.10: Topographie einer geschlossenen im Mittel sieben Monolagen dicken CoO-Schicht. Die Schicht wurde nach dem Aufdampfen bei 450 K auf 530 K geheizt ($I = 0,1 \text{ nA}$; $U = -3 \text{ V}$; $50 \times 50 \text{ nm}^2$).

7.2 Schichtdickenaufgelöste elektronische Eigenschaften

Wie auch am System NiO/Ag(001) wurden auf CoO/Ag(001) dI/dU -Einzelpunktspektren der unbesetzten Zustände in Abhängigkeit von der Schichtdicke gemessen. Diese sind in Abb. 7.11 zusammengestellt. Anhand der in diesem Kapitel gezeigten dI/dU -Bilder, die einen charakteristischen Schichtdicken abhängigen Kontrast erkennen ließen, war bereits bemerklich, dass sich auch für das System CoO/Ag(001) die elektronische Struktur mit Zunahme der Lagendicke signifikant ändert. Im Bereich kleiner Spannungen, d.h. bis rund 3,5 V, ist die lokal gemessene differentielle Leitfähigkeit proportional zur lokalen Zustandsdichte der Probe. So sind in der CoO-Bilage zwei Maxima bei 1,9 V und bei 2,4 V zu erkennen. Mit Zunahme der Schichtdicke verschiebt das erste Maximum hin zu höheren Energien und das zweite zu niedrigeren Energien. Ab der vierten Lage liegen

beide Maxima bei 2,15 V übereinander, d.h. sie sind hier nicht mehr getrennt auflösbar und verschieben mit zunehmender Dicke zu 2,3 V. Des Weiteren ist zu sehen, dass in Analogie zum System NiO/Ag(001) auch hier das erste aber auch das zweite Maximum im Bereich bis 3,5 V mit steigender Schichtdicke an Intensität gewinnen. Ab etwa fünf Monolagen Dicke verändert sich die elektronische Struktur nur noch geringfügig. Bei Spannungen oberhalb 3,5 V treten wieder die SS-IPS hervor. Sie zeigen charakteristische Modulationen, die auf die Wechselwirkung der Elektronen vor der Probe mit den unbesetzten Zuständen des Oxids zurückzuführen sind. Deutlich ist die Tendenz zu erkennen, dass der erste SS-IPS (mit Pfeil markiert) mit steigender Schichtdicke hin zu niedrigeren Energien verschiebt. Da die Intensität dieses Maximums stetig abnimmt, kann dies ein als Indiz für eine erhöhte Zustandsdichte gewertet werden, welche sich bei rund 3,7 V befindet. Aber auch bei höheren Spannungen erkennt man Modulationen, die auf eine lagen- und energieabhängige elektronische Struktur hinweisen.

Einen Anstieg des ersten Maximums bei niedrigen Energien (Ni 3d-artiger Oberflächenzustand) war auch bei NiO mit zunehmender Schichtdicke zu erkennen (Abb. 6.34). Dies könnte ein Hinweis auf einen Oberflächenzustand im CoO sein, der, wenn man von den NiO-Daten ausgeht, von unbesetzten Co 3d-Zuständen gebildet wird. So zeigen auch die Berechnungen von Castell et al. für den CoO(001)-Einkristall, dass die untersten unbesetzten Zustände durch Co 3d_{xy}-artige Zustände gebildet werden [34]. Dennoch sind bisher keine theoretischen Rechnungen zu den elektronischen Strukturen von ultra-dünner CoO-Schichten auf Ag(001) mit einer lagen aufgelöster Zustandsdichte bekannt. Es sei außerdem noch angemerkt, dass das Spektrum der fünften Monolage nur von einer Messung stammt. Aus diesem Grund wurde in der Legende die fünfte Monolage mit einem Fragezeichen versehen, da die Reproduzierbarkeit mittels weiterer Messungen noch nicht untersucht wurde. Das Spektrum der siebenten Monolage wurde auf einer im Mittel sie-

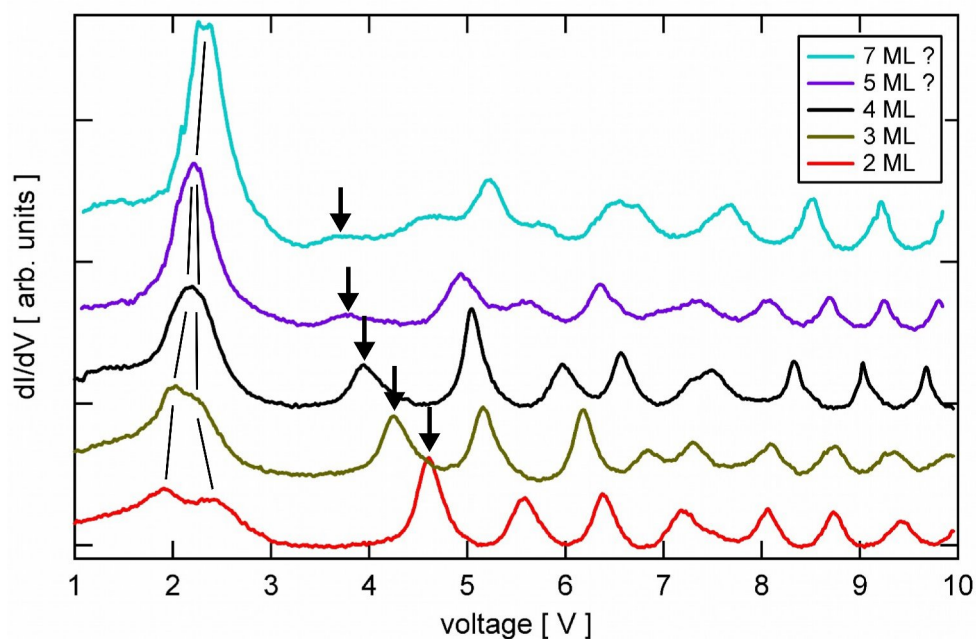


Abbildung 7.11: Schichtdickenaufgelöste Einzelpunktspektren der zweiten bis siebten Monolage CoO/Ag(001). Das Spektrum der fünften und siebten Monolage ist nicht gesichert, wie im Text genauer erläutert wird.

ben Monolagen dicken Schicht der Probe aus Abb. 7.10 gemessen, wobei sich kaum Veränderungen in den Spektren ergaben, die auf verschiedenen Terrassenhöhen bestimmt wurden.

Interessanterweise wurden Spektren, die der vierten Monolage in Abb. 7.11 ähnlich sind, auch von Shantyr et al. bei eingelagerten CoO-Bilageninseln gefunden [122]. So fanden sie im Spektrum ein Maximum bei 2,3 V und eine Schulter bei 1,4 V. Wie aus Abb. 7.11 für die Bilage zu entnehmen ist, weist sie zwei wohl separierte Maxima gleicher Intensität bei 1,9 und 2,4 V auf. Allerdings ordneten Shantyr et al. das Spektrum der vierlagigen CoO-Insel irrtümlich den zweilagigen CoO-Inseln zu, was zu verfälschten Aussagen bezüglich ihrer elektronischen Struktur führte. Vermutlich waren die vierlagigen CoO-Inseln im Ag-Substrat eingebettet gewesen, was von Shantyr et al. nicht erkannt werden konnte.

Auch beim System CoO/Ag(001) wurde der energetische Abstand zwischen dem obersten unbesetzten und dem untersten besetzten Zustand bestimmt. Dazu wurden bei der in Abb. 7.10 gezeigten Probe (im Mittel 7 ML dick) lokale dI/dU -Einzelpunktspektren sowohl für die besetzten als auch für die unbesetzten CoO-Zustände gemessen. Diese sind in Abbildung 7.12 für einen Tunnelspannungsbereich von -4 bis 10 V gezeigt. Dabei ist zu beachten, dass die lokale Schichtdicke auf Grund des Multilagenwachstums nicht eindeutig bestimmt werden konnte. Allerdings waren die Unterschiede zwischen den Spektren der verschiedenen Terrassen bei der relativ hohen Schichtdicke vernachlässigbar. Man findet bei -1,2 V ein Maximum mit einer breiten Flanke hin zu höheren negativen Spannungen. Van Elp et al. berechneten für den CoO-Einkristall, dass dieses Maximum einer $d^7 \rightarrow d^7\bar{L}$ Anregung entspricht, die durch einen Ladungstransfer vom Sauerstoff entsteht [26]. Die unbesetzten Zustände sind geprägt von einem starken Maximum

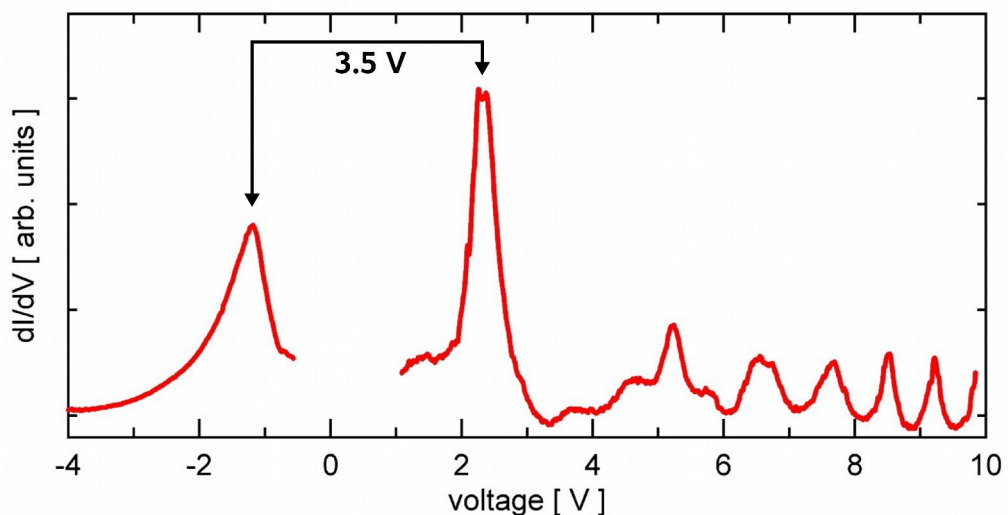


Abbildung 7.12: Differentielles Leitfähigkeitsspektrum der besetzten und unbesetzten Zustände einer dicken CoO-Schicht auf Ag(001) (Mittlere Schichtdicke 7 ML; Probe von Abb. 7.10).

bei 2,3 V, welches schon in der Schichtdicken aufgelösten Übersicht in Abb. 7.11 bei der siebenten Lage zu beobachten war. Bei diesem Zustand handelt es sich nach Berechnungen von van Elp et al. um die $d^7 \rightarrow d^8$ Anregung [26]. Für den energetischen Abstand zwischen dem obersten besetzten Zustand und dem untersten unbesetzten Zustand ergibt sich aus Abb. 7.12 ein Wert von 3,5 eV, welcher der Ladungstransfer-Bandlücke von CoO

entspricht. In der Literatur werden für die Ladungstransfer-Bandlücke Werte zwischen 3 eV [28] und 4,3 eV [26] angegeben, die mittels XPS und BIS gemessen wurden. In den STS-Daten aus Abb. 7.12 sind die Maxima, im Gegensatz zu den Maxima in den XPS- und BIS-Daten, deutlich ausgeprägter, wodurch die Bestimmung der Ladungstransfer-Bandlücke genauer sein sollte.

8. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die umfassende Charakterisierung der Schichtbildung der Übergangsmetalloxide NiO und CoO auf der Ag(001)-Oberfläche. Sie stellt eine der ersten Arbeiten dar, bei der das Wachstum, die Schichtdickenmorphologie und die Schichtstruktur in Kombination mit einer lokalen schichtdickenaufgelösten Messung der elektronischen Eigenschaften untersucht wurde. Dies erlaubte erstmalig eine eindeutige Trennung von morphologischen und elektronischen Kontrastphänomenen bei oxidischen Schichtsystemen, so dass auch bei komplizierten Wachstums- bzw. Inselmorphologien eine sichere Interpretation der gemessenen Strukturen hinsichtlich lokaler Schichtdicke, Einbettungsgrad ins Substrat sowie Materialcharakter möglich war. Damit konnte zudem gezeigt werden, dass sich mit den oberflächensensitiven STM/STS-Verfahren auch Abbildungen von vier Monolagen tief vergrabenen Grenzflächen mit atomarer Auflösung gewinnen lassen.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag in der Charakterisierung von NiO auf Ag(001). Für die schon bekannte $c(2 \times 1)$ -Rekonstruktion der NiO-Monolage konnte das Strukturmodell, das von Bertrams und Neddermeyer aufgestellt und von Caffio et al. kürzlich modifiziert wurde, aufgrund von atomar aufgelösten STM-Messungen erweitert werden. Bei hinreichend großer Ausdehnung der quasi-hexagonalen NiO(111)-artigen Monolageninseln (>10 nm) bildet sich eine uniaxiale Relaxation von etwa 2 % in [110]-Richtung aus. Dies führt zu abwechselnd flachen und streifenartig korrigierten Bereichen, deren unterschiedliche elektronische Struktur in den dI/dU -Spektren nachgewiesen werden konnte. Es zeigte sich, dass die thermische Stabilität einer NiO-Filmes auf Ag(001) mit der Schichtdicke zunimmt. Während ein Film der Monolage schon bei 450 K instabil wird, brechen Filme mit einer Dicke von vier Lagen NiO erst im Bereich von 710 K auf.

Erstmals konnten wichtige Einzelphasen des Materialtransports beobachtet werden. So treten an der vergrabenen Grenzfläche unter geschlossenen drei- und vierlagigen NiO-Filmen monolagen dicke rechteckige NiO-Lagen auf, die in das Ag-Substrat einbettet sind. Die Einbettungen weisen Randkanten entlang der polaren [110]-Richtungen und eine charakteristische Defektstruktur in jeder Ecke auf. Des Weiteren wurden nach dem Aufbrechen der Filme ein Oberflächenverhältnis zwischen Ag- und eingebetteten NiO-Bereichen von 50 % gefunden, das unabhängig von der ursprünglichen NiO-Filmdicke ist. Die gefundene Änderung der Topographie entspricht einer Schichtdickenzunahme der eingebetteten dreidimensionalen NiO-Inseln und führt nicht von einer Diffusion von NiO in das Ag-Volumenmaterial.

An den Rändern der NiO-Bereiche wurde eine veränderte elektronische Struktur gefunden, die aus der inselgrößenunabhängigen Verschiebung der unbesetzten Zustände zu höheren Energien resultiert. Untersuchungen der NiO-Inseleränder belegen auch charakteristische Strukturen, die erste Hinweise darauf liefern, dass es sich dabei um Farbzentren oder aber auch um chemisch hochreaktive Plätze handeln könnte.

Die gemessenen unbesetzten Zustände des NiO sind charakteristisch für die jeweiligen Schichtdicken und bis zur neunlagigen Schicht noch nicht vollständig ausgebildet. Mittels STS wurde sowohl ein Oberflächenzustand ab der NiO-Trilage gefunden, der mit zunehmender Lagenzahl energetisch schärfer und intensiver wird, als auch eine Ladungstransfer-Bandlücke für NiO von 4,2 eV ermittelt.

Metallisches Ni wächst in der Form dreidimensionaler Cluster auf NiO/Ag(001) und zeigt reversible d.h. schaltbare Veränderungen der differentiellen Leitfähigkeit ganzer Ni-Cluster, die vermutlich auf das Vorhandensein von Farbzentren oder aber auf einen Coulombblockadeeffekt hindeuten.

Für das Wachstum von CoO/Ag(001) wurden ebenfalls rechteckige Einbettungen an der vergrabenen Grenzschicht gefunden, deren Randkanten entlang der polaren [110]-Richtungen orientiert sind. Durch fortgesetztes Heizen der CoO-Schichten nimmt deren Dicke auf Kosten ihres Oberflächenanteils zu, wobei die Ag-Bereiche die CoO-Bereiche soweit umschließen, bis die CoO-Vakuum-Grenzfläche im Mittel mit einer Lage oberhalb der von Ag liegt. Es finden sich auf der Oberfläche Hinweise auf eine Ausrichtung der senkrechten Randkanten der CoO-Ag-Grenzschicht entlang der polaren [110]-Richtungen, die charakteristische richtungsabhängige Defektstrukturen ausbilden.

Schichtdickenabhängige Untersuchungen der elektronischen Struktur der unbesetzten Zustände von CoO ergaben bis zur siebten Lage eine lagenabhängige Veränderung der elektronischen Struktur, wobei für dicke CoO-Filme eine Ladungstransfer-Bandlücke von 3,5 V ermittelt wurde.

Auf der reinen Ag(001)-Oberfläche wurde der Einfluss des elektrischen Feldes auf die Stark-verschobenen Bildpotenzialzustände (SS-IPS) bei STM/STS-Messungen untersucht. Anhand der gefundenen Interferenzmuster konnte auch für Ag(001) gezeigt werden, dass die Grundzustandsenergie eines SS-IPS nicht mit dem im dI/dU -Spektrum gefundenen Maximum übereinstimmt. Dieses Verhalten ist nach dem Modell von Pascual et al. durch die Messung selbst hervorgerufen [57]. Dieses Modell konnte im Verlauf der Untersuchungen bestätigt werden. Allerdings zeigen die Messungen auch, dass das Modell offenbar Details der Messungen noch nicht beschreibt. So wurden zwei unterschiedlich ausgeprägten $k_{||}$ -Verteilungen der Elektronen im SS-IPS gefunden, die das ursprüngliche Modell, welches nur eine $k_{||}$ -Verteilung enthält, durch eine zusätzliche Feinstruktur der $k_{||}$ -Verteilung erweitern.

Weiterhin konnten bei Ag(001) unter der Oberfläche vergrabene Defekte nachgewiesen werden, die auf den Einbau von Argon in das Ag-Substrat während des Ionenbeschusses zurückgeführt wurden. Es zeigte sich, dass diese Defekte nicht zu einer Versetzungsbildung an der Oberfläche führen, wie sie für größere Argoneinbettungen, sogenannten Argonblasen, bereits beschrieben wurden. Vielmehr handelt es sich bei den Defekten um kleinere bzw. wesentlich tiefer liegende Strukturen. Bei ihnen wurden mittels STS Modifikationen der lokalen Zustandsdichte gefunden, die sowohl eine zylindersymmetrische als auch eine vierzählige Symmetrie aufwiesen.

An diesen Defekten wurden zwei verschiedene sich überlagernde Streumechanismen von Elektronen in Volumenzuständen gefunden. Es handelt sich dabei einerseits um die Reflexion von Elektronen zwischen den Grenzflächen des Defektes und der Oberfläche und andererseits um die sich parallel zur Oberfläche ergebende Streuung von Elektronen aufgrund der Bandlücke ab 1,9 eV am $\bar{\Gamma}$ -Punkte der Ag(001)-Oberfläche. Durch spannungsabhängige Messungen, die Untersuchungen bei verschiedenen Energien entsprechen, ge-

lang die Charakterisierung des Streuprozesses. So wurden im Bereich der unbesetzten Zustände bis zur Feldemission sowohl Veränderungen in der Intensität als auch in den Mustern der Zustandsdichteveränderungen gemessen.

Durch die hier vorgestellten Untersuchungen konnte das Verständnis dünner NiO- und CoO-Schichten auf Ag(001)-Substrat hinsichtlich ihres Wachstumsverhaltens und ihrer elektronischen Eigenschaften maßgeblich erweitert werden. Die Kombination von topographischer und elektronischer Information erlaubte eine schichtdickenaufgelöste und letztendlich dreidimensionale Charakterisierung der Oxidschichten. Gezielt ließen sich an jedem Punkt der Oberfläche die Schichtdicken oder elektronische Veränderungen bestimmen und charakterisieren. Ausgehend von den hier gefundenen Ergebnissen, werden neue Fragestellungen aufgeworfen. So sind die Strukturen an den NiO-Randkanten bzw. die Schalteffekte ganzer Ni-Cluster noch nicht geklärt. Doch gerade derartige Strukturen sind von besonderem Interesse, da sie katalytisch aktiv sein könnten.

Abschließend sei hervorzuheben, dass mit dem im Verlaufe dieser Arbeit verfeinerten Verfahren der kombinierten STM/STS-Messung eine Untersuchungstechnik bereitsteht, die sich für die tiefergehende Charakterisierung anderer und komplizierterer Oxid/Substratsysteme nutzen lässt.

Literaturverzeichnis

- [1] FREUND, H. J., H. KUHLENBECK und V. STAEMMLER: *Oxide surfaces*. Reports on Progress in Physics, 59(3):283–347, 1996.
- [2] HÜFNER, S.: *Electronic-Structure Of NiO And Related 3d-Transition-Metal Compounds*. Advances In Physics, 43(2):183–356, 1994.
- [3] SCHOISWOHL, J., S. SURNEV und F. NETZER: *Reactions on Inverse Model Catalyst Surfaces: Atomic Views by STM*. Topics in Catalysis, 36(1):91–105, 2005.
- [4] OVER, H., Y. D. KIM, A. P. SEITSONEN, S. WENDT, E. LUNDGREN, M. SCHMID, P. VARGA, A. MORGANTE und G. ERTL: *Atomic-Scale Structure and Catalytic Reactivity of the RuO₂(110) Surface*. Science, 287(5457):1474–1476, 2000.
- [5] MOODERA, JAGADEESH S., JOAQUIM NASSAR und GEORGE MATHON: *Spin-tunneling in ferromagnetic junctions*. Annual Review of Materials Science, 29(1):381–432, 1999.
- [6] JULLIERE, M.: *Tunneling between ferromagnetic films*. Phys. Lett. A, 54:225–226, 1975.
- [7] ZAAANEN, J., G. A. SAWATZKY und J. W. ALLEN: *Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds*. Phys. Rev. Lett., 55(4):418, 1985.
- [8] FINAZZI, MARCO, LAMBERTO DUO und FRANCO CICCACCI: *Magnetic properties of interfaces and multilayers based on thin antiferromagnetic oxide films*. Surf. Sci. Reports, 62(9):337–371, 2007.
- [9] LIDE, DAVID R. (Herausgeber): *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 85 Auflage, 2004.
- [10] MEYERHEIM, H. L., S. PFLANZ, R. SCHUSTER und I. K. ROBINSON: *Surface X-ray diffraction on clean and Cs-covered Ag(001)*. Zeitschrift Fur Kristallographie, 212(5):327–333, 1997.
- [11] HUTH, M., K.-M. SCHINDLER und W. WIDDRA: *wird veröffentlicht*. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.
- [12] ALTMANN, W., V. DOSE und A. GOLDMANN: *Momentum-resolved bremsstrahlung isochromat spectroscopy of silver surfaces*. Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, 65(2):171–180, 1986.
- [13] HANUSCHKIN, A., D. WORTMANN und S. BLÜGEL: *Image potential and field states at Ag(100) and Fe(110) surfaces*. Phys. Rev. B, 76(16):165417, 2007.
- [14] BRANDOW, B. H.: *Electronic-Structure Of Mott Insulators*. Advances In Physics, 26(5):651, 1977.

- [15] SHANNON, R. D. und C. T. PREWITT: *Effective ionic radii in oxides and fluorides*. Acta Crystallographica Section B, 25(5):925–946, 1969.
- [16] TERAKURA, K., T. OGUCHI, A. R. WILLIAMS und J. KÜBLER: *Band theory of insulating transition-metal monoxides: Band-structure calculations*. Phys. Rev. B, 30(8):4734, 1984.
- [17] TERAKURA, K., A. R. WILLIAMS, T. OGUCHI und J. KÜBLER: *Transition-Metal Monoxides - Band or Mott Insulators*. Phys. Rev. Lett., 52(20):1830–1833, 1984.
- [18] SAWATZKY, G. A. und J. W. ALLEN: *Magnitude and Origin of the Band Gap in NiO*. Phys. Rev. Lett., 53(24):2339, 1984.
- [19] SHEN, Z.-X., J. W. ALLEN, P. A. P. LINDBERG, D. S. DESSAU, B. O. WELLS, A. BORG, W. ELLIS, J. S. KANG, S.-J. OH, I. LINDAU und W. E. SPICER: *Photoemission study of CoO*. Phys. Rev. B, 42(3):1817, 1990.
- [20] ROTH, W. L.: *Magnetic Structures of MnO, FeO, CoO, and NiO*. Phys. Rev., 110(6):1333, 1958.
- [21] RECHTIN, M. D. und B. L. AVERBACH: *Long-Range Magnetic Order in CoO*. Phys. Rev. B, 6(11):4294, 1972.
- [22] SRINIVASAN, G. und MOHINDAR S. SEEHRA: *Magnetic susceptibilities, their temperature variation, and exchange constants of NiO*. Phys. Rev. B, 29(11):6295, 1984.
- [23] KÖDDERITZSCH, D.: *Beschreibung der elektronischen Struktur von Übergangsmetalloxiden mittels selbstwechselwirkungskorrigierter Dichtefunktionaltheorie: Volumenkristalle, Oberflächen und Punktdefekte*. Doktorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2003.
- [24] SZOTEK, Z., W. M. TEMMERMAN und H. WINTER: *Application of the Self-Interaction Correction to Transition-Metal Oxides*. Phys. Rev. B, 47(7):4029–4032, 1993.
- [25] SCHULER, T. M., D. L. EDERER, S. ITZA-ORTIZ, G. T. WOODS, T. A. CALLCOTT und J. C. WOICIK: *Character of the insulating state in NiO: A mixture of charge-transfer and Mott-Hubbard character*. Phys. Rev. B, 71(11):115113, 2005.
- [26] VAN ELP, J., J. L. WIELAND, H. ESKES, P. KUIPER, G. A. SAWATZKY, F. M. F. DEGROOT und T. S. TURNER: *Electronic-Structure of CoO, Li-Doped CoO, and LiCoO₂*. Phys. Rev. B, 44(12):6090–6103, 1991.
- [27] POWELL, R. J. und W. E. SPICER: *Optical Properties of NiO and CoO*. Phys. Rev. B, 2(6):2182, 1970.
- [28] LEE, GEUNSEOP und S.-J. OH: *Electronic structures of NiO, CoO, and FeO studied by 2p core-level x-ray photoelectron spectroscopy*. Phys. Rev. B, 43(18):14674, 1991.
- [29] HÜFNER, S., J. OSTERWALDER, T. RIESTERER und F. HULLIGER: *Photoemission and inverse photoemission spectroscopy of NiO*. Solid State Commun., 52(9):793–796, 1984.

- [30] HÜFNER, S., P. STEINER, I. SANDER, M. NEUMANN und S. WITZEL: *Photoemission on NiO*. Zeitschrift für Physik B-Condensed Matter, 83(2):185–192, 1991.
- [31] HÜFNER, S., P. STEINER, I. SANDER, F. REINERT und H. SCHMITT: *The optical gap of NiO*. Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, 86(2):207–215, 1992.
- [32] BOBROV, K., A. J. MAYNE und G. DUJARDIN: *Atomic-scale imaging of insulating diamond through resonant electron injection*. Nature, 413(6856):616–619, 2001.
- [33] CASTELL, M. R., P. L. WINCOTT, N. G. CONDON, C. MUGGELBERG, G. THORNTON, S. L. DUDAREV, A. P. SUTTON und G. A. D. BRIGGS: *Atomic-resolution STM of a system with strongly correlated electrons: NiO(001) surface structure and defect sites*. Phys. Rev. B, 55(12):7859, 1997.
- [34] CASTELL, M. R., S. L. DUDAREV, G. A. D. BRIGGS und A. P. SUTTON: *Unexpected differences in the surface electronic structure of NiO and CoO observed by STM and explained by first-principles theory*. Phys. Rev. B, 59(11):7342, 1999.
- [35] FREITAG, A., V. STAEMMLER, D. CAPPUS, C. A. VENTRICE, K. AL SHAMERY, H. KUHLNBECK und H. J. FREUND: *Electronic surface state of NiO (100)*. Chemical Physics Letters, 210(1-3):10–14, 1993.
- [36] GORSCHLÜTER, A. und H. MERZ: *Localized d-d excitations in NiO(100) and CoO(100)*. Phys. Rev. B, 49(24):17293, 1994.
- [37] MACKAY, JANET L. und VICTOR E. HENRICH: *Electronic properties of CoO(100) surfaces: Defects and chemisorption*. Phys. Rev. B, 39(9):6156, 1989.
- [38] ECHENIQUE, P. M. und J. B. PENDRY: *The existence and detection of Rydberg states at surfaces*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 11(10):2065–2075, 1978.
- [39] STRAUB, D. und F. J. HIMPSEL: *Identification of Image-Potential Surface States on Metals*. Phys. Rev. Lett., 52(21):1922, 1984.
- [40] DOSE, V., W. ALTMANN, A. GOLDMANN, U. KOLAC und J. ROGOZIK: *Image-Potential States Observed by Inverse Photoemission*. Phys. Rev. Lett., 52(21):1919, 1984.
- [41] GÜDDE, J. und U. HÖFER: *Femtosecond time-resolved studies of image-potential states at surfaces and interfaces of rare-gas adlayers*. Progress in Surf. Sci., 80(3-4):49–91, 2005.
- [42] SMITH, N. V.: *Phase analysis of image states and surface states associated with nearly-free-electron band gaps*. Phys. Rev. B, 32(6):3549, 1985.
- [43] FERRINI, G., C. GIANNETTI, D. FAUSTI, G. GALIMBERTI, M. PELOI, G. BANFI und F. PARMIGIANI: *Effective mass and momentum-resolved intrinsic linewidth of image-potential states on Ag(100)*. Phys. Rev. B, 67(23):235407, 2003.
- [44] BERTHOLD, W., U. HÖFER, P. FEULNER, E. V. CHULKOV, V. M. SILKIN und P. M. ECHENIQUE: *Momentum-resolved lifetimes of image-potential states on Cu(100)*. Phys. Rev. Lett., 88(5):056805, 2002.

- [45] WEINELT, MARTIN: *Time-resolved two-photon photoemission from metal surfaces*. J. Phys.: Condens. Matter, 14(43):R1099–R1141, 2002.
- [46] BOGER, K., TH FAUSTER und M. WEINELT: *Elastic scattering in image-potential bands observed by two-photon photoemission*. New. J. Phys., 7:110–110, 2005.
- [47] WINKELMANN, A., F. BISIO, R. OCANA, W.-C. LIN, M. NYVLT, H. PETEK und J. KIRSCHNER: *Ultrafast Optical Spin Injection into Image-Potential States of Cu(001)*. Phys. Rev. Lett., 98(22):226601, 2007.
- [48] FAUSTER, THOMAS und MARTIN WEINELT: *Carrier dynamics on surfaces studied by two-photon photoemission*. Surf. Sci., 593(1-3):1–11, 2005.
- [49] GIANNETTI, C., G. GALIMBERTI, S. PAGLIARA, G. FERRINI, F. BANFI, D. FAUSTI und F. PARMIGIANI: *Measurements of intrinsic linewidth versus parallel momentum of image-potential states on Ag(100)*. Surf. Sci., 566:502–507, 2004.
- [50] MCNEILL, J. D., R. L. LINGLE, N.-H. GE, C. M. WONG, R. E. JORDAN und C. B. HARRIS: *Dynamics and Spatial Distribution of Electrons in Quantum Wells at Interfaces Determined by Femtosecond Photoemission Spectroscopy*. Phys. Rev. Lett., 79(23):4645, 1997.
- [51] GUNDLACH, K. H.: *Zur Berechnung des Tunnelstroms durch eine trapezförmige Potentialstufe*. Solid State Electronics, 9:949–957, 1966.
- [52] BECKER, R. S., J. A. GOLOVCHENKO und B. S. SWARTZENTRUBER: *Electron Interferometry at Crystal Surfaces*. Phys. Rev. Lett., 55:987–990, 1985.
- [53] BINNIG, G., K. H. FRANK, H. FUCHS, N. GARCIA, B. REIHL, H. ROHRER, F. SALVAN und A. R. WILLIAMS: *Tunneling Spectroscopy and Inverse Photoemission - Image and Field States*. Phys. Rev. Lett., 55(9):991–994, 1985.
- [54] CRAMPIN, S.: *Lifetimes of stark-shifted image states*. Phys. Rev. Lett., 95(4):046801, 2005.
- [55] WAHL, P., M. A. SCHNEIDER, L. DIEKHONER, R. VOGELGESANG und K. KERN: *Phase coherence length and quantum interference patterns at step edges - Wahl et al. reply*. Phys. Rev. Lett., 95(2):–, 2005.
- [56] WAHL, P., M. A. SCHNEIDER, L. DIEKHONER, R. VOGELGESANG und K. KERN: *Quantum coherence of image-potential states*. Phys. Rev. Lett., 91(10):106802, 2003.
- [57] PASCUAL, J. I., C. CORRIOL, G. CEBALLOS, I. ALDABAL, H.-P. RUST, K. HORN, J. M. PITARKE, P. M. ECHENIQUE und A. ARNAU: *Role of the electric field in surface electron dynamics above the vacuum level*. Phys. Rev. B, 75(16):165326, 2007.
- [58] BINNIG, G., H. ROHRER, C. GERBER und E. WEIBEL: *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*. Phys. Rev. Lett., 49(1):57–61, 1982.
- [59] TERSOFF, J. und D. R. HAMANN: *Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope*. Phys. Rev. Lett., 50(25):1998–2001, 1983.

- [60] TERSOFF, J. und D. R. HAMANN: *Theory of the Scanning Tunneling Microscope*. Phys. Rev. B, 31(2):805–813, 1985.
- [61] BARDEEN, J.: *Tunnelling from a Many-Particle Point of View*. Phys. Rev. Lett., 6(2):57–59, 1961.
- [62] SELLONI, A., P. CARNEVALI, E. TOSATTI und C. D. CHEN: *Voltage-Dependent Scanning-Tunneling Microscopy of a Crystal-Surface - Graphite*. Phys. Rev. B, 31(4):2602–2605, 1985.
- [63] LANG, N. D.: *Spectroscopy of Single Atoms in the Scanning Tunneling Microscope*. Phys. Rev. B, 34(8):5947–5950, 1986.
- [64] GROSSER, STEPHAN: *Raster-Tunnel-Mikroskopie mit LockIn-Technik auf Ag(001) und dünnen CoO-Filmen auf Ag(001)*. Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2004.
- [65] LI, J. T., W. D. SCHNEIDER und R. BERNDT: *Local density of states from spectroscopic scanning-tunneling-microscope images: Ag(111)*. Phys. Rev. B, 56(12):7656–7659, 1997.
- [66] SEBASTIAN, I., TH. BERTRAMS, K. MEINEL und H. NEDDERMEYER: *Scanning tunnelling microscopy on the growth and structure of NiO(100) and CoO(100) thin films*. Faraday Discussions, 114:129–140, 1999.
- [67] BADT, DIRK: *Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen zwischen 80 K und Raumtemperatur zur Analyse des $c(4 \times 2)/(2 \times 1)$ -Phasenübergangs an Si(100)*. Doktorarbeit, Ruhr-Universität, Bochum, 1994.
- [68] SHANTYR, R.: *Scanning tunneling microscopy/scanning tunneling spectroscopy on growth, atomic and electronic structure of Co oxide and Mn oxide films on Ag(001)*. Doktorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), 2004.
- [69] PIVETTA, MARINA, FRANCOIS PATTHEY, MASSIMILIANO STENGEL, ALFONSO BALDERESCHI und WOLF-DIETER SCHNEIDER: *Local work function Moire pattern on ultrathin ionic films: NaCl on Ag(100)*. Phys. Rev. B, 72(11):115404, 2005.
- [70] PLOIGT, HANS-CHRISTOPH, CHRISTOPHE BRUN, MARINA PIVETTA, FRANCOIS PATTHEY und WOLF-DIETER SCHNEIDER: *Local work function changes determined by field emission resonances: NaCl/Ag(100)*. Phys. Rev. B, 76(19):195404, 2007.
- [71] SU, W. B., S. M. LU, C. L. LIN, H. T. SHIH, C. L. JIANG, C. S. CHANG und TIEN T. TSONG: *Interplay between transmission background and Gundlach oscillation in scanning tunneling spectroscopy*. Phys. Rev. B, 75(19):195406, 2007.
- [72] HANSMANN, M.: *Elektronische Struktur niederdimensionaler Systeme an Oberflächen*. Doktorarbeit, Freie Universität Berlin, Berlin, 2003.
- [73] FEENSTRA, R. M., J. M. WOODALL und G. D. PETTIT: *Observation of bulk defects by scanning tunneling microscopy and spectroscopy: Arsenic antisite defects in GaAs*. Phys. Rev. Lett., 71(8):1176, 1993.

- [74] ZHENG, J. F., X. LIU, N. NEWMAN, E. R. WEBER, D. F. OGLETREE und M. SALMERON: *Scanning tunneling microscopy studies of Si donors (Si_{Ga}) in GaAs*. Phys. Rev. Lett., 72(10):1490, 1994.
- [75] WIELEN, M. C. M. M. VAN DER, A. J. A. VAN ROIJ und H. VAN KEMPEN: *Direct Observation of Friedel Oscillations around Incorporated Si_{Ga} Dopants in GaAs by Low-Temperature Scanning Tunneling Microscopy*. Phys. Rev. Lett., 76(7):1075, 1996.
- [76] ROGERO, C., J. A. MARTIN-GAGO und J. I. CERDA: *Subsurface structure of epitaxial rare-earth silicides imaged by STM*. Phys. Rev. B, 74(12):121404, 2006.
- [77] SCHMID, M., W. HEBENSTREIT, P. VARGA und S. CRAMPIN: *Quantum Wells and Electron Interference Phenomena in Al due to Subsurface Noble Gas Bubbles*. Phys. Rev. Lett., 76(13):2298, 1996.
- [78] HEINZE, S., R. ABT, S. BLÜGEL, G. GILAROWSKI und H. NIEHUS: *Scanning Tunneling Microscopy Images of Transition-Metal Structures Buried Below Noble-Metal Surfaces*. Phys. Rev. Lett., 83(23):4808, 1999.
- [79] ROSE, M. K., A. BORG, T. MITSUI, D. F. OGLETREE und M. SALMERON: *Subsurface impurities in Pd(111) studied by scanning tunneling microscopy*. Journal Of Chemical Physics, 115(23):10927–10934, 2001.
- [80] SEBASTIAN, I.: *Rastertunnelmikroskopie zur Keimbildung und zum Wachstum dünner CoO-Schichten auf Ag(100) und Au(111)*. Doktorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle/Saale, 2000.
- [81] SCHMID, M., S. CRAMPIN und P. VARGA: *STM and STS of bulk electron scattering by subsurface objects*. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 109(1-2):71–84, 2000.
- [82] GOLDMANN, A., V. DOSE und G. BORSTEL: *Empty electronic states at the (100), (110), and (111) surfaces of nickel, copper, and silver*. Phys. Rev. B, 32(4):1971–1980, 1985.
- [83] ECKARDT, H., L. FRITSCHKE und J. NOFFKE: *Self-consistent relativistic band structure of the noble metals*. Journal of Physics F: Metal Physics, 14(1):97–112, 1984.
- [84] FUSTER, G., J. M. TYLER, N. E. BRENER, J. CALLAWAY und D. BAGAYOKO: *Electronic structure and related properties of silver*. Phys. Rev. B, 42(12):7322, 1990.
- [85] PAGGEL, J. J., T. MILLER und T.-C. CHIANG: *Occupied and unoccupied band structure of Ag(100) determined by photoemission from Ag quantum wells and bulk samples*. Phys. Rev. B, 61(3):1804, 2000.
- [86] PASCUAL, J. I., A. DICK, M. HANSMANN, H.-P. RUST, J. NEUGEBAUER und K. HORN: *Bulk Electronic Structure of Metals Resolved with Scanning Tunneling Microscopy*. Phys. Rev. Lett., 96(4):046801, 2006.
- [87] KOBAYASHI, KATSUYOSHI: *Scattering theory of subsurface impurities observed in scanning tunneling microscopy*. Phys. Rev. B, 54(23):17029, 1996.

- [88] STEINER, P., TH. STRAUB, FR. REINERT, R. ZIMMERMANN und S. HÜFNER: *Elastic and inelastic contributions to the XPS photoelectron diffraction patterns of Ni(100) and NiO(100)*. Surf. Sci., 291(1-2):154–166, 1993.
- [89] KÖDDERITZSCH, D., W. HERGERT, W. M. TEMMERMAN, Z. SZOTEK, A. ERNST und H. WINTER: *Exchange interactions in NiO and at the NiO(100) surface*. Phys. Rev. B, 66(6):064434, 2002.
- [90] ORZALI, T., S. AGNOLI, M. SAMBI und G. GRANOZZI: *Reactive deposition of NiO ultrathin films on Pd(1 0 0)*. Surf. Sci., 569(1-3):105–117, 2004.
- [91] ALDERS, D., L. H. TJENG, F. C. VOOGT, T. HIBMA, G. A. SAWATZKY, C. T. CHEN, J. VOGEL, M. SACCHI und S. IACOBUCCI: *Temperature and thickness dependence of magnetic moments in NiO epitaxial films*. Phys. Rev. B, 57(18):11623, 1998.
- [92] DOUDIN, B., G. REDMOND, S. E. GILBERT und J. P. ANSERMET: *Magnetoresistance governed by fluctuations in ultrasmall Ni/NiO/Co junctions*. Phys. Rev. Lett., 79(5):933–936, 1997.
- [93] CAFFIO, M., B. CORTIGIANI, G. ROVIDA, A. ATREI, C. GIOVANARDI, A. DI BONA und S. VALERI: *Ultrathin nickel oxide films grown on Ag(0 0 1): a study by XPS, LEIS and LEED intensity analysis*. Surf. Sci., 531(3):368–374, 2003.
- [94] LAMBERTI, CARLO, ELENA GROPPA, CARMELO PRESTIPINO, SILVIA CASASSA, ANNA MARIA FERRARI, CESARE PISANI, CHIARA GIOVANARDI, PAOLA LUCHES, SERGIO VALERI und FEDERICO BOSCHERINI: *Oxide/Metal Interface Distance and Epitaxial Strain in the NiO/Ag(001) System*. Phys. Rev. Lett., 91(4):046101, 2003.
- [95] WOLLSCHLÄGER, J., D. ERDOS, H. GOLDBACH, R. HOPKEN und K. M. SCHRODER: *Growth of NiO and MgO Films on Ag(100)*. Thin Solid Films, 400(1-2):1–8, 2001.
- [96] PORTALUPI, M., L. DUO, G. ISELLA, R. BERTACCO, M. MARCON und F. CICCACCI: *Electronic structure of epitaxial thin NiO(100) films grown on Ag(100): Towards a firm experimental basis*. Phys. Rev. B, 64(16):165402, 2001.
- [97] BERTRAMS, TH. und H. NEDDERMEYER: *Growth of NiO(100) layers on Ag(100): Characterization by scanning tunneling microscopy*. J. Vac. Sci. Technol. B, 14:1141–1144, 1996.
- [98] CAFFIO, M, A ATREI, B CORTIGIANI und G ROVIDA: *STM study of the nanostructures prepared by deposition of NiO on Ag(001)*. J. Phys.: Condens. Matter, 18(8):2379–2384, 2006.
- [99] MARRE, K. und H. NEDDERMEYER: *Growth of ordered thin films of NiO on Ag(100) and Au(111)*. Surf. Sci., 287-288(Part 2):995–999, 1993.
- [100] LUCHES, P., S. ALTIERI, C. GIOVANARDI, T. S. MOIA, S. VALERI, F. BRUNO, L. FLOREANO, A. MORGANTE, A. SANTANIELLO und A. VERDINI: *Growth, structure and epitaxy of ultrathin NiO films on Ag(001)*. Thin Solid Films, 400(1-2):139–143, 2001.

- [101] CAFFIO, M., B. CORTIGIANI, G. ROVIDA, A. ATREI und C. GIOVANARDI: *Early Stages of NiO Growth on Ag(001): A Study by LEIS, XPS, and LEED*. J. Phys. Chem. B, 108(28):9919–9926, 2004.
- [102] VENTRICE, C. A., TH. BERTRAMS, H. HANNEMANN, A. BRODDE und H. NEDDERMEYER: *Stable reconstruction of the polar (111) surface of NiO on Au(111)*. Phys. Rev. B, 49(8):5773, 1994.
- [103] ERDMAN, N., O. WARSCHKOW, D. E. ELLIS und L. D. MARKS: *Solution of the $p(2 \times 2)$ NiO(1 1 1) surface structure using direct methods*. Surf. Sci., 470(1-2):1–14, 2000.
- [104] CINQUINI, FABRIZIO, LIVIA GIORDANO, GIANFRANCO PACCHIONI, ANNA MARIA FERRARI, CESARE PISANI und CARLA ROETTI: *Electronic structure of NiO/Ag(100) thin films from DFT + U and hybrid functional DFT approaches*. Phys. Rev. B, 74(16):165403, 2006.
- [105] GANDUGLIA-PIROVANO, M. VERONICA, ALEXANDER HOFMANN und JOACHIM SAUER: *Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides: Current state of understanding and remaining challenges*. Surf. Sci. Reports, 62(6):219–270, 2007.
- [106] ALTFEDER, I. B., D. M. CHEN und K. A. MATVEEV: *Imaging Buried Interfacial Lattices with Quantized Electrons*. Phys. Rev. Lett., 80(22):4895, 1998.
- [107] ALTFEDER, I. B., K. A. MATVEEV und D. M. CHEN: *Electron Fringes on a Quantum Wedge*. Phys. Rev. Lett., 78(14):2815, 1997.
- [108] DUDAREV, S. L., A. I. LIECHTENSTEIN, M. R. CASTELL, G. A. D. BRIGGS und A. P. SUTTON: *Surface states on NiO (100) and the origin of the contrast reversal in atomically resolved scanning tunneling microscope images*. Phys. Rev. B, 56(8):4900, 1997.
- [109] SHEN, Z.-X., R. S. LIST, D. S. DESSAU, B. O. WELLS, O. JEPSEN, A. J. ARKO, R. BARTTLET, C. K. SHIH, F. PARMIGIANI, J. C. HUANG und P. A. P. LINDBERG: *Electronic structure of NiO: Correlation and band effects*. Phys. Rev. B, 44(8):3604, 1991.
- [110] REINERT, FRIEDRICH und STEFAN HÜFNER: *Photoemission spectroscopy from early days to recent applications*. New. J. Phys., 7:97–97, 2005.
- [111] MÜLLER, F., R. DE MASI, P. STEINER, D. REINICKE, M. STADTFELD und S. HÜFNER: *EELS investigation of thin epitaxial NiO/Ag(001) films: surface states in the multilayer, monolayer and submonolayer range*. Surf. Sci., 459(1-2):161–172, 2000.
- [112] STERRER, MARTIN, THOMAS RISSE, UMBERTO MARTINEZ POZZONI, LIVIA GIORDANO, MARKUS HEYDE, HANS-PETER RUST, GIANFRANCO PACCHIONI und HANS-JOACHIM FREUND: *Control of the Charge State of Metal Atoms on Thin MgO Films*. Phys. Rev. Lett., 98(9):096107, 2007.
- [113] DOROGI, M., J. GOMEZ, R. OSIFCHIN, R. P. ANDRES und R. REIFENBERGER: *Room-temperature Coulomb blockade from a self-assembled molecular nanostructure*. Phys. Rev. B, 52(12):9071, 1995.

- [114] ONCEL, NURI, ANN-SOFIE HALLBACK, HAROLD J. W. ZANDVLIET, EMIEL A. SPEETS, BART JAN RAVOO, DAVID N. REINHOUDT und BENE POELSEMA: *Coulomb blockade of small Pd clusters*. J. Chem. Phys., 123(4):044703, 2005.
- [115] SHEKHAH, O., C. BUSSE, A. BASHIR, F. TURCU, X. YIN, P. CYGANIK, A. BIRKNER, W. SCHUHMAN und C. WÖLL: *Electrochemically deposited Pd islands on an organic surface: the presence of Coulomb blockade in STM I(V) curves at room temperature*. Phys. Chem. Chem. Phys., 8(29):3375–3378, 2006.
- [116] NILIUS, NIKLAS, MARIA KULAWIK, HANS-PETER RUST und HANS-JOACHIM FREUND: *Quantization of electronic states in individual oxide-supported silver particles*. Surf. Sci., 572(2-3):347–354, 2004.
- [117] STERRER, MARTIN, THOMAS RISSE, MARKUS HEYDE, HANS-PETER RUST und HANS-JOACHIM FREUND: *Crossover from Three-Dimensional to Two-Dimensional Geometries of Au Nanostructures on Thin MgO(001) Films: A Confirmation of Theoretical Predictions*. Phys. Rev. Lett., 98(20):206103, 2007.
- [118] GIORDANO, L. und G. PACCHIONI: *Charge transfers at metal/oxide interfaces: a DFT study of formation of K delta+ and Au delta- species on MgO/Ag(100) ultrathin films from deposition of neutral atoms*. Phys. Chem. Chem. Phys., 8(28):3335–3341, 2006.
- [119] OLSSON, F. E., S. PAAVILAINEN, M. PERSSON, J. REPP und G. MEYER: *Multiple Charge States of Ag Atoms on Ultrathin NaCl Films*. Phys. Rev. Lett., 98(17):176803, 2007.
- [120] HAGENDORF, C., R. SHANTYR, K. MEINEL, K.-M. SCHINDLER und NEDDERMEYER H.: *Scanning tunneling microscopy and spectroscopy investigation of the atomic and electronic structure of CoO islands on Ag(001)*. Surf. Sci., 532-535:346–350, 2003.
- [121] SHANTYR, R., CH. HAGENDORF und H. NEDDERMEYER: *Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of CoO precursor and oxide layers on Ag(001)*. Surf. Sci., 566-568:68–73, 2004.
- [122] SHANTYR, R., C. HAGENDORF und H. NEDDERMEYER: *Scanning tunneling microscopy and spectroscopy studies on structural and electronic properties of thin films of Co oxides and oxide precursor states on Ag(001)*. Thin Solid Films, 464-465:65–75, 2004.
- [123] SEBASTIAN, I. und H. NEDDERMEYER: *Scanning tunneling microscopy on the atomic and electronic structure of CoO thin films on Ag(100)*. Surf. Sci., 454-456:771–777, 2000.
- [124] WANG, JIAN: *Low Energy Electron Diffraction Studies of Transition Metal Oxide Surfaces and Films*. Doktorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2005.

Abkürzungsverzeichnis

DFT	Dichtefunktionaltheorie
FT	Fouriertransformation
HREELS	high resolution electron energy loss spectroscopy
IPES	inverse photoemission electron spectroscopy
IPS	image-potential states
KKR	Korringa-Kohn-Rostocker
LEED-I(V)	low energy electron diffraction - intensity(voltage)
LDOS	local density of states
LSDA	local spin-density approximation
ML	Monolagen
PES	photoemission electron spectroscopy
SIC	self-interaction correction
SS-IPS	Stark-shifted image-potential states
STM	scanning tunneling microscopy
STS	scanning tunneling spectroscopy
UHV	ultra high vacuum

Abbildungsverzeichnis

2.1	Kristallstruktur von Silber: fcc	4
2.2	Oberflächenbandstruktur von Ag(001) [82]	5
2.3	Kugelmodell der Steinsalzstruktur.	6
2.4	Entstehung des NiO Bandstrukturschemas	7
2.5	Bandschema: Metall und Isolatortypen	8
2.6	Bildpotenzialzustände (Image Potential States - IPS).	10
3.1	1D - Tunnelprozess durch Barriere	12
3.2	Tersoff-Hamann-Modell des Tunnelkontaktes	14
3.3	1D - Tunnelkontakt: Rein metallisch und mit zusätzlicher dünnen Oxid- schicht	16
3.4	Modell des Tunnelkontaktes auf verschieden dicken isolierenden Schichten.	17
3.5	Zweidimensionale Darstellung des Spitze/Probe-Abstandes im Modus kon- stanten Stroms.	18
4.1	Aufbau der UHV-Kammer im horizontalen Querschnitt.	19
5.1	Topographie der reinen Ag(001)-Oberfläche nach Reinigung.	23
5.2	Einzelpunktspektroskopie auf Ag(001): $Z(U)$, $dZ/dU(U)$ und $dI/dU(U)$ Spektren.	23
5.3	Oszillationen der LDOS im Z - und dI/dU -Bild an Stufenkanten.	24
5.4	Paralleler Impuls von Elektronen im ersten SS-IPS auf Ag(001).	25
5.5	dI/dU -Bilder und zugehöriges FFT-Spektrum von Adsorbaten.	26
5.6	Vergrabene Defekte in Ag(001) mit unterschiedlichen Defektdichten.	28
5.7	Spannungsabhängige dI/dU -Bilder von vergrabenen Defekten.	29
5.8	dI/dU -Bild und lokale Einzelpunktspektroskopie auf Ag(001) und ver- schiedenen markierten vergrabenen Defekten.	30
5.9	dI/dU -Spektrum eines vergrabenen Defekts im Vergleich zu einem Ad- sorbat.	31
5.10	Energieabhängige dI/dU -Bilder der Ag(001)-Oberfläche mit vergrabenen Defekt.	34

5.11	Energieabhängige FFT-Bilder von Abb. 5.10.	35
6.1	NiO deponiert bei RT und 380 K.	37
6.2	1,2 ML NiO deponiert bei RT und anschließend geheizt auf 450 K.	38
6.3	1 bis 2 ML NiO-Bereiche bei unterschiedlichen Tunnelspannungen.	39
6.4	Monolage-NiO atomar aufgelöst.	40
6.5	Materialumlagerungsschema von NiO/Ag(001).	40
6.6	Details auf 1 bis 2 ML NiO-Bereichen bei unterschiedlichen Tunnelspannungen.	41
6.7	Kugelmodell der uniaxialen Rekonstruktion der NiO-Monolage auf Ag(001).	42
6.8	0,8 ML NiO deponiert bei 380 K und anschließend auf 530 K geheizt.	43
6.9	Verteilung der NiO-Monolagen und Bilagen.	44
6.10	dI/dU-Spektren: NiO-Mono- und Bilage.	45
6.11	Höhenprofile einer NiO-Bilage bei verschiedenen Tunnelspannungen.	47
6.12	1,2 ML NiO deponiert bei 375 K nach einem Heizschritt auf 530 K.	48
6.13	Wachstumsmodell der NiO-Trilageninsel durch Heizen.	49
6.14	dI/dU-Spektrum: 3 ML NiO/Ag(001).	49
6.15	Abb. 6.12 nach weiterer NiO-Abscheidung von 1,4 ML und Heizen bei 460 K.	50
6.16	3,5 ML NiO deponiert bei 380 K und anschließend auf 590 K im UHV geheizt.	51
6.17	3,5 ML NiO/Ag(001): Geschlossene Schicht.	52
6.18	dI/dU-Spektrum: 4 ML und 5 ML NiO/Ag(001).	53
6.19	Topographie bei verschiedenen Tunnelspannungen von im Mittel 4,5 ML dicken NiO-Bereichen.	53
6.20	dI/dU-Spektren auf den rechteckigen Gebieten R.	54
6.21	Atomar aufgelöste NiO-Einbettung unter einer 3 ML NiO-Schicht.	55
6.22	Oberflächenstruktur eines vier und fünfflagigen NiO-Bereiches.	56
6.23	Kugelmodell der NiO/Ag(001) Grenzflächenaufrauung.	56
6.24	Atomar aufgelöste NiO-Einbettung unter einer 4 ML NiO-Schicht.	57
6.25	Kugelmodell der Defektstruktur in den Ecken der Gebiete R.	58
6.26	3,8 ML NiO deponiert bei RT: Schrittweise Erhöhung der Heiztemperatur.	59
6.27	3,8 ML NiO deponiert bei RT und Heizschritt auf 710 K.	60
6.28	dI/dU-Spektren: 6 - 9 ML NiO/Ag(001).	61

6.29	Probe von Abb. 6.27 mit zusätzlich deponierten 2 ML NiO und Heizen bei 590 K.	62
6.30	3,8 ML bzw. 5,8 ML NiO auf 710 K geheizt.	63
6.31	5,8 ML NiO auf 820 K geheizt.	64
6.32	Im Mittel 9,5 ML dicke Schichten NiO/Ag(001).	65
6.33	dI/dU-Spektren: Grenze der Dickenauflösung.	66
6.34	dI/dU-Spektrenübersicht: 2 bis 9 ML NiO/Ag(001).	68
6.35	Dickenabhängige Verschiebung der unbesetzten Zustände von NiO/Ag(001).	69
6.36	dI/dU-Spektren: Besetzte und unbesetzte Zustände 6 ML NiO/Ag(001).	69
6.37	PES und IPES Messungen auf dünnen NiO(001)-Schichten (aus [96]).	70
6.38	Veränderte Zustandsdichte an NiO-Inselrändern.	71
6.39	Spektroskopie und Verteilung randinduzierter Veränderungen der differentiellen Leitfähigkeit einer 8 ML NiO-Insel auf Ag(001).	72
6.40	Spannungsabhängige dI/dU-Bilder der Verschiebung der unbesetzten Zustände auf NiO-Inseln.	74
6.41	Randspezifische Defekte an NiO.	76
6.42	0,1 ML Ni auf 4 ML NiO/Ag(001).	78
6.43	0,6 ML Ni auf 4 ML NiO/Ag(001).	79
6.44	0,6 ML Ni auf 4 ML NiO/Ag(001): Statistische Auswertung.	79
6.45	0,6 ML Ni auf 4 ML NiO/Ag(001): Änderungen der Eigenschaften kompletter Ni-Cluster.	81
7.1	Topographie von Submonolagenbedeckung CoO/Ag(001).	84
7.2	dI/dU-Spektren der beiden CoO Precursor-Strukturen der Monolage.	84
7.3	Monolagen-, Bilagen- und Trilageninseln von CoO/Ag(001).	85
7.4	Detailaufnahme von CoO-Inseln auf Ag(001).	86
7.5	Topographie- und dI/dU-Bild eingebetteter 2 und 3 ML CoO Bereiche.	87
7.6	Aufrauung der eingebetteten dritten Lage CoO.	88
7.7	Randstrukturen eingebetteter 3 ML CoO-Bereiche.	88
7.8	Atomar aufgelöste Struktur von 3 ML CoO.	89
7.9	Mehrere Monolagen dicke eingebettete CoO Inseln.	90
7.10	Geschlossene im Mittel 7 ML dicke CoO-Schicht auf Silber.	91
7.11	Schichtdickenaufgelöste Einzelpunktspektren der zweiten bis fünften Monolage CoO/Ag(001).	92
7.12	Dicke CoO/Ag(001) Schichten: dI/dU-Spektrum der besetzten und unbesetzten Zustände.	93

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich meinen Dank für die Überlassung dieser spannenden Thematik an Prof. Dr. Wolf Widdra aussprechen. Neben seinen Ratschlägen konnte ich von den vielen kreativen Diskussionen außerordentlich profitieren. Er ermöglichte mir den Freiraum, selbständig zu arbeiten aber dennoch nicht den roten Faden zu verlieren. Nicht zuletzt durch sein didaktisches Geschick bei der Vermittlung komplizierter physikalischer Zusammenhänge aber auch durch sein deutlich spürbares Interesse an allen Mitarbeitern in der Fachgruppe, für die er sich immer viel Zeit nahm, kam es zu einem kreativen Arbeitsklima in der Gruppe, von dem ich profitieren durfte.

Ich möchte auch Dr. Christian Hagendorf für seine Hilfe danken, die er mir gerade bei experimentellen und technischen Problemen, die in der Oberflächenphysik nicht selten vorkommen, zukommen ließ. Ebenfalls Dr. Klaus Meinel bin ich für seine Aufopferung bei der Diskussion der experimentellen Ergebnisse und der Durchsicht des Manuskriptes zu großem Dank verpflichtet. Von seinem fundierten Wissen auch fern der Physik habe ich viel profitiert und mitgenommen. Insbesondere bei technischen Problemen konnte mir Dipl. Ing. Ralf Kulla sehr kreativ und kompetent unter die Arme greifen, so dass die Messapparatur nur selten still stand.

Des Weiteren möchte ich mich bei der gesamten Arbeitsgruppe Oberflächenphysik bedanken. Das wirklich gute Arbeitsklima sehe ich als nicht zu unterschätzender Faktor zum guten Gelingen dieser Arbeit an. Für die freundliche Hilfe in experimentellen und theoretischen Fragen, die manchmal auch sehr spontan geleistet wurde, bin ich sehr dankbar.

Die mechanische und auch die elektronische Werkstatt haben mir bei technischen Problemen immer schnell und äußerst kompetent geholfen, was ich sehr zu schätzen weiß.

Vor allem danke ich meiner Freundin Angela, die mich mit viel Verständnis und Aufopferung in privaten Dingen unterstützt hat, insbesondere in der Endphase dieser Arbeit. Außerordentlich dankbar bin ich auch meiner Familie und meinen Freunden, die mich auf diesem Weg begleitet haben.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich gemäß dem § 5, Absatz 2b der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen-Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg vom 9.11.2004, die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Halle (Saale), 26.02.2008

Stephan Großer

Lebenslauf

Name: Stephan Großer
Geburtsdatum: 27.07.1979
Geburtsort: Halle (Saale)
Familienstand: ledig

1986-91 Polytechnische Oberschule in Halle (Saale)
1991-98 Gymnasium in Halle (Saale), Abitur
1998-99 Grundwehrdienst
1999 Beginn des Physik-Studiums an der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg
2003-04 Bearbeitung des Diplomthemas: *Raster-Tunnel-Spektroskopie mit
LockIn-Technik auf Ag(001) und an dünnen CoO-Filmen auf Ag(001)*
2004 Abschluss des Physik-Studiums als Diplom-Physiker
seit 2004 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physik der
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg in der Arbeitsgruppe
Oberflächen- und Grenzflächenphysik (Prof. Dr. W. Widdra)

Halle (Saale), 26.02.2008