

Bachelorarbeit

**Untersuchung der Energie und der  
Lebensdauer des Grenzflächenzustands  
zwischen NaCl(100) und Ag(111)**

Julian Koch

2012

durchgeführt in der Abteilung Atomare und Molekulare Strukturen  
Institut für Festkörperphysik  
Fakultät für Mathematik und Physik  
Leibniz Universität Hannover



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2. Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1. Rastertunnelmikroskopie . . . . .	7
2.2. Rastertunnelspektroskopie . . . . .	8
2.3. Substrate . . . . .	9
2.3.1. Die Ag(111)-Oberfläche . . . . .	9
2.3.2. NaCl-Inseln . . . . .	9
2.4. Oberflächen- und Grenzflächenzustand . . . . .	10
2.5. Auswertung der dI/dV-Spektren . . . . .	12
2.6. Lebensdauer . . . . .	13
<b>3. Experiment</b>	<b>15</b>
3.1. Tieftemperatur-STM . . . . .	15
3.2. Probenpräparation . . . . .	16
3.2.1. Ag(111)-Oberfläche . . . . .	16
3.2.2. NaCl-Inseln auf Ag(111) . . . . .	16
3.3. Driftkorrektur . . . . .	17
3.4. Messungenauigkeiten . . . . .	17
<b>4. Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>19</b>
4.1. Confinement von Elektronen durch NaCl-Inseln . . . . .	21
4.2. NaCl-Inseln über eine Stufenkante . . . . .	23
4.2.1. Energie und Intensität . . . . .	26
4.2.2. Lebensdauer . . . . .	28
4.2.3. Ergänzungen und spezielle Fälle . . . . .	31
4.3. Freie NaCl-Inseln . . . . .	34
4.4. Einfluss einer Doppelspitze . . . . .	36
4.5. Vergleich der Energien des Grenzflächenzustands . . . . .	40
<b>5. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>43</b>
<b>A. Verbreiterung eines Zustands im dI/dV-Spektrum</b>	<b>45</b>
A.1. Instrumentelle Verbreiterung . . . . .	45
A.2. Thermische Verbreiterung . . . . .	47
A.3. Intrinsische Breite . . . . .	48



# 1. Einleitung

In der molekularen Elektronik werden organische Moleküle als funktionale Elemente in elektronischen Schaltungen verwendet, um Schaltkreise zu entwickeln, die wesentlich kleiner sind als es mit der siliziumbasierten Mikroelektronik möglich wäre. Um die Schaltermoleküle mit einem Rastertunnelmikroskop untersuchen zu können, wird eine leitende Oberfläche benötigt, damit ein Tunnelstrom zwischen der Spitze und der Probe fließen kann. Elektronische Schaltungen werden jedoch auf Isolatoren gebaut. Dieses Problem wird durch das Aufbringen von dünnen, d. h. wenigen Atomlagen dicken, Natriumchloridinseln auf eine Silber(111)-Oberfläche, auf denen die Schaltermoleküle platziert werden, gelöst. Die NaCl-Schichten entkoppeln die Schaltermoleküle von den Metallelektronen und können trotzdem mit dem Rastertunnelmikroskop untersucht werden, da dessen Elektronen die NaCl-Schicht durchtunneln können [1]. In diesem Zusammenhang sind fundamentale Größen des Systems NaCl/Ag(111) von Interesse.

In dieser Arbeit wird die Lebensdauer des Grenzflächenzustandes zwischen NaCl und Ag(111) sowie dessen Energie und Intensität aus mit dem Rastertunnelmikroskop aufgenommenen  $dI/dV$ -Spektren bestimmt und untersucht. Das Besondere dabei ist, dass keine Einzelspektren sondern Spektrenreihen entlang einer Linie über den NaCl-Inseln aufgenommen wurden, sodass die Änderung der Lebensdauer entlang dieser Linie bekannt ist.

Der große Vorteil der Rastertunnelspektroskopie im Gegensatz zu anderen Methoden der Lebensdauerbestimmung, wie z. B. der Photoelektronenspektroskopie (PES), ist die Möglichkeit der Verifizierung der Oberflächenstruktur. Das ist wichtig, weil Defekte einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Lebensdauer haben [2]. Aus diesem Grund waren die mit der Photoelektronenspektroskopie, bei der eine Region mit unbekannter Defektverteilung untersucht wird, bestimmten Lebensdauern lange Zeit zu gering [3]. Das Rastertunnelmikroskop ermöglicht die Untersuchung möglichst defektfreier Regionen. Zudem sind die Positionen der Defekte bekannt, sodass Änderungen in der Lebensdauer auf diese zurückgeführt werden können.

Die in dieser Arbeit verwendeten Messungen wurden nicht von mir selbst, sondern von Sarah-Charlotta Heidorn und André Sabellek im Jahr 2009 in den Laboren des Instituts für Festkörperphysik der Leibniz Universität Hannover, Abteilung ATMOS durchgeführt. Der Grund dafür ist, dass das verwendete Rastertunnelmikroskop während meiner Bachelorarbeit nicht einsatzfähig war und ich deshalb keine eigenen Messungen durchführen konnte.



## 2. Grundlagen

### 2.1. Rastertunnelmikroskopie

Die Rastertunnelmikroskopie erlaubt das Abbilden leitender Oberflächen in atomarer Auflösung im Realraum. Dazu wird eine Spitze, die idealerweise am Ende aus nur einem Atom besteht, in einen Abstand von einigen zehntel Nanometern zur Oberfläche gebracht, sodass die Wellenfunktionen von Spitze und Probe überlappen. Legt man nun eine Spannung zwischen Spitze und Oberfläche an, kann auf Grund des quantenmechanischen Tunneleffekts ein Strom fließen, der klassisch nicht möglich wäre. Da Wellenfunktionen im Vakuum exponentiell abfallen, hängt dieser Tunnelstrom exponentiell vom Abstand der Spitze zur Probe ab, wodurch eine hohe vertikale Auflösung möglich ist.

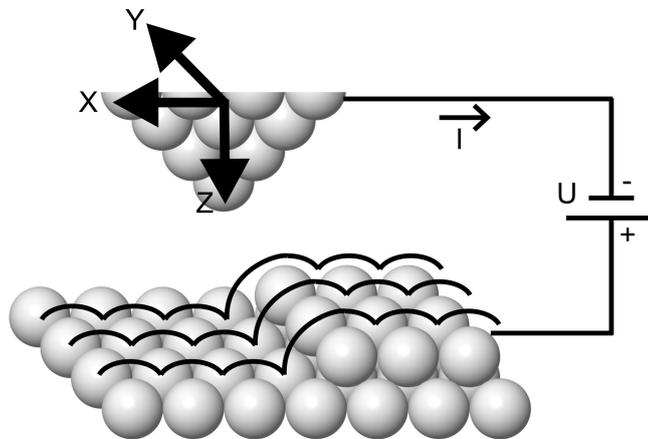


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung des Modus' des konstanten Stroms: Die Spitzenhöhe  $z$  wird mittels einer Regelschleife so reguliert, dass der Tunnelstrom konstant bleibt (Entnommen aus [1])

Die Spitze wird mit Hilfe piezoelektrischer Keramiken linienweise über die Oberfläche gerastert. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Modus des konstanten Stroms (*engl.* constant current mode) wird der Abstand der Spitze zur Probe mittels einer Regelschleife stets so angepasst, dass der Tunnelstrom konstant bleibt (siehe Abbildung 2.1). Das aufgenommene Topographiebild ist eine Superposition der geometrischen Höhe und elektronischer Effekte, weshalb die mit einem Rastertunnelmikroskop (STM, *engl.* scanning tunneling microscope, kurz: STM) aufgenommenen Höhen als scheinbare Höhen bezeichnet werden [1, 4].

## 2.2. Rastertunnelspektroskopie

Die Rastertunnelspektroskopie (STS, *engl.* scanning tunneling spectroscopy) erlaubt das Vermessen der elektronischen Struktur einer Oberfläche bzw. eines Adsorbats, indem die erste Ableitung des Tunnelstroms  $I$  nach der Tunnelspannung  $V$  ( $dI/dV$ ) in Abhängigkeit von der Tunnelspannung  $V$  bzw. der Energie  $eV$  aufgenommen wird. Dafür wird die Spitze an einem Punkt über der Oberfläche positioniert und die Regelschleife angehalten, sodass die Spitze in konstanter Höhe verweilt. Um das  $dI/dV$ -Signal mit Hilfe eines Lock-In Verstärkers aufnehmen zu können, wird die Tunnelspannung mit einem sinusförmigen Signal mit der Amplitude  $\frac{1}{2}V_{mod}$  und der Frequenz  $\omega$  überlagert. Dies führt zu einer sinusförmigen Modulation des Tunnelstroms mit gleicher Frequenz. Die Fourierreihe lautet [4]:

$$I(V,t) = I_0(V) + \frac{V_{mod}}{2} \frac{dI}{dV} \cos(\omega t) + \left(\frac{V_{mod}}{2}\right)^2 \frac{d^2I}{dV^2} \cos^2(2\omega t) + \dots$$

Der mit  $\omega$  oszillierende Teil des Tunnelstroms ist also proportional zu  $dI/dV$ , und kann deshalb mit einem auf die Frequenz  $\omega$  eingestellten Lock-In Verstärker aufgenommen werden. Für kleine Tunnelspannungen misst die Tunnelspektroskopie die lokale Zustandsdichte der Probe. Bei negativen Tunnelspannungen werden die besetzten Zustände vermessen und bei positiven die unbesetzten [1].

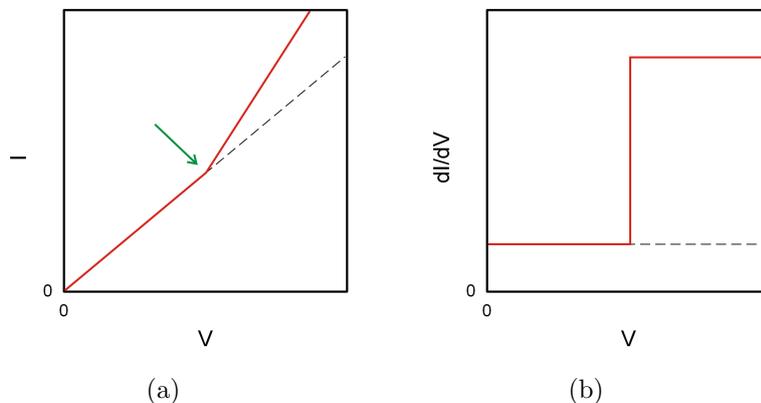


Abbildung 2.2.: Spektroskopie: Die Unterseite eines elektronischen Zustands ist zu erkennen an (a) einem Knick im I/V-Spektrum (grüner Pfeil), (b) einer Stufe im  $dI/dV$ -Spektrum

An der Unterseite eines elektronischen Zustands, wie dem Oberflächenzustand auf Ag(111) oder dem Grenzflächenzustand zwischen NaCl und Ag(111) (siehe Kapitel 2.4), öffnet sich ein zusätzlicher Tunnelkanal. Dies führt zu einer Änderung der Steigung im I/V-Spektrum, wie in Abbildung 2.2(a) schematisch dargestellt ist. In tatsächlichen Messungen ist dieser Knick im I/V-Spektrum meist nur schwer zu erkennen, weshalb das  $dI/dV$ -Spektrum betrachtet wird. Im  $dI/dV$ -Spektrum ist die Unterseite des elektronischen Zustands an einer Stufe zu erkennen (siehe Abbildung 2.2(b)) [4].

## 2.3. Substrate

### 2.3.1. Die Ag(111)-Oberfläche

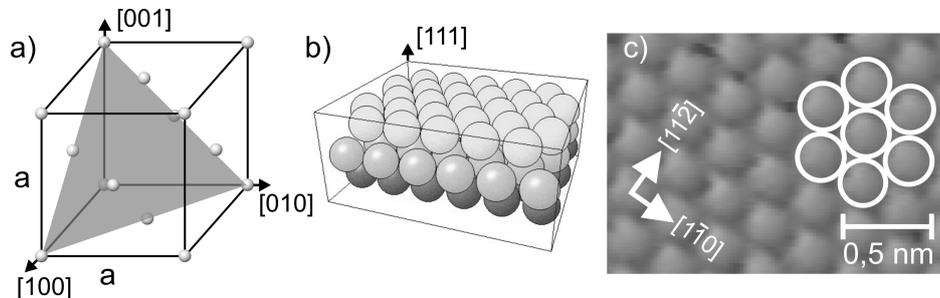


Abbildung 2.3.: Charakterisierung der Ag(111)-Oberfläche: (a) Einheitszelle eines fcc-Kristalls, die (111)-Ebene ist grau markiert; (b) Kugelmodell ; (c) STM-Aufnahme in atomarer Auflösung (77 pA, 66 mV, 5 K); (Entnommen aus [1])

Ein Silberkristall besitzt ein kubisch flächenzentriertes Gitter (fcc, *engl.* face centered cubic) mit einer Gitterkonstante von  $a = 409$  pm. Die (111)-Oberfläche entsteht durch einen Schnitt entlang der (111)-Ebene des Kristalls (siehe Abbildung 2.3(a)). Sie hat eine hexagonale Struktur mit sechszähliger Symmetrie (siehe Abbildung 2.3(c)). Die Stapelfolge ist ABCABC und der Abstand zwischen zwei Lagen beträgt  $a/\sqrt{3} = 0,236$  nm [1].

### 2.3.2. NaCl-Inseln

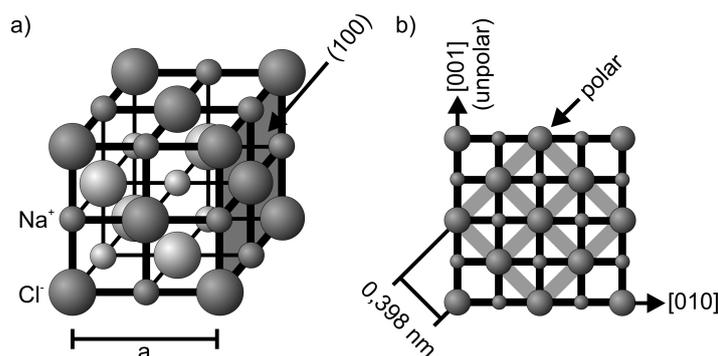


Abbildung 2.4.: Charakterisierung des NaCl-Kristalls: (a) Volumenstruktur,  $a$  bezeichnet die Gitterkonstante, die (100)-Ebene ist grau markiert; (b) (100)-Ebene, die Einheitszellen sind in grau markiert (Entnommen aus [1])

Natriumchlorid (NaCl) ist ein Ionenkristall und besitzt eine fcc-Struktur mit zweiatomiger Basis (siehe Abbildung 2.4(a)). Die Gitterkonstante beträgt  $a = 563$  pm.

Auf Ag(111) wächst NaCl bei Raumtemperatur in Form von rechteckigen Inseln mit einer (100)-Oberfläche (siehe Abbildung 2.4(b)) und unpolaren Kanten. In einigen Fällen besitzen die NaCl-Inseln abgeflachte Ecken, bei denen es sich um polare Kanten handelt [1]. Die ersten beiden Lagen wachsen als Bilage und die folgenden als Monolagen. In atomarer Auflösung sind nur die Cl-Ionen zu sehen [5, 6]. Die Orientierung der NaCl-Inseln ist unabhängig von dem darunterliegenden Ag(111)-Oberflächengitter [6]. Sie überwachsen Stufenkanten im carpet-mode und formen diese dabei so um, dass eine möglichst offene, d. h. hochindizierte Stufenkante entsteht [6].

NaCl-Inseln können für kleine Tunnelspannungen als Isolator angesehen werden, da die Bandlücke des NaCl-Kristalls von 8,78 eV bereits nach einer Doppellage fast vollständig ausgebildet ist [7, 8, 1]. Bei diesen Tunnelspannungen ist die scheinbare Höhe unabhängig von der Tunnelspannung [1] und eine scheinbare Höhe von  $(0,30 \pm 0,05)$  nm deutet auf eine Doppellage hin [6]. Erst ab Tunnelspannungen im Bereich der Unterkante des Leitungsbandes von NaCl (etwa 2,5 – 3,0 V) steigt die scheinbare Höhe stark an. Da die Elektronen hier nicht mehr durch das NaCl tunneln, entspricht die scheinbare Höhe in etwa der geometrischen Höhe [1].

## 2.4. Oberflächen- und Grenzflächenzustand

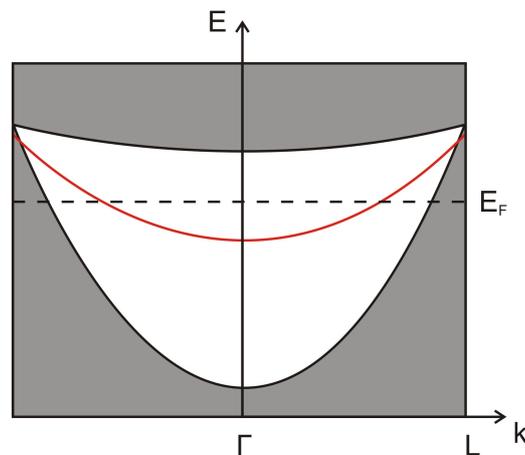


Abbildung 2.5.: Schematische Darstellung des Oberflächenzustandes in der Bandlücke der auf die Oberfläche projizierten Volumenzustände; der Oberflächenzustand ist in rot dargestellt und die Volumenzustände sind in grau dargestellt (In Anlehnung an [4])

Oberflächenzustände können sich auf Grund des Symmetriebruchs eines Kristalls durch die Oberfläche ausbilden. Dabei unterscheidet man zwischen Shockley- und Tamm-Zuständen [9]. Der Ag(111)-Oberflächenzustand ist ein Shockley-Zustand, der in der Bandlücke der entlang der  $\Gamma$ -L-Linie auf die Oberfläche projizierten Volumenzustände liegt [10, 11]. Er ist bei  $k = 0$  besetzt, da seine Unterkante im Zentrum der Oberflächen-Brillouin-Zone unterhalb der Fermi-Energie liegt (siehe Abbildung 2.5) [11, 4]. Die Unterkante liegt bei einer Energie von  $(-65 \pm 3)$  meV [12]. Die Elektronen des

Oberflächenzustandes werden durch die Vakuumbarriere auf der einen Seite und die Bandlücke in den Volumenzuständen auf der anderen Seite eingeschlossen und können nur durch eine Energie- oder Impulsänderung in Volumenzustände übergehen. In der Abwesenheit von Defekten bilden sie deshalb ein zweidimensionales fast freies Elektronengas [4, 13, 14]. Durch die Streuung an Defekten kann es jedoch zu einem Impulsübertrag kommen, weshalb der Ag(111)-Oberflächenzustand in Anwesenheit von Defekten nicht mehr als zweidimensionales Elektronengas angesehen werden kann [11]. Für die spätere Diskussion der Ergebnisse dieser Arbeit ist es wichtig zu wissen, dass dieser Übergang der Elektronen aus dem Oberflächenzustand in die Volumenzustände zu einer Verringerung der Lebensdauer der Elektronen im Oberflächenzustand führt. Dies wurde von Crampin *et al.* mittels eines Kontinuumsmodells gezeigt, bei dem das Vakuumpotential über der Oberfläche mit einem effektiven Pseudopotential, das die Elektronen des Oberflächenzustands einsperrt, überlagert wird [2].

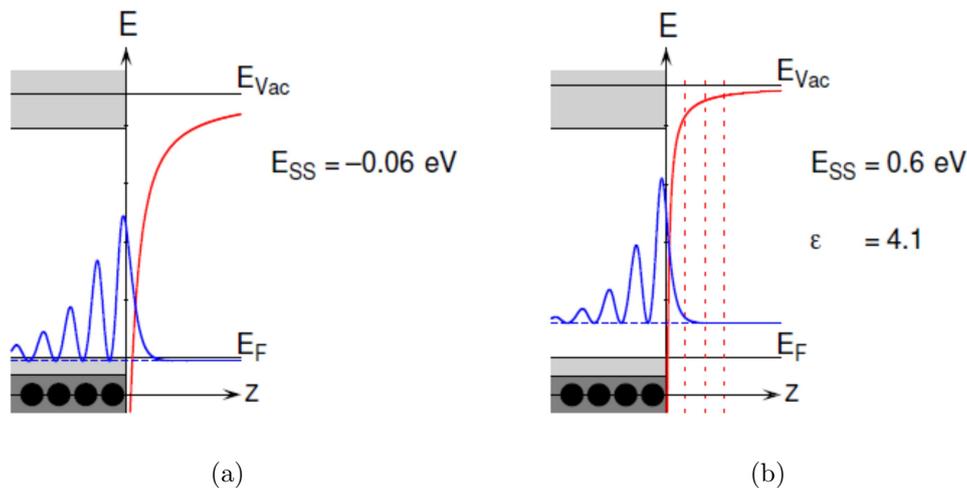


Abbildung 2.6.: Auswirkung einer dielektrischen Schicht auf den Ag(111)-Oberflächenzustand: Eine Ag(111)-Oberfläche (a) ohne dielektrische Schicht, (b) bedeckt mit einer dielektrischen Schicht mit  $\epsilon = 4,1$ ; die Oberflächen- bzw. Grenzflächenpotentiale sind in rot eingezeichnet und die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten in blau; die Positionen der Silberatome im Festkörper sind durch schwarze Punkte skizziert (Entnommen aus [15])

Wie sich eine dünne isolierende Schicht, die auf die Ag(111)-Oberfläche aufgebracht wird, auf den Shockley-Oberflächenzustand auswirkt wurde von Christian Schwalb im Rahmen seiner Doktorarbeit untersucht [15]. Die isolierende Schicht wurde als homogenes, polarisierbares Medium, das durch eine Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  charakterisiert ist, modelliert. Aufgrund dieses allgemeinen Ansatzes sind die qualitativen Ergebnisse dieser Berechnungen auf NaCl auf Ag(111) übertragbar. Abbildung 2.6(a) zeigt das Oberflächenpotential (rot) und das Quadrat der Wellenfunktion des Oberflächenzustandes (blau) für den Fall ohne dielektrische Schicht. Die Energie des Oberflächenzustandes ergibt sich zu  $E_{SS} = -0,06$  eV. Wird eine dielektrische Schicht auf die

Ag(111)-Oberfläche aufgebracht, erhöht sich die Steigung des Potentials in der Nähe der Oberfläche, wodurch sich die Barriere für die Elektronen im Bereich des Fermi-niveaus zum Metall hin verschiebt (siehe Abbildung 2.6(b)). Dadurch wird der Zustand zu höheren Energien versetzt [15]. Da der Zustand zwischen der Oberfläche und dem Isolator lokalisiert ist, wird er nicht mehr Oberflächenzustand, sondern Grenzflächenzustand genannt [9, 16].

Oberflächen- und Grenzflächenzustände können durch Rastertunnelspektroskopie untersucht werden, da sie im Bereich zwischen Spitze und Probe dominieren [4, 17].

## 2.5. Auswertung der $dI/dV$ -Spektren

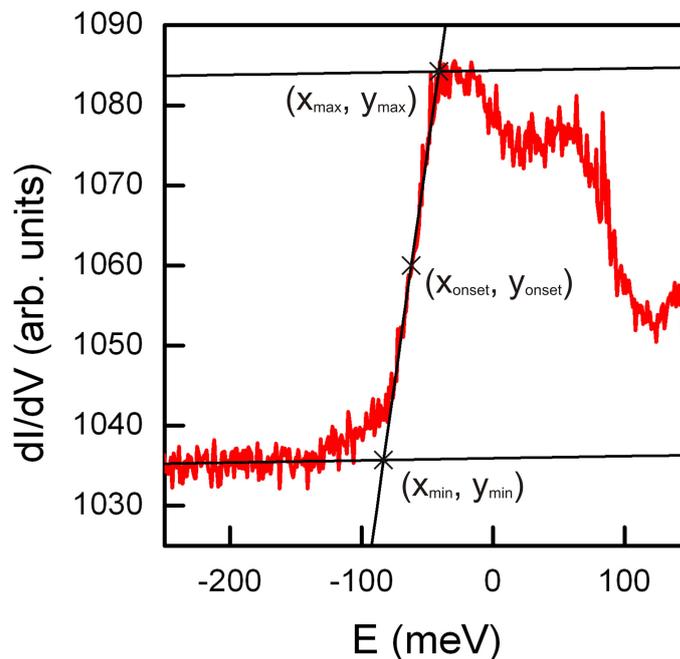


Abbildung 2.7.:  $dI/dV$ -Spektrum; aufgenommen auf Ag(111) (Aufnahmedauer: 220 s,  $V_{mod} = 21,43$  mV,  $f_{mod} = 532,6$  Hz)

Abbildung 2.7 zeigt ein auf einer Ag(111)-Oberfläche aufgenommenes  $dI/dV$ -Spektrum. Die Unterkante eines elektronischen Zustands ist an einer Stufe im  $dI/dV$ -Spektrum zu erkennen (siehe Kapitel 2.2). Die Energie  $E$  des Zustands ist als die Energie in der Mitte des Anstiegs definiert. Um sie zu bestimmen wird die Kurve wie in Abbildung 2.7 gezeigt gefittet. Die Energie  $E$  ergibt sich gemäß:

$$E = x_{onset} = \frac{1}{2}(x_{max} + x_{min})$$

Zusätzlich zur Energie  $E$  lassen sich aus dem Spektrum auch die Breite  $\Delta$  und die Intensität  $I$  des Zustands bestimmen:

$$\begin{aligned}\Delta &= x_{max} - x_{min}, \\ I &= y_{max} - y_{min}.\end{aligned}$$

Die Breite  $\Delta$  setzt sich aus den Verbreiterungen auf Grund der Lebensdauer des Zustandes, der Modulationsspannung  $V_{mod}$  und der Messtemperatur  $T$  zusammen. Die intrinsische Breite  $\Delta_{intr.}$ , also die durch die Lebensdauer des Zustandes hervorgerufene Verbreiterung, ergibt sich aus der Breite  $\Delta$  gemäß:

$$\Delta_{intr.} = \sqrt{\Delta^2 - \left(\frac{\pi}{2} \cdot eV_{mod}\right)^2 - (6 \cdot k_B T)^2}, \quad (2.1)$$

mit der Boltzmannkonstante  $k_B$ . Die Herleitung dieser Gleichung ist im Anhang zu finden.

## 2.6. Lebensdauer

Die Lebensdauer von Elektronen im Oberflächenzustand ergibt sich aus der intrinsischen Breite  $\Delta_{intr.}$  gemäß [3, 18]:

$$\tau = \beta \frac{h}{4 \Delta_{intr.}}, \quad (2.2)$$

mit dem Plank'schen Wirkungsquantum  $h$  und einem Faktor  $\beta$  kleiner gleich eins, der Änderungen in der elektronischen Struktur der Spitze und die Energie- und Impulsabhängigkeit der Tunnelmatrixelemente berücksichtigt [19]. Für den Oberflächenzustand auf Ag(111) gilt  $\beta = 0,89$ . Damit ergibt sich für den Oberflächenzustand auf Ag(111) eine Lebensdauer von 120 fs [3].

Die Methode zur Bestimmung des Faktors  $\beta$  wird in [18] beschrieben. Da sie den Rahmen dieser Arbeit überschreitet, wird für den Grenzflächenzustand  $\beta = 1$  angenommen, d. h. die Lebensdauer des Grenzflächenzustandes wird überschätzt.



# 3. Experiment

## 3.1. Tieftemperatur-STM

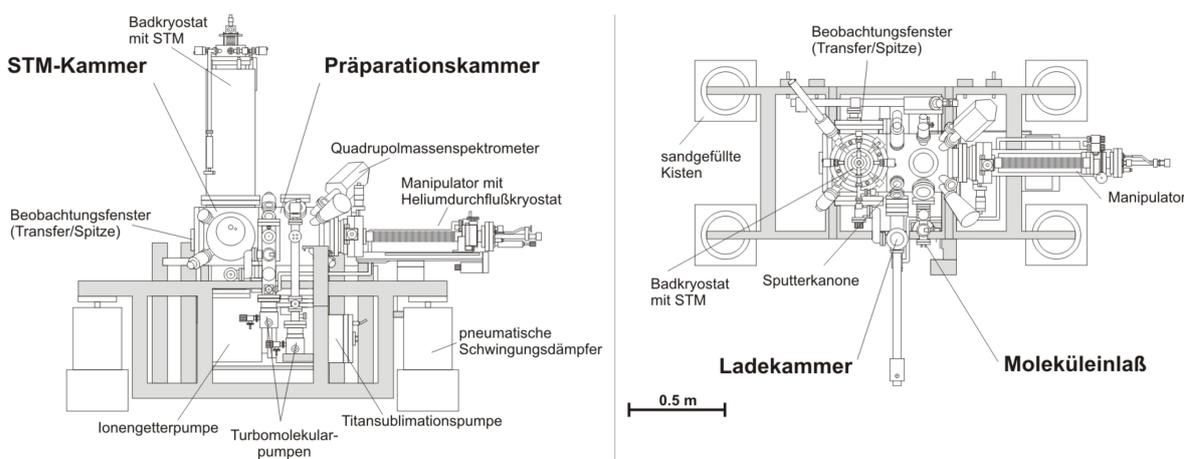


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung der Ultrahochvakuumkammer (Entnommen aus [20])

In diesem Kapitel wird der experimentelle Aufbau kurz vorgestellt. Eine genauere Beschreibung findet sich in [1].

Die Ultrahochvakuumkammer besteht aus zwei Hauptkammern, der STM-Kammer und der Präparationskammer, und zwei Nebenkammern, der Ladekammer und dem Moleküleinlass. In der STM-Kammer befindet sich das Rastertunnelmikroskop, welches durch einen Kryostat, der innen mit flüssigem Helium und außen mit flüssigem Stickstoff gefüllt ist, auf etwa 5 K gekühlt wird. Es herrscht ein Druck von etwa  $10^{-10}$  mbar, der eine Kontaminierungsfreiheit der Probe garantiert. Als STM-Spitze wird ein elektrochemisch geätzter Wolframdraht verwendet, der durch piezoelektrische Keramiken in alle drei Raumrichtungen bewegt werden kann. Die Piezos zeigen bei tiefen Temperaturen eine nicht zu vernachlässigende Hysterese, d. h. sie nähern sich der Endposition asymptotisch an. Dies wird als Krichdehnung (*engl. creep*) bezeichnet [1].

In der Präparationskammer, die durch ein Ventil mit der STM-Kammer verbunden ist, werden die Proben präpariert. Sie können mit Hilfe eines Manipulators transportiert werden. Die beiden Nebenkammern sind durch Ventile mit der Präparationskammer verbunden und können separat gepumpt werden. Die Ladekammer ermöglicht den Transfer von Proben in und aus dem Vakuum, ohne dieses zu brechen. Am Moleküleinlass ist ein Elektronenstoßverdampfer der Firma Omicron NanoTechnology angebracht, der zum Aufdampfen von NaCl auf die Probe dient.

## 3.2. Probenpräparation

### 3.2.1. Ag(111)-Oberfläche

Die Ag(111)-Oberfläche wird in der Präparationskammer durch zwei Zyklen aus Ionenätzen (*engl.* sputtering) und Heizen gereinigt. Beim Ionenätzen werden die oberste Atomlage und eventuelle Verunreinigungen entfernt. Dafür werden  $\text{Ne}^+$ -Ionen bei einem statischen Druck von  $3 \cdot 10^{-5}$  mbar mit einer Beschleunigungsspannung von 1,3 keV auf die Probe beschleunigt. Die dadurch entstandene raue Oberfläche wird anschließend bei 900 K für 20 Minuten ausgeheilt. Durch das Heizen werden auch die durch das Ionenätzen implantierten Neonatome desorbiert [1, 21].

### 3.2.2. NaCl-Inseln auf Ag(111)

Bevor das Natriumchlorid auf der Ag(111)-Oberfläche deponiert wird, wird das in den NaCl-Kristallen enthaltene Wasser und weitere Verunreinigungen über ein bis zwei Tage bei einer Heizleistung von 1,5 W ausgegast.

Das Aufdampfen des Natriumchlorids geschieht bei einer Heizleistung von 3 W und einem Fluxstrom von 1 – 2 nA. Die Temperatur der Probenoberfläche wird während des Aufdampfens variiert. Sie beträgt während der ersten fünf Minuten ( $293 \pm 1$ ) K. Während der zweiten fünf Minuten wird sie auf ( $304 \pm 1$ ) K erhöht. Die geringere Temperatur in der ersten Hälfte sorgt dafür, dass auf der Ag(111)-Oberfläche möglichst viele Nukleationszentren entstehen. Durch die erhöhte kinetische Energie der NaCl-Inseln in der zweiten Hälfte des Aufdampfens bilden sich auf der Ag(111)-Oberfläche und den NaCl-Inseln nur wenige neue Nukleationszentren. Stattdessen wachsen die schon vorhandenen NaCl-Inseln weiter [1].

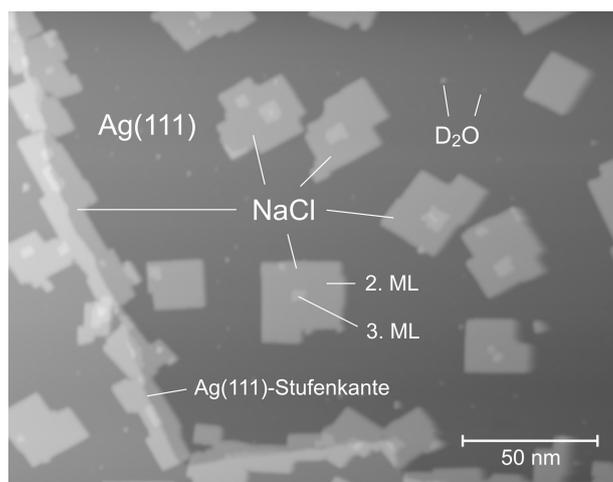


Abbildung 3.2.: NaCl auf Ag(111): Übersichtsbild; teilweise hat bereits die dritte NaCl-Monolage (ML) zu wachsen begonnen; das  $\text{D}_2\text{O}$  stammt aus einer anderen Präparation (11 pA, 0,502 V, 5 K)

### 3.3. Driftkorrektur

Über den NaCl-Inseln wurden Spektrenreihen aufgenommen. Dabei werden die einzelnen Messpunkte auf einem zuvor aufgenommenen Topographiebild markiert, wobei die thermische Drift nicht berücksichtigt wird. Die Position der Messpunkte muss also korrigiert werden. Die Drift während der Aufnahme der Spektrenreihe wird als konstant angenommen und, wenn nicht anders angegeben, aus einem zu Beginn der Spektrenreihe und einem im Anschluss an die Spektrenreihe aufgenommenen Topographiebild bestimmt. Der so bestimmte Driftvektor wird verwendet, um die Position der Messpunkte zu korrigieren.

### 3.4. Messungenauigkeiten

Die Messungenauigkeit der Position, an denen die Spektren aufgenommen wurden, setzt sich zusammen aus der Ungenauigkeit des STMs (0,1 nm) und der Ungenauigkeit der Driftkorrektur. Die Ungenauigkeit der Driftkorrektur wird mit 0,25 nm für den ersten Messpunkt, 0,75 nm für den letzten Messpunkt und dazwischen als linear ansteigend angenommen. Dies berücksichtigt auch die Ungenauigkeit mit der die Messpunkte im Topographiebild markiert werden.

Die Messungenauigkeit der Lebensdauer ergibt sich aus der Ungenauigkeit der Messelektronik und der Ungenauigkeit mit der die  $dI/dV$ -Spektren ausgewertet werden. Da die Elektronik im verwendeten Spannungsbereich sehr präzise ist, kann ihre Ungenauigkeit im Vergleich zur Ungenauigkeit der Auswertung vernachlässigt werden.

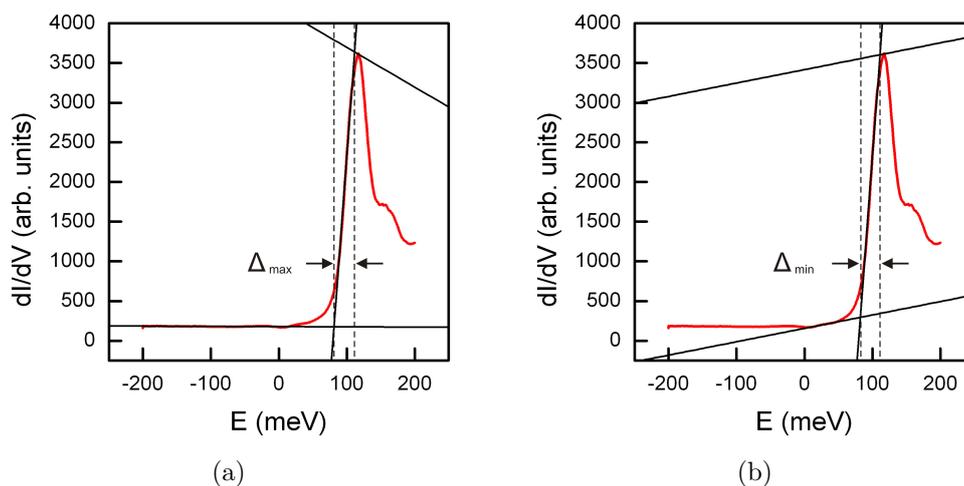


Abbildung 3.3.: Beispiel zur Bestimmung der Messungenauigkeit der Lebensdauer: (a) Fit mit maximaler Breite; (b) Fit mit minimaler Breite; Die angegebene Lebensdauer ist der Mittelwert der daraus bestimmten maximalen und minimalen Lebensdauer. Die Messungenauigkeit ist die Abweichung vom Mittelwert.

### 3. Experiment

---

Um die Ungenauigkeit der Auswertung zu bestimmen werden die Spektren wie in Abbildung 3.3 gezeigt zweimal gefittet. Einmal mit einer maximalen möglichen Breite und einmal mit einer minimal möglichen Breite. Die angegebene Lebensdauer ist der Mittelwert der daraus bestimmten maximalen und minimalen Lebensdauer. Die Messungenauigkeit ist die Abweichung vom Mittelwert. Auf diese Weise wurde die Messungenauigkeit der Lebensdauer für jedes Spektrum einzeln bestimmt. Die Messungenauigkeit der Energie und der Intensität wurde mit der gleichen Methode für einige representative Spekten bestimmt und auf die verbleibenden übertragen.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der  $dI/dV$ -Spektrenreihen vorgestellt. Zunächst wird an Hand des Beispiels einer freien, d. h. einer auf einer Silberterrasse und nicht über eine Stufenkante gewachsenen, NaCl-Insel der Verlauf der  $dI/dV$ -Spektren und das Confinement (to confine, englisch für beschränken, einsperren) besprochen. Anschließend werden nacheinander die über eine Ag(111)-Stufenkante gewachsenen und die freien NaCl-Inseln geometrisch charakterisiert und die Energie, Intensität und Lebensdauer des Grenzflächenzustands diskutiert. Dann wird auf den Einfluss einer Doppelspitze auf die aus den  $dI/dV$ -Spektren bestimmte Lebensdauer eingegangen. Zum Schluss erfolgt ein Vergleich der Energien des Grenzflächenzustands aller untersuchten NaCl-Inseln.

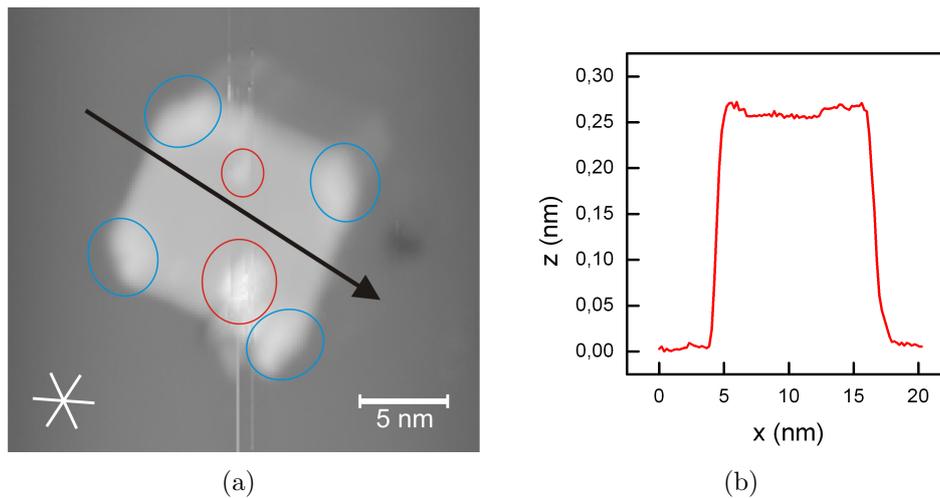


Abbildung 4.1.: Geometrische Charakterisierung einer auf einer Ag(111)-Terrasse gewachsenen NaCl-Insel (1): (a) Topographie (190 pA,  $-0,2$  V, 5 K), die blauen Ellipsen markieren polare Kanten, die roten Ellipsen markieren zwei nicht näher bestimmbar Adsorbate; (b) Höhenprofil, entlang des Pfeils aufgenommen

Abbildung 4.1(a) zeigt eine NaCl-Insel auf einer Ag(111)-Oberfläche. Das Symbol unten links markiert die sechs äquivalenten Richtungen, in denen die Silberatome von allen Richtungen auf der (111)-Oberfläche des Silberkristalls am dichtesten liegen:  $[1\bar{1}0]$ ,  $[\bar{1}10]$ ,  $[10\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}01]$ ,  $[01\bar{1}]$  und  $[0\bar{1}1]$ .<sup>\*</sup> Die Orientierung der NaCl-Inseln wird nicht von

<sup>\*</sup>Allgemeiner kann man die Oberfläche auch als eine der acht äquivalenten  $\{111\}$ -Ebenen eines fcc-Kristalls auffassen. In diesem Fall handelt es sich bei den markierten Richtungen um sechs der insgesamt zwölf äquivalenten  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen, abhängig von der betrachteten Ebene.

diesem Oberflächengitter beeinflusst [6]. Die Insel hat die Dimensionen  $(10,3 \pm 0,3)$  nm  $\cdot$   $(11,3 \pm 0,3)$  nm (gemessen bei 90 % der maximalen Höhe). Das Höhenprofil in Abbildung 4.1(b), welches entlang des in Abbildung 4.1(a) eingezeichneten Pfeils aufgenommen wurde, zeigt eine scheinbare Höhe der NaCl-Insel von  $(0,260 \pm 0,005)$  nm bei  $-0,2$  V. Dieser Wert ist zwar kleiner als der in früheren STM-Messungen bestimmte Wert von  $(0,353 \pm 0,045)$  nm zwischen  $-2$  und  $+2$  V, er ist jedoch mit dem theoretischen Wert für Bilagen von  $(0,300 \pm 0,050)$  nm für kleine Spannungen vereinbar [6]. Das STM-Bild in Abbildung 4.1(a) wurde mit einer Doppelspitze aufgenommen. Darauf wird in Kapitel 4.4 näher eingegangen, wo auch die Lebensdauer des Grundzustands des Grenzflächenzustandes betrachtet wird.

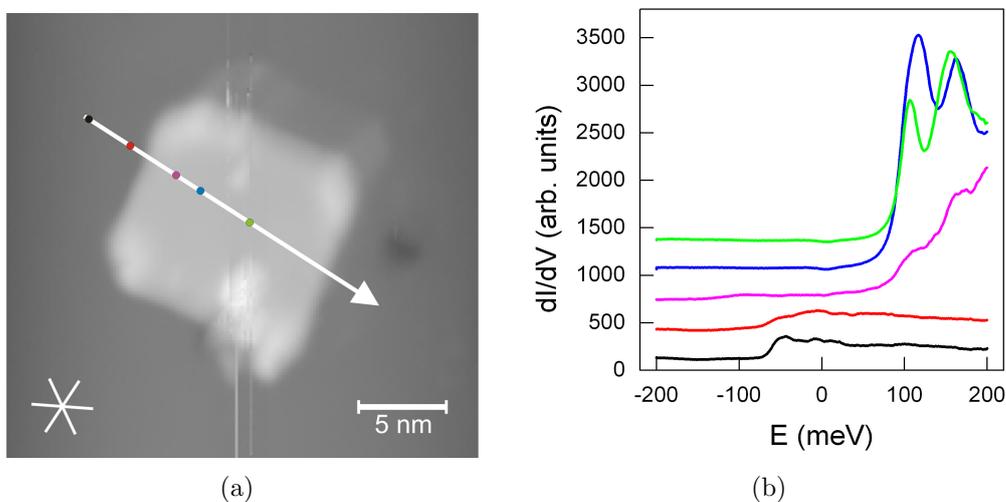


Abbildung 4.2.: Serie von  $dI/dV$ -Spektren: (a) Topographie (190 pA,  $-0,2$  V, 5 K), entlang des eingezeichneten Pfeils wurde eine Spektrenreihe aufgenommen (60 äquidistante Messpunkte in einem Abstand von 0,34 nm, 5  $dI/dV$ -Spektren pro Messpunkt, Aufnahmedauer: 150 s,  $U_{mod} = 0,3$  mV,  $f_{mod} = 532,6$  Hz); (b) Beispielspektren, die an den in (a) mit gleicher Farbe markierten Punkten aufgenommen wurden; jedes Spektrum ist um 300 arb. units zum vorherigen verschoben dargestellt

Entlang des Pfeils in Abbildung 4.2(a) wurde eine Reihe äquidistanter  $dI/dV$ -Spektren aufgenommen. Abbildung 4.2(b) zeigt einige dieser Spektren, die an den in Abbildung 4.2(a) mit der gleichen Farbe markierten Punkten aufgenommen wurden. Zur besseren Anschaulichkeit ist jedes Spektrum um 300 arb. units zum vorherigen verschoben. Die auf der Silberoberfläche aufgenommenen Spektren (schwarzes und rotes Spektrum) zeigen einen Zustand bei  $(-65 \pm 7)$  meV. Es handelt sich um den Oberflächenzustand, dessen bekannte Energie bei  $(-65 \pm 3)$  meV liegt [12]. Der Zustand mit der niedrigsten Energie im Bereich der NaCl-Insel, also der Grundzustand des Grenzflächenzustandes, liegt bei  $(95 \pm 6)$  meV (siehe dazu Kapitel 2.4). Die Zustände bei höheren Energien sind höher angeregte Zustände des Grenzflächenzustandes. Sie sind durch Confinement der Elektronen erklärbar.

## 4.1. Confinement von Elektronen durch NaCl-Inseln

Es wurde gezeigt, dass ein Ring aus Fe-Atomen auf einer Cu(111)-Oberfläche zu Confinement der Elektronen des Oberflächenzustandes führt [22]. Ein ähnliches Verhalten wurde auch bei dünnen NaCl-Inseln auf Ag(111) beobachtet, die sich wie ein Potentialtopf verhalten, falls ihre Abmessungen in der Größenordnung der de Broglie-Wellenlänge der Elektronen liegen [23, 24]. In dieser Arbeit wird dieses Verhalten noch einmal näher untersucht.

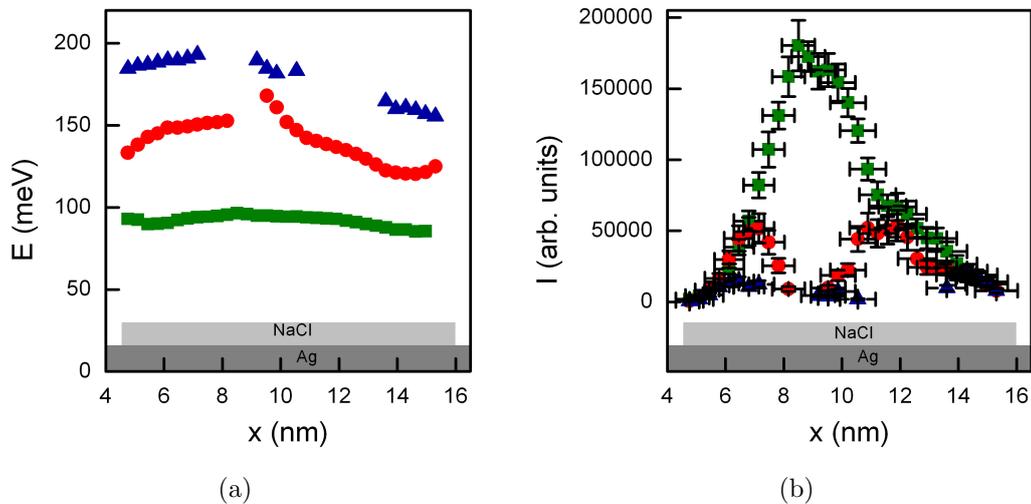


Abbildung 4.3.: NaCl-Insel als Potentialtopf: (a) Energie, Messungenauigkeiten:  $\pm 5$  meV, maximal  $\pm 0,85$  nm; (b) Intensität; gleiche Symbole entsprechen gleichen Zuständen; die Positionen der NaCl-Insel und der Ag(111)-Oberfläche sind in grau skizziert

In Abbildung 4.3 sind die Energien und die Intensitäten aller gefundenen Zustände im Bereich der NaCl-Insel entlang des Pfeils in Abbildung 4.1(a) bzw. Abbildung 4.2(a) in Abhängigkeit von der Position  $x$  dargestellt. Dem Anfangspunkt des Pfeils ist dabei die Position  $x = 0$  nm zugeordnet. Zur besseren Übersichtlichkeit sind zudem noch die Positionen der NaCl-Insel und der Ag(111)-Oberfläche skizziert. Die Intensität ist proportional zur Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen. Der Zustand mit der niedrigsten Energie, zwischen  $(85 \pm 5)$  und  $(96 \pm 5)$  meV, (grüne Quadrate) hat ein Maximum in der Intensität und der Zustand mit der nächst höheren Energie, zwischen  $(120 \pm 5)$  und  $(168 \pm 5)$  meV, (rote Kreise) besitzt zwei Maxima, die eine 0,29 bzw. 0,30-mal so große Intensität wie das Maximum des ersten Zustands haben. Abbildung 4.4 zeigt, dass der dritte Zustand, der bei einer Energie zwischen  $(155 \pm 5)$  und  $(194 \pm 5)$  meV liegt, (blaue Dreiecke) drei Maxima in der Intensität besitzt, die eine 0,08 bzw. 0,04 bzw. 0,11-mal so große Intensität wie das Maximum des ersten Zustands haben. Dieses Verhalten erinnert an einen Potentialtopf, wenn man davon ausgeht, dass es sich bei den gefundenen Zuständen um den Grundzustand und die ersten beiden angeregten Zustände des Grenzflächenzustandes handelt.

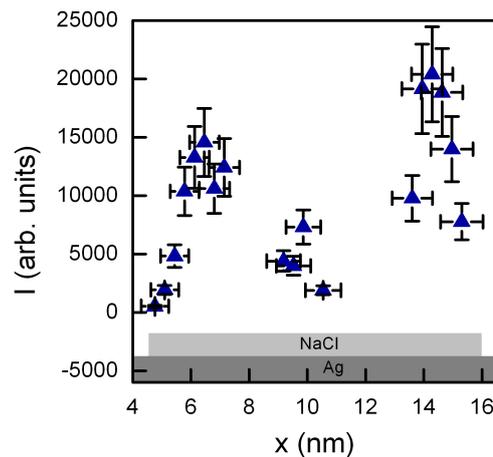


Abbildung 4.4.: NaCl-Insel als Potentialtopf (2): Intensität des in Abbildung 4.3 mit den gleichen Symbolen dargestellten Zustandes; die Positionen der NaCl-Insel und der Ag(111)-Oberfläche sind in grau skizziert

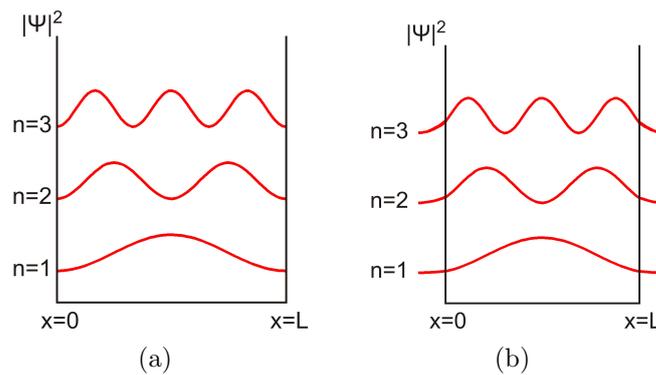


Abbildung 4.5.: Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der ersten drei Zustände in einem Potentialtopf der Länge  $L$  (a) mit unendlich hohen Wänden, (b) mit endlich hohen Wänden

Zum Vergleich sind in Abbildung 4.5 die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der ersten drei Zustände in einem eindimensionalen Potentialtopf der Länge  $L$  dargestellt. In einem Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden können sich nur Zustände ausbilden, für die  $L$  ein ganzzahliges Vielfaches ihrer halben Wellenlänge ist. Die Energie  $n$ -ten Zustandes beträgt  $E_n = \frac{h^2}{8mL^2} \cdot n^2$  [25], wobei  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum und  $m$  die Masse des eingesperreten Teilchens ist. Im Fall von endlich hohen Wänden haben die Teilchen eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb des Potentialtopfes, wodurch die effektive Länge des Potentialtopfes vergrößert wird. Dies wirft die Frage auf, ob es im Falle der NaCl-Inseln eine ähnliche Abhängigkeit der Energien des Grenzflächenzustandes von den Abmessungen der Insel gibt. Dies wird in Kapitel 4.5 diskutiert. Das Confinement der Elektronen des Grenzflächenzustandes durch NaCl-Inseln wird von Sarah-Charlotta Heidorn, Leibniz Universität Hannover, Institut für Festkörperphysik, Abteilung ATMOS, im Rahmen ihrer Doktorarbeit untersucht.

## 4.2. NaCl-Inseln über eine Stufenkante

Es wurden insgesamt vier Spektrenreihen, die auf einer über eine Ag(111)-Stufenkante gewachsene NaCl-Insel aufgenommen wurden, ausgewertet. In diesem Kapitel wird zunächst das Verhalten der Energie des Oberflächen- und Grenzflächenzustandes, sowie das Verhalten der Intensität und der Lebensdauer des Grenzflächenzustandes an Hand von zwei repräsentativen Beispielen besprochen. Anschließend werden die verbleibenden beiden Beispiele, die spezielle Fälle darstellen, nacheinander vorgestellt und Besonderheiten sowie Gemeinsamkeiten zu den ersten beiden aufgezeigt.

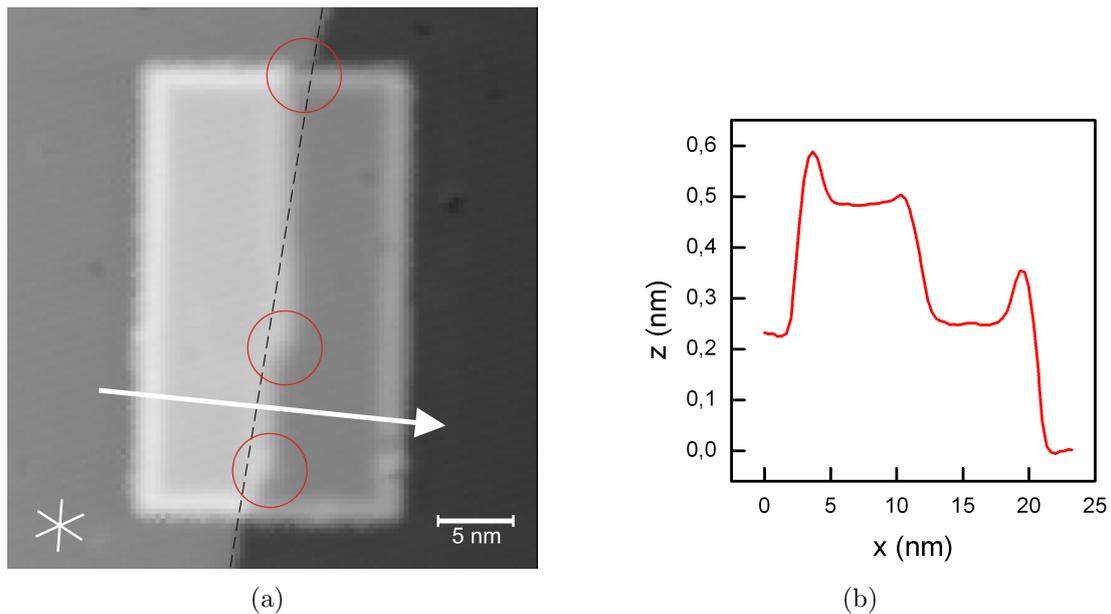


Abbildung 4.6.: Geometrische Charakterisierung einer über eine Ag(111)-Stufenkante gewachsene NaCl-Insel (1): (a) Topographie (18 pA,  $-0,3$  V, 5 K), entlang des eingezeichneten Pfeils wurde eine Spektrenreihe aufgenommen, auf die markierten Knicke in der Stufenkante wird im Text eingegangen; (b) Höhenprofil, entlang des Pfeils aufgenommen

Das STM-Bild in Abbildung 4.6(a) zeigt eine über eine Ag(111)-Stufenkante gewachsene NaCl-Insel mit den Dimensionen  $(17,7 \pm 0,3) \text{ nm} \cdot (30,1 \pm 0,3) \text{ nm}$ . Entlang des eingezeichneten Pfeils wurde eine Spektrenreihe aufgenommen (20 äquidistante Messpunkte in einem Abstand von 1,20 nm, 1 dI/dV-Spektrum pro Messpunkt, Aufnahmedauer: 220 s,  $U_{mod} = 7,14$  mV,  $f_{mod} = 532,6$  Hz).

Das Höhenprofil in Abbildung 4.6(b) zeigt eine scheinbare Höhe der Insel von  $(0,25 \pm 0,01) \text{ nm}$  bei einer Tunnelspannung von  $U = -0,3$  V. Die Maxima an den Kanten sind ein elektronischer und kein geometrischer Effekt. Hier ist die lokale Zustandsdichte auf Grund von Defektzuständen vergrößert [26]. Folglich wurden diese Maxima bei der Bestimmung der Inselhöhe vernachlässigt. Obwohl diese Insel bei einer geringeren Spannung aufgenommen wurde als die Insel in Abbildung 4.1, stimmen die scheinbaren Höhen innerhalb der Messungenauigkeit überein. Das entspricht der Erwartung, dass die scheinbare Höhe der NaCl-Inseln bei Tunnelspannungen kleiner als etwa 2,5 V un-

abhängig von der Tunnelspannung ist (siehe Kapitel 2.3.2).

Bemerkenswert ist, dass die NaCl-Insel die Ag(111)-Stufenkante an der Stelle, an der sie sie überwachsen hat, umgeformt hat. Dies ist an den Knicken in der Stufenkante (markiert durch rote Kreise) zu erkennen, die nach dem Heizen der Silberprobe auf 900 K nicht mehr existieren sollten, da sie energetisch ungünstig sind. NaCl-Inseln formen Stufenkanten so um, dass eine möglichst offene, d. h. hochindizierte Stufenkante entsteht [6]. Diese Insel hat die Stufenkante mit Ausnahme der Knicke mit ihrer unpolaren  $\langle 100 \rangle$ -Richtung entlang der Stufenkante überwachsen. Die Position der alten Stufenkante kann nur durch interpolieren des nicht überwachsenen Teils abgeschätzt werden, da es mit dem verwendeten STM nicht möglich ist, das Inselwachstum in-situ zu beobachten. Die gestrichelte Linie in Abbildung 4.6(a) stellt eine solche Abschätzung dar.

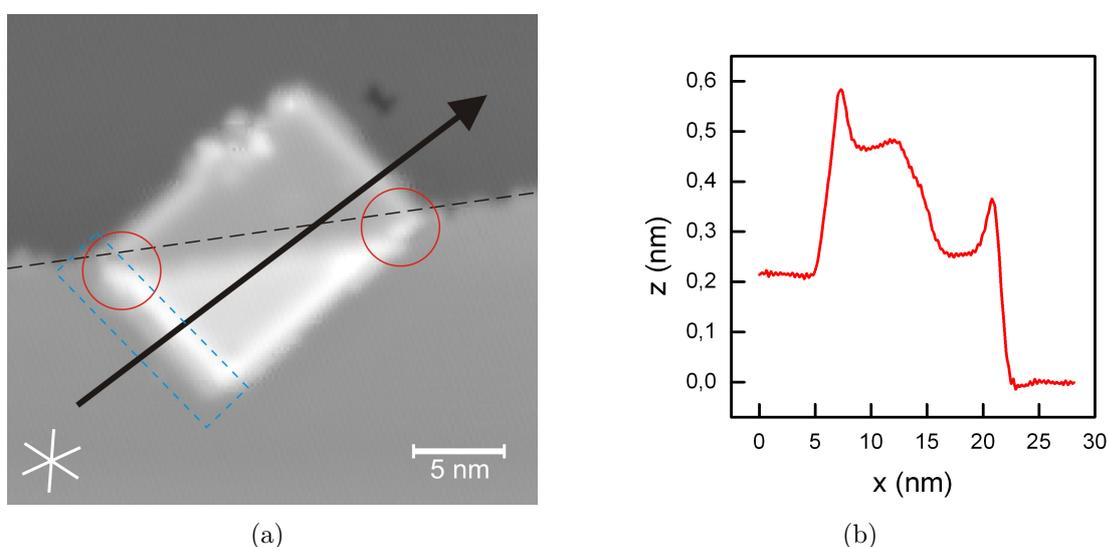


Abbildung 4.7.: Geometrische Charakterisierung einer über eine Ag(111)-Stufenkante gewachsene NaCl-Insel (2): (a) Topographie (18 pA,  $-0,3$  V, 5 K), entlang des eingezeichneten Pfeils wurde eine Spektrenreihe aufgenommen, auf die markierten Knicke in der Stufenkante wird im Text eingegangen; das blaue Rechteck markiert eine Doppelstufe; (b) Höhenprofil, entlang des Pfeils aufgenommen

Abbildung 4.7(a) zeigt eine weitere über eine Ag(111)-Stufenkante gewachsene NaCl-Insel. Entlang des eingezeichneten Pfeils wurde eine Spektrenreihe aufgenommen (95 äquidistante Messpunkte in einem Abstand von  $0,30$  nm,  $2$  dI/dV-Spektren pro Messpunkt, Aufnahmedauer: 220 s,  $U_{mod} = 21,43$  mV,  $f_{mod} = 532,6$  Hz). Die Insel hat die Dimensionen  $(15,1 \pm 0,3)$  nm  $\cdot$   $(10,6 \pm 0,3)$  nm und ist somit wesentlich kleiner als die vorherige. Da sie bei den gleichen Tunnelparametern wie die erste aufgenommen wurde, sind die scheinbaren Höhen direkt miteinander vergleichbar. Das Höhenprofil in Abbildung 4.7(b) zeigt eine scheinbare Höhe der Insel von  $(0,25 \pm 0,01)$  nm bei einer Tunnelspannung von  $U = -0,3$  V. Innerhalb der Bestimmungsungenauigkeit stimmt die Höhe also mit der der ersten beiden Inseln in den Abbildungen 4.1 und 4.6 überein. Auch diese NaCl-Insel hat die Ag-Stufenkante umgeformt, was wieder an den durch rote Kreise markierten Knicken in der Stufenkante zu erkennen ist. Im Gegensatz zur

ersten Insel hat diese die Stufenkante näherungsweise mit ihrer polaren  $\langle 110 \rangle$ -Richtung entlang der Stufenkante überwachsen. Zu erkennen ist dies daran, dass der Winkel zwischen der neuen Stufenkante und der unpolaren Kante der Insel etwa  $45^\circ$  beträgt. Ein weiterer wichtiger Unterschied ist, dass die obere Silberterrasse in diesem Fall verkleinert wurde, während sie in Abbildung 4.6(a) in dem Bereich, in dem die Spektrenreihe aufgenommen wurde, vergrößert wurde. Das ist daran zu erkennen, dass die gestrichelte Linie in Abbildung 4.7(a) über der unteren Hälfte der NaCl-Insel verläuft. In dem Bereich zwischen der alten und der neuen Stufenkante wurde eine Schicht von Silberatomen entfernt. Hingegen wurde zu der oberen Terrasse in Abbildung 4.6(a) dort, wo die gestrichelte Linie auf dem oberen Teil der Insel verläuft, im Bereich zwischen der alten und der neuen Stufenkante, eine Schicht von Silberatomen hinzugefügt.

In den folgenden Abschnitten werden die Energien  $E$  aller gefundenen Zustände, sowie die Intensität  $I$  und die Lebensdauer  $\tau$  des Grenzflächenzustandes vorgestellt. Diese wurden, wie in den Abschnitten 2.5 und 2.6 beschrieben, aus den Spektrenreihen, die entlang des in Abbildung 4.6(a) bzw. 4.7(a) eingezeichneten Pfeile aufgenommen wurden, bestimmt.

## 4.2.1. Energie und Intensität

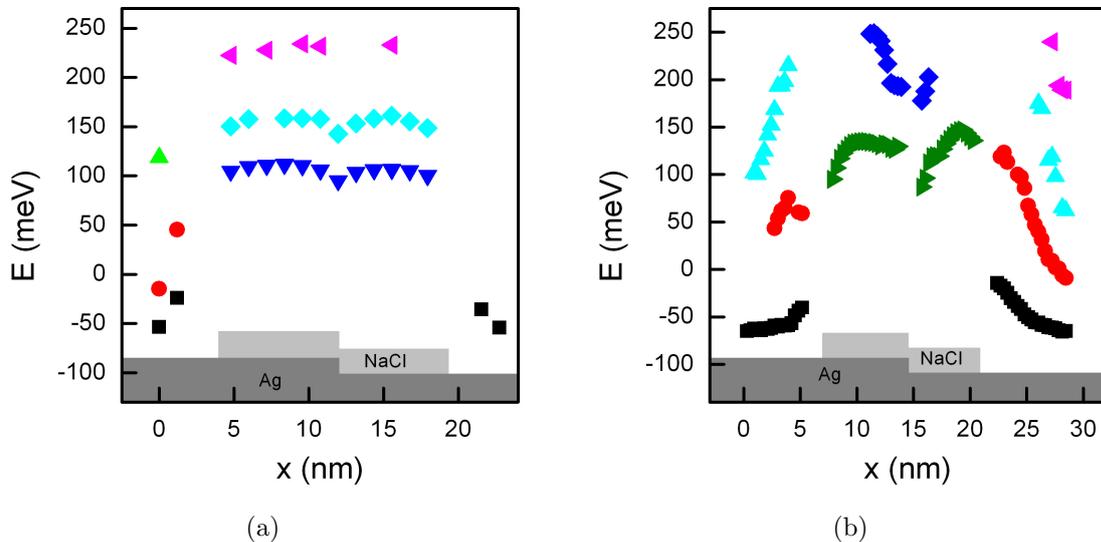


Abbildung 4.8.: Energie des Grundzustands und höher angeregter Zustände des Oberflächen- und Grenzflächenzustandes: (a) entlang des Pfeils in Abbildung 4.6(a); (b) entlang des Pfeils in Abbildung 4.7(a); gleiche Symbole entsprechen gleichen Zuständen; Messungenauigkeiten: Energie:  $\pm 5$  meV, Position: maximal  $\pm 0,85$  nm; die Positionen der NaCl-Insel und der Ag(111)-Oberfläche sind in grau skizziert

In Abbildung 4.8 sind die Energien aller gefundenen Zustände entlang des Pfeils in Abbildung 4.6(a) (4.8(a)) bzw. Abbildung 4.7(a) (4.8(b)) jeweils in Abhängigkeit von der Position  $x$  dargestellt. Der Zustand mit der niedrigsten Energie auf der Ag(111)-Oberfläche hat in Abbildung 4.8(b) an den am weitesten von der Insel entfernten Messpunkt eine Energie von  $(-65 \pm 5)$  meV. Es handelt sich also um den Oberflächenzustand, dessen bekannte Energie bei  $(-65 \pm 3)$  meV liegt [12]. Zu den Kanten der Insel hin verschiebt sich der Oberflächenzustand zu höheren Energien. Die Ursachen für diese Energieverschiebung sind noch ungeklärt. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Elektronen des Oberflächenzustands mit den höherenergetischen Elektronen des Grenzflächenzustands z. B. durch Stöße in Wechselwirkung treten, wodurch die Energie des Oberflächenzustands in der Nähe der NaCl-Insel zu höheren Energien verschoben wird. Unter der Annahme, dass sich die NaCl-Inseln näherungsweise wie Potentialtöpfe mit endlich hohen Wänden verhalten (siehe Kapitel 4.1), haben die Elektronen des Grenzflächenzustandes eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb der NaCl-Insel, wodurch eine solche Wechselwirkung möglich ist. Diese Energieverschiebung erklärt auch warum der Oberflächenzustand in Abbildung 4.8(a) an den am weitesten von der Insel entfernten Messpunkt bei einer Energie von  $(-54 \pm 5)$  meV liegt: Die Spektren wurden nicht weit genug von der NaCl-Insel entfernt aufgenommen, um den ungestörten Wert messen zu können.

Der Grundzustand des Grenzflächenzustandes hat in Abbildung 4.8(a) ein Maximum bei  $(112 \pm 5)$  meV in der Mitte des oberen Teils der NaCl-Insel, und bei  $(107 \pm 5)$  meV

in der Mitte des unteren Teils der NaCl-Insel. In Abbildung 4.8(b) liegt das Maximum auf dem oberen Teil der Insel bei  $(135 \pm 5)$  meV und auf dem unteren Teil bei  $(147 \pm 5)$  meV. Die Energieverschiebung zu den Kanten hin könnte auf die endliche Reflektivität der Kanten und die Kopplung an Festkörperzustände zurückzuführen sein. Für den Ag(111)-Oberflächenzustand wurde mit Hilfe eines Fabry-Pérot-Modells gezeigt, dass es bei durch Stufenkanten eingesperrten Elektronen zu einer Energieverschiebung im Bereich der Stufenkanten kommt [27]. Die durch Defekte verursachte Kopplung der Elektronen des Oberflächenzustandes an Festkörperzustände auf Cu(111) führt ebenfalls zu einer Energieverschiebung [2]. Es ist davon auszugehen, dass dies auch für den Grenzflächenzustand zwischen NaCl und Ag(111) gilt.

Die Zustände bei höheren Energien sind durch Confinement der Elektronen erklärbar. Bei ihnen handelt es sich um angeregte Zustände des Oberflächenzustandes bzw. des Grenzflächenzustandes. Auf der Silberoberfläche treten sie nur auf, falls es einen zweiten Defekt gibt, der zu Confinement führt [28].

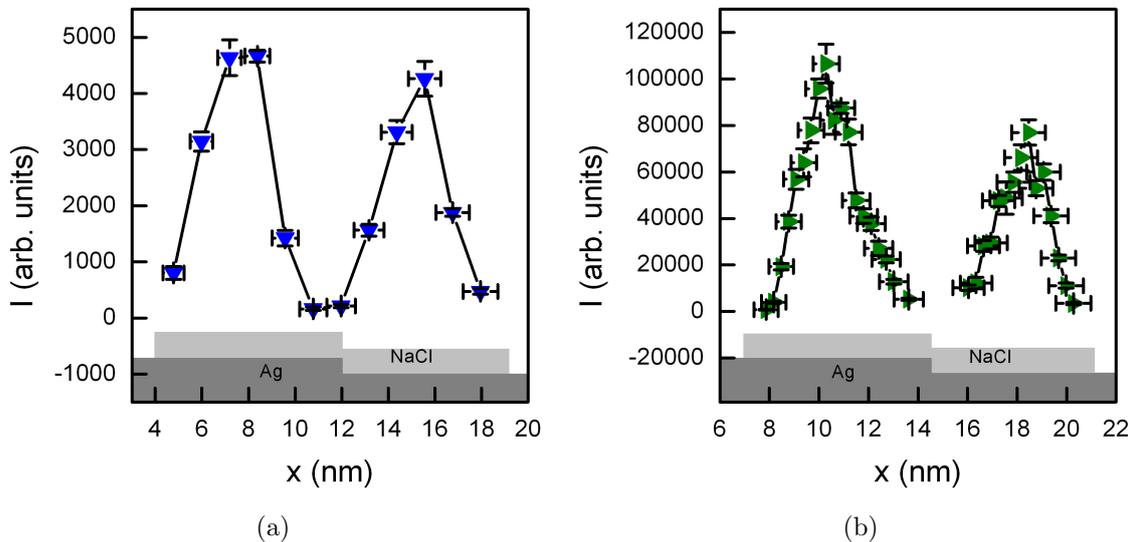


Abbildung 4.9.: Intensität des Grundzustandes des Grenzflächenzustandes: (a) entlang des Pfeils in Abbildung 4.6(a); (b) entlang des Pfeils in Abbildung 4.7(a); die Positionen der NaCl-Insel und der Ag(111)-Oberfläche sind in grau skizziert; die Linien verbinden benachbarte Datenpunkte

Der Grundzustand der in einem Potentialtopf eingesperrten Teilchen weist ein Maximum in der Intensität auf und der erste angeregte Zustand zwei Maxima (siehe Kapitel 4.1). Die Intensitäten des Grundzustandes der Grenzflächenzustände sind in den Abbildungen 4.9(a) und 4.9(b) dargestellt. Da es keinen Zustand bei einer niedrigeren Energie gibt, kann es sich nicht um den ersten angeregten Zustand handeln. Die Intensitäten weisen jeweils zwei Maxima auf: Eins auf der oberen Terrasse und eins auf der unteren. Die beiden Inselhälften verhalten sich also wie zwei separate Potentialtöpfe. Aufgrund dessen liegt es nahe die Eigenschaften der beiden Teile der über eine Stufenkante gewachsenen NaCl-Inseln untereinander und mit den Eigenschaften einer freien NaCl-Insel zu vergleichen. Ein Vergleich der Energien des Grenzflächenzustandes aller untersuchten Inseln erfolgt in Kapitel 4.5.

## 4.2.2. Lebensdauer

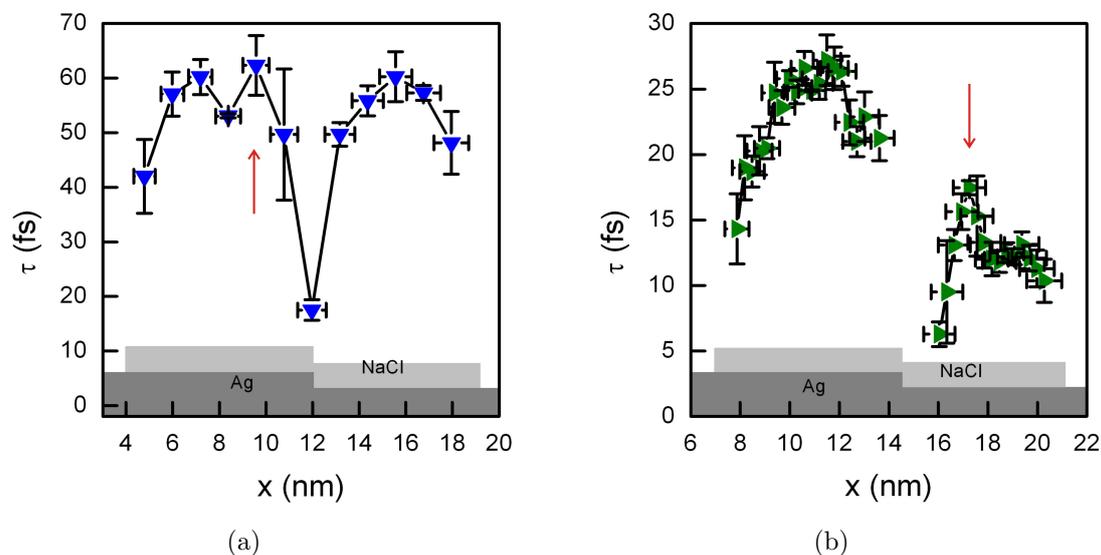


Abbildung 4.10.: Lebensdauer des Grundzustandes des Grenzflächenzustandes: (a) entlang des Pfeils in Abbildung 4.6(a); (b) entlang des Pfeils in Abbildung 4.7(a); die markierten Maxima werden im Text ausführlich behandelt; die Positionen der NaCl-Insel und der Ag(111)-Oberfläche sind in grau skizziert; die Linien verbinden benachbarte Datenpunkte

In den Abbildungen 4.10(a) und 4.10(b) ist die Lebensdauer  $\tau$  des Grenzflächenzustandes in Abhängigkeit von der Position  $x$  auf der NaCl-Insel dargestellt. Es fällt auf, dass die Lebensdauer zu den Kanten hin abnimmt. Es ist bekannt, dass Defekte den Cu(111)-Oberflächenzustand an die Festkörperzustände koppeln und dadurch nicht nur, wie bereits in den vorherigen Kapiteln besprochen, zu einer Energieverschiebung führen, sondern insbesondere auch zu einer Verbreiterung des Zustandes im  $dI/dV$ -Spektrum [2], also einer Verringerung der Lebensdauer (siehe Kapitel 2.4 und Gleichung 2.2). Dies scheint auch für den Grenzflächenzustand zwischen NaCl und Ag(111) zu gelten. Ignorieren wir erst einmal das Maximum in Abbildung 4.10(b) bei  $x = 17,25$  nm (roter Pfeil) und vergleichen die Lebensdauer des Grenzflächenzustandes auf der oberen Terrasse mit der auf der unteren. In Abbildung 4.10(a) beträgt der Maximalwert der Lebensdauer ( $62,33 \pm 5,50$ ) fs auf dem oberen Teil der Insel und ( $60,24 \pm 4,59$ ) fs auf dem unteren Teil. Innerhalb der Messgenauigkeit sind die beiden Werte gleich, während sie sich in Abbildung 4.10(b) stark voneinander unterscheiden. Hier beträgt der Maximalwert der Lebensdauer ( $27,19 \pm 1,94$ ) fs auf dem oberen Teil der Insel und ( $13,13 \pm 0,97$ ) fs auf dem unteren Teil, unter Vernachlässigung des mit dem roten Pfeil markierten Maximums. Dies ist auf den unterschiedlichen Abstand zu den Kanten der NaCl-Inseln, insbesondere denen, die etwa parallel zur Spektrenreihe verlaufen und deshalb nicht in den Abbildungen 4.10(a) und 4.10(b) sondern nur in den Abbildungen 4.6(a) und 4.7(a) zu sehen sind, zurückzuführen. Außerdem ist die maximale Lebensdauer in Abbildung 4.10(b) sehr viel geringer als in Abbildung 4.10(a). Das könnte mit den Abmessungen der Inseln und der Position der aufgenommenen Spek-

tren auf den Inseln zusammenhängen. Es ist zu erwarten, dass die Lebensdauer der Elektronen im Grenzflächenzustand mit zunehmendem Abstand von den Kanten der Insel steigt. Beim Vergleich dieser beiden Inseln muss man jedoch auch deren geometrische Form berücksichtigen. Um einen Zusammenhang zwischen der Lebensdauer des Grenzflächenzustandes und den Dimensionen der NaCl-Insel bzw. deren geometrischer Form herzustellen, bedarf es weiterer Messungen. Es wäre vor allem interessant zu wissen, ob es ab einer bestimmten Inselgröße eine maximale Lebensdauer gibt, sodass diese in einen Bereich um den Mittelpunkt der Insel konstant bleibt.

Kommen wir nun auf das Maximum in der Lebensdauer in Abbildung 4.10(b) bei  $x = 17,25$  nm (roter Pfeil) zurück. Das Auftreten dieses Maximums ist nach den bisherigen Erkenntnissen unerwartet, da an dieser Stelle auf den ersten Blick keine Besonderheiten erkennbar sind. Zu erwarten wäre ein Maximum in der Mitte der Insel. An der Doppelstufe ist zu erkennen, dass das STM-Bild mit einer Doppelspitze aufgenommen wurde. Eine mögliche Erklärung für das Auftreten des Maximums ist ein Effekt der Doppelspitze, der dadurch zu Stande kommt, dass die primäre Spitze bereits auf dem unteren Teil der Stufenkante aufnimmt, während sich die sekundäre noch auf dem oberen Teil befindet. Damit jedoch eine solche Doppelstufe zu Stande kommt, muss sich die sekundäre Spitze bereits über der Insel befinden, während die primäre Spitze im Bereich der nicht realen Stufe aufnimmt, d. h. die sekundäre Spitze befindet sich genau auf der falschen Seite der primären Spitze, um das Maximum erklären zu können (Auf den Einfluss von Doppelspitzen auf die Lebensdauer wird in Kapitel 4.4 genauer eingegangen).

Ein weiteres Argument dafür, dass es sich bei dem Maximum nicht um einen Spitzeneffekt handelt ist, dass Abbildung 4.10(a) ein ähnliches Maximum bei  $x = 9,5$  nm zeigt (roter Pfeil), das sich genauso wie das erste an der Position der Stufenkante vor der Umformung durch die NaCl-Insel befindet (Schnittpunkt der gestrichelten Linie und dem Pfeil in Abbildung 4.6(a) bzw. Abbildung 4.7(a)). Das zugehörige STM-Bild in Abbildung 4.6(a) wurde nicht mit einer Doppelspitze aufgenommen. Somit liegt die Vermutung nahe, dass das Maximum kein Effekt der Doppelspitze ist, sondern auf eine Veränderung entweder der NaCl-Insel oder der darunter liegenden Silberoberfläche durch die Umformung der Stufenkante zurückzuführen ist. Da auf den STM-Aufnahmen in den Abbildungen 4.6(a) und 4.7(a) keine Veränderungen der NaCl-Insel erkennbar sind, handelt es sich vermutlich um eine Veränderung der Silberoberfläche. Es ist denkbar, dass die Umformung der Stufenkante zu einem Defekt im Festkörper führt, an dem die Festkörperelektronen gestreut werden. Dadurch könnten sie, analog zu der Kopplung der Oberflächen- bzw. Grenzflächenzustandselektronen an die Festkörperzustände (siehe Kapitel 2.4), in den Grenzflächenzustand übergehen, was zu einer Erhöhung der Lebensdauer führt. Dies ist jedoch nur eine Vermutung und es bedarf einer besseren Kenntnis des Ablaufes der Umstrukturierung der Stufenkante, um genauere Aussagen treffen zu können.

Es bleibt noch anzumerken, dass sich die beiden vorliegenden Beispiele in einer wesentlichen Eigenschaft unterscheiden: Wie bereits auf Seite 25 angemerkt, wurde in Abbildung 4.6(a) die obere Silberterrasse dort, wo die Spektrenreihe aufgenommen wurde, vergrößert, während sie in Abbildung 4.7(a) verkleinert wurde. Die Erhöhung der Lebensdauer tritt also in beiden Fällen auf.

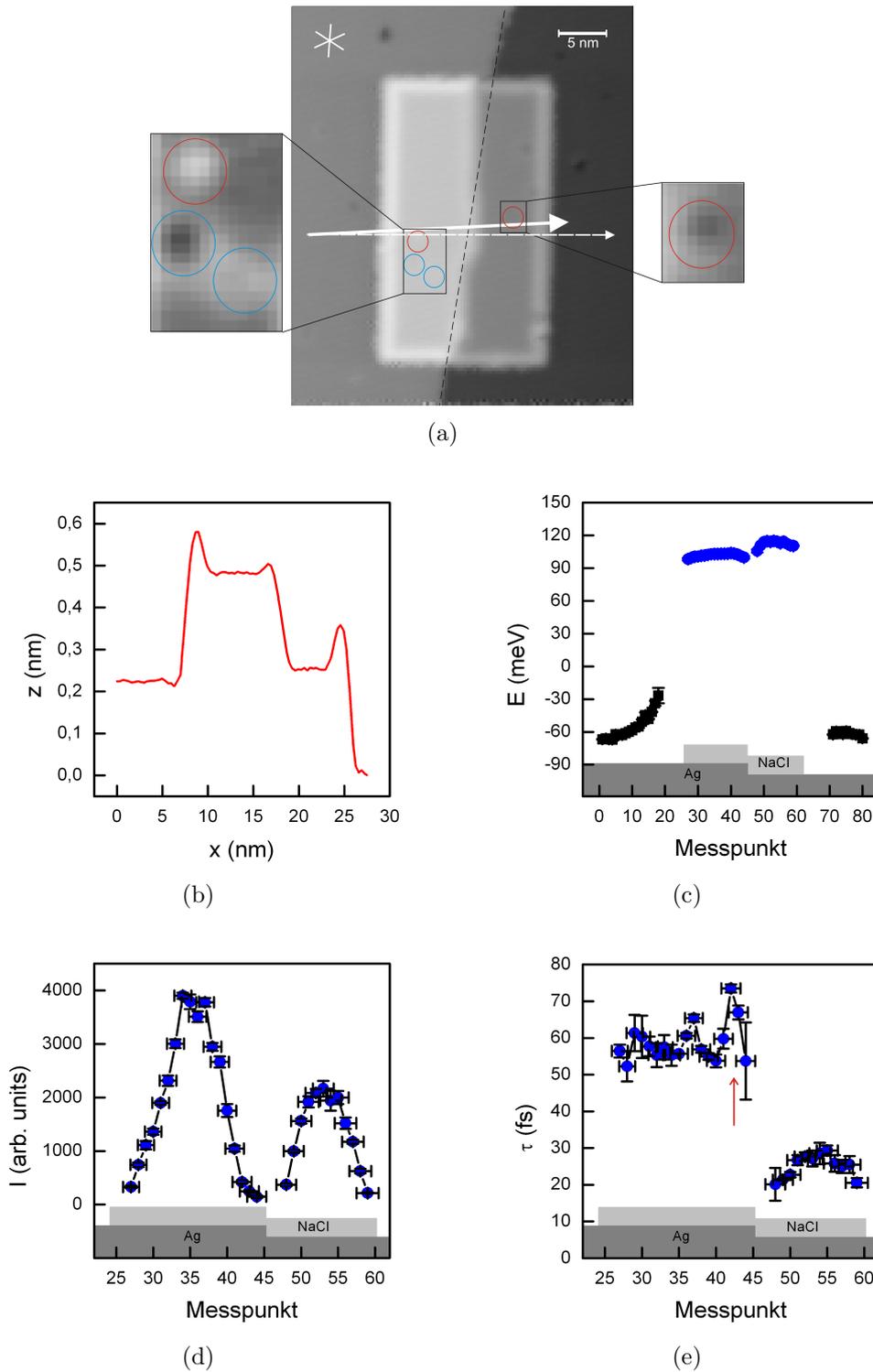


Abbildung 4.11.: Charakterisierung einer über eine Ag(111)-Stufenkante gewachsene NaCl-Insel (3): (a) Topographie (18 pA,  $-0,3$  V, 5 K), die Kreise markieren Defekte, die in den Vergrößerungen bei einem höheren Kontrast gezeigt werden, auf die Defekte und die Pfeile wird im Text eingegangen; (b) Höhenprofil entlang des kürzeren Pfeils in (a); (c) Energie; (d) Intensität; (e) Lebensdauer; gleiche Symbole entsprechen gleichen Zuständen; die Positionen der NaCl-Insel und der Ag(111)-Oberfläche sind in grau skizziert; die Linien verbinden benachbarte Datenpunkte

### 4.2.3. Ergänzungen und spezielle Fälle

Das STM-Bild in Abbildung 4.11(a) zeigt dieselbe NaCl-Insel wie Abbildung 4.6(a). Über dieser Insel wurde eine weitere Spektrenreihe aufgenommen (80 äquidistante Messpunkte in einem Abstand von 0,49 nm, 3 dI/dV-Spektren pro Messpunkt, Aufnahmezeit: 220 s,  $U_{mod} = 8,57$  mV,  $f_{mod} = 532,6$  Hz). Jedoch wurde in diesem Fall im Anschluss an die Spektrenreihe kein STM-Bild aufgenommen, sodass die thermische Drift und somit der Verlauf der Spektrenreihe nicht genau bekannt sind. Der gestrichelte Pfeil in Abbildung 4.11(a) stellt den Verlauf der Spektrenreihe ohne Driftkorrektur dar. Der andere Pfeil basiert auf einer Drift von  $0,35 \frac{\text{nm}}{\text{h}}$ , die aus zwei vor der Spektrenreihe aufgenommenen STM-Bildern bestimmt wurde. Sie stimmt nicht exakt mit der tatsächlichen Drift während der Spektrenreihe überein. Abbildung 4.11(c) zeigt, dass hinter der Insel an etwa halb so vielen Messpunkten der Oberflächenzustand aufgenommen wurde wie vor der Insel. Da das STM-Bild nicht mit einer Doppelspitze aufgenommen wurde, muss die Strecke hinter der Insel also etwa halb so lang sein wie die Strecke vor der Insel. Dies ist bei dem kürzeren der beiden Pfeile in Abbildung 4.11(a) jedoch nicht der Fall. Die Ursache dafür ist, dass vor der Aufnahme der STM-Bilder, aus denen die Drift bestimmt wurde, der Aufnahmepunkt geändert wurde, wodurch die thermische Drift mit einer Kriechdehnung überlagert wurde. Diese Kriechdehnung war während der Aufnahme der Spektrenreihe bereits abgeklungen.

Da die Position, an der die Spektren aufgenommen wurden, nicht genau bekannt ist, sind die Energie  $E$ , die Intensität  $I$  und die Lebensdauer  $\tau$  in den Abbildungen 4.11(c), (d) bzw. (e) in Abhängigkeit von den Messpunkten, und nicht wie zuvor in Abhängigkeit von der Position  $x$ , dargestellt. Die skizzierte Position der NaCl-Inseln und der Silberoberfläche basieren dabei auf dem Verlauf der Graphen und den in den vorherigen Kapiteln gewonnenen Erkenntnissen.

Die Energie des Grundzustands des Oberflächen- und Grenzflächenzustandes ist in Abbildung 4.11(c) dargestellt. Es existieren sowohl auf der NaCl-Insel als auch auf der Silberoberfläche höhere Zustände, die jedoch im Rahmen dieser Bachelorarbeit nicht ausgewertet wurden. Auf der oberen Terrasse liegt die maximale Energie bei  $(104 \pm 5)$  meV und auf der unteren bei  $(115 \pm 5)$  meV. Innerhalb der Messgenauigkeiten stimmen diese Werte mit den Ergebnissen der ersten über derselben Insel aufgenommenen Spektrenreihe in Abbildung 4.8(a) überein.

Vergleichen wir nun die aus dieser Spektrenreihe bestimmte Lebensdauer des Grenzflächenzustandes mit der aus der ersten über dieser Insel aufgenommenen Spektrenreihe (siehe Abbildung 4.6(a)). Da diese Spektrenreihe weiter von der Inselkante entfernt aufgenommen wurde als die erste, ist zu erwarten, dass die Lebensdauer höher ist. Allerdings zeigt Abbildung 4.11(e) für den Teil der NaCl-Insel auf der oberen Terrasse eine Lebensdauer von  $(55,31 \pm 2,88)$  fs in der Mitte, also eine etwa gleich hohe Lebensdauer wie Abbildung 4.10(a). Für den Teil der NaCl-Insel auf der unteren Terrasse zeigt Abbildung 4.11(e) eine maximale Lebensdauer von  $(29,32 \pm 1,39)$  fs, also eine wesentlich geringere Lebensdauer als Abbildung 4.10(a). Dies ist durch die in Abbildung 4.11(a) mit roten Kreisen markierten Defekte zu erklären, die den Grenzflächenzustand an Festkörperzustände koppeln und dadurch die Lebensdauer senken (siehe Kapitel 2.4). Ein weiterer Grund für die geringere Lebensdauer auf der unteren Terrasse ist der geringere Abstand der Stufenkante zur Inselkante im Vergleich zu der Position, an der

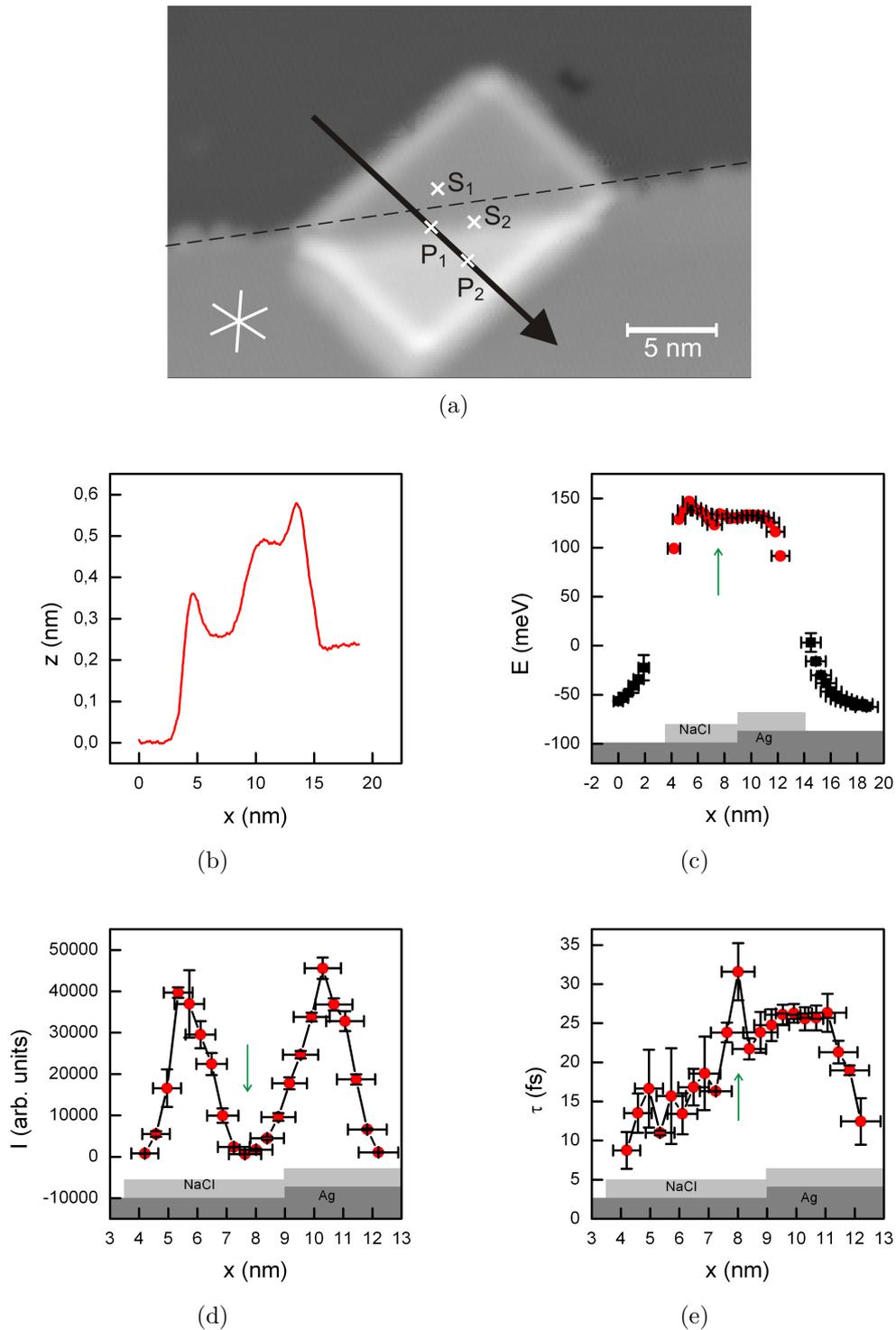


Abbildung 4.12.: Charakterisierung einer über eine Ag(111)-Stufenkante gewachsene NaCl-Insel (4): (a) Topographie (18 pA,  $-0,3$  V, 5 K), auf die markierten Punkte wird auf Seite 39 eingegangen; entlang des Pfeils: (b) Höhenprofil, (c) Energie, (d) Intensität, (e) Lebensdauer des Grundzustands; gleiche Symbole entsprechen gleichen Zuständen; die Positionen der NaCl-Insel und der Ag(111)-Oberfläche sind in grau skizziert; die Linien verbinden benachbarte Datenpunkte; auf die mit grünen Pfeilen markierten Positionen wird im Text eingegangen

die erste Spektrenreihe aufgenommen wurde. Bemerkenswert ist, dass die Lebensdauer wie bei der ersten Spektrenreihe ein Maximum an der Position der Stufenkante vor der Umformung durch die NaCl-Insel aufweist (Messpunkt 42, Pfeil in Abbildung 4.11(e)). Die Lebensdauer beträgt hier  $(73,48 \pm 1,11)$  fs.

Zusammenfassend lässt sich also feststellen, dass die Ergebnisse dieser Spektrenreihe im Einklang mit den vorherigen stehen. Insbesondere bekräftigt das Maximum in der Lebensdauer die Theorie, dass die Umformung der Stufenkante durch die NaCl-Insel zu einem Maximum in der Lebensdauer führt.

Das STM-Bild in Abbildung 4.12(a) zeigt dieselbe Insel wie Abbildung 4.7(a). Es wurde eine weitere Spektrenreihe, bestehend aus 50 äquidistanten Messpunkten mit einem Abstand von 0,38 nm, an denen je zwei dI/dV-Spektren mit einer Aufnahmedauer von 220 s bei einer Modulationsspannung von 13,71 mV und einer Modulationsfrequenz von 532,6 Hz aufgenommen wurden, entlang des eingezeichneten Pfeils, also etwa senkrecht zur ersten, aufgenommen.

In Abbildung 4.12(c) ist die Energie des Grundzustands des Oberflächen- und Grenzflächenzustandes dargestellt. Im Rahmen dieser Bachelorarbeit wurde ausschließlich der Zustand mit der niedrigsten Energie ausgewertet, obwohl auch Zustände bei höheren Energien vorhanden sind. Die maximale Energie des Grundzustands des Grenzflächenzustandes liegt bei  $(147 \pm 5)$  meV auf der oberen Terrasse, und bei  $(133 \pm 5)$  meV auf der unteren Terrasse. Innerhalb der Messungenauigkeiten stimmen diese Werte mit den Ergebnissen der ersten über derselben Insel aufgenommenen Spektrenreihe in Abbildung 4.8(b) überein.

An den Kanten der NaCl-Insel in Abbildung 4.12(a) existieren wie in allen vorherigen Fällen Energieverschiebungen. Jedoch ist in diesem Fall keine Energieverschiebung im Bereich der Stufenkante zu erkennen. Stattdessen gibt es eine Energieverschiebung in dem Bereich, in dem die Stufenkante vor der Umformung durch die NaCl-Insel vermutet wird. Abbildung 4.12(d) zeigt, dass auch das Minimum der Intensität nicht wie erwartet im Bereich der Stufenkante nach der Umformung, sondern im Bereich der Stufenkante vor der Umformung liegt. Die einfachste Erklärung ist, dass die Driftkorrektur und somit auch die skizzierte Position der Stufenkante falsch bzw. zu ungenau ist. Gegen diese Theorie spricht der in Abbildung 4.12(e) dargestellte Verlauf der Lebensdauer. An der Position der Energieverschiebung und des Intensitätsminimums findet sich nämlich ein Maximum in der Lebensdauer (jeweils durch einen grünen Pfeil markiert) und nicht wie erwartet ein Minimum. Geht man davon aus, dass die Theorie, die die erhöhte Lebensdauer mit der Umformung der Stufenkante durch die NaCl-Insel in Verbindung bringt, stimmt, ist diese Position tatsächlich die Position der Stufenkante vor der Umformung.

Die fehlende Abnahme der Lebensdauer im Bereich der Stufenkante ist wahrscheinlich ein Effekt der Doppelspitze (Das STM-Bild in Abbildung 4.12(a) wurde mit derselben Spitze aufgenommen, wie das in Abbildung 4.7(a)). Für eine Diskussion dieses Effekts sind weitere Erkenntnisse notwendig, weshalb diese erst in Kapitel 4.4 erfolgt.

Es bleibt unklar, ob die Energieverschiebung und das Intensitätsminimum im Bereich der Stufenkante vor der Umformung durch die NaCl-Insel und vor allem auch die fehlende Energieverschiebung und das fehlende Intensitätsminimum im Bereich der Stufenkante nach der Umformung echt sind oder auf einen Spitzeneffekt zurückzuführen

sind. Da dieser Effekt nur einmal beobachtet wurde, wird er vorerst ignoriert. Er sollte jedoch bei zukünftigen Messungen beachtet werden, da die Position der Minima in der Energie und der Intensität nicht willkürlich erscheint.

### 4.3. Freie NaCl-Inseln

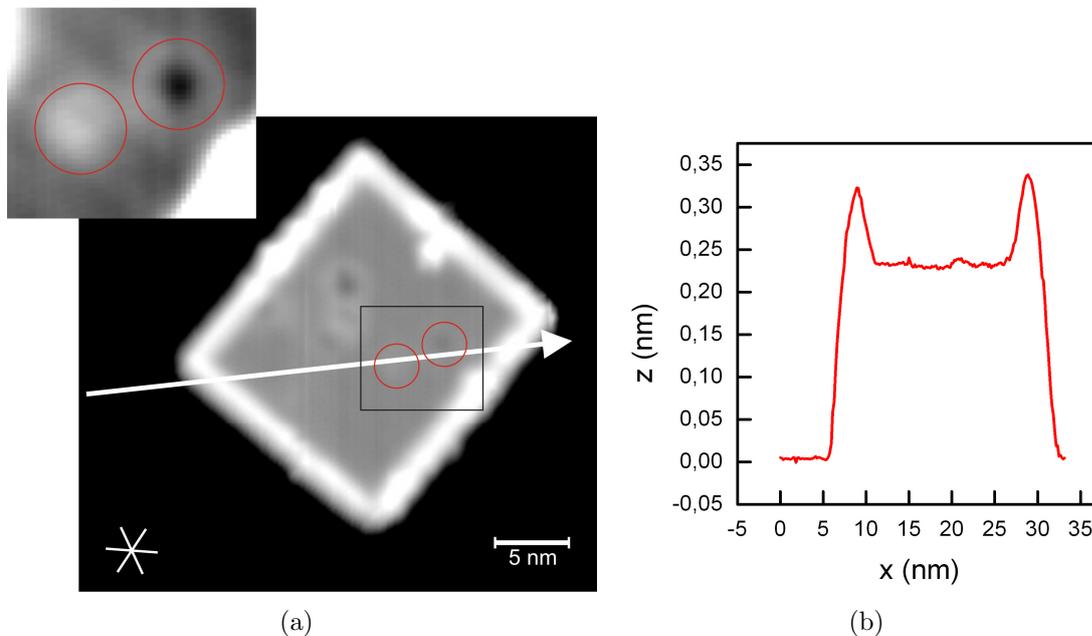


Abbildung 4.13.: Geometrische Charakterisierung einer auf einer Ag(111)-Terrasse gewachsenen NaCl-Isel (2): (a) Topographie (200 pA,  $-0,2$  V, 5 K), entlang des eingezeichneten Pfeils wurde eine Spektrenreihe aufgenommen; (b) Höhenprofil, entlang des Pfeils aufgenommen

Das STM-Bild in Abbildung 4.13(a) zeigt eine NaCl-Isel auf einer Ag(111)-Terrasse. Sie hat die Dimensionen  $(20,3 \pm 0,3)$  nm  $\cdot$   $(19,1 \pm 0,3)$  nm. Entlang des eingezeichneten Pfeils wurde eine Spektrenreihe aufgenommen (30 äquidistante Messpunkte in einem Abstand von 1,14 nm, 1 dI/dV-Spektrum pro Messpunkt, Aufnahmedauer: 220 s,  $U_{mod} = 1,43$  mV,  $f_{mod} = 707,8$  Hz). Auf der Isel sind mehrere Defekte zu erkennen, von denen ein Einfluss auf die Lebensdauer des Grenzflächenzustandes zu erwarten ist. Die Spektrenreihe verläuft über zwei dieser Defekte, welche durch rote Kreise markiert sind. In der Vergrößerung, die den durch ein Rechteck markierten Bereich bei einem höheren Kontrast zeigt, sind sie besser zu erkennen.

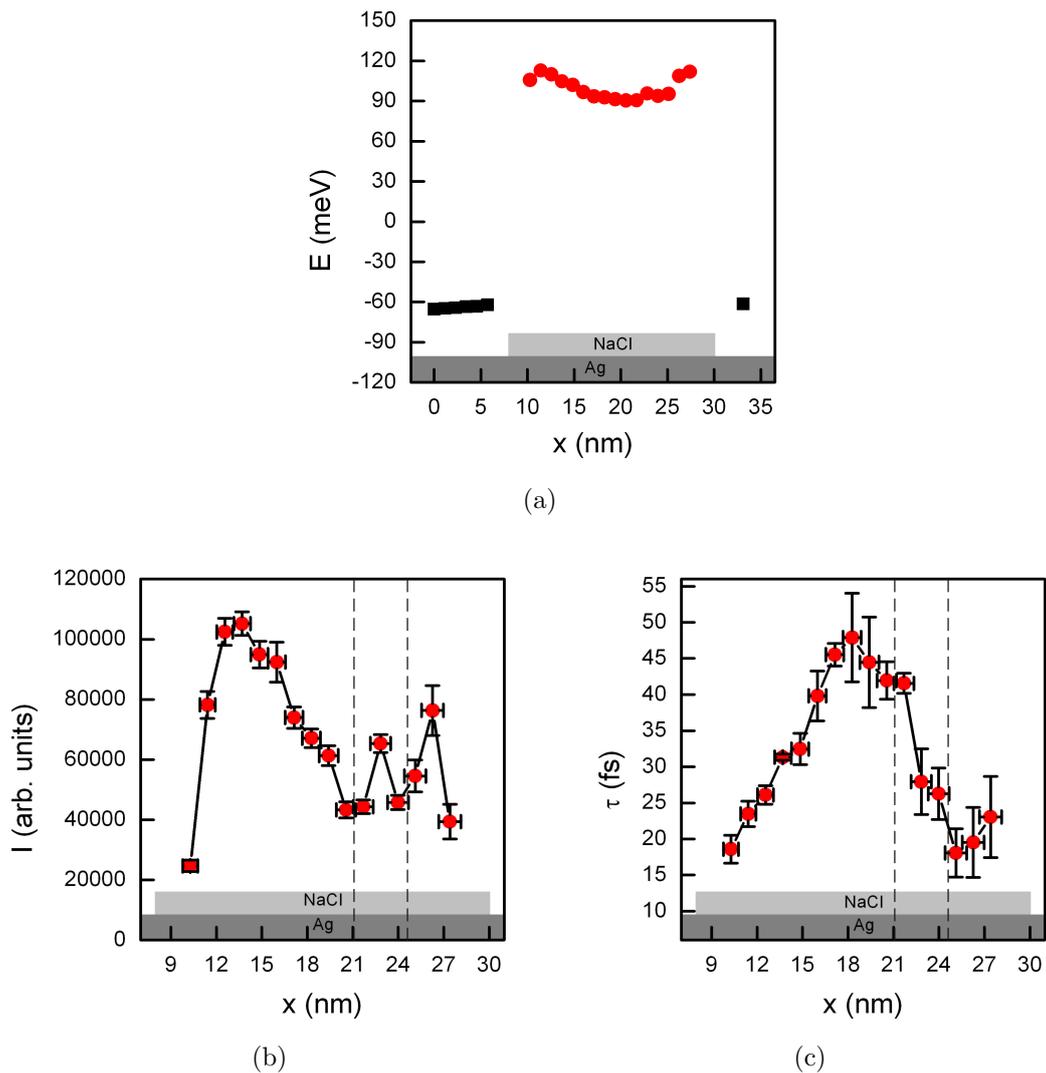


Abbildung 4.14.: Charakterisierung des Grenzflächenzustands entlang des Pfeils in Abbildung 4.13(a): (a) Energie, die Messungenauigkeiten sind zu klein, um dargestellt werden zu können ( $\pm 5$  meV, maximal  $\pm 0,85$  nm); (b) Intensität; (c) Lebensdauer; auf die Markierungen wird im Text eingegangen; die Positionen der NaCl-Insel und der Ag(111)-Oberfläche sind in grau skizziert

Abbildung 4.14(a) zeigt die Energie des Grundzustandes des Oberflächenzustandes bzw. Grenzflächenzustandes entlang des Pfeils in Abbildung 4.13(a). Es existieren auch Zustände bei höheren Energien, die jedoch im Rahmen dieser Bachelorarbeit nicht ausgewertet wurden. Der Grundzustand des Grenzflächenzustand liegt zwischen  $(90 \pm 5)$  und  $(113 \pm 5)$  meV. Im Gegensatz zu allen vorherigen Spektrenreihen ist hier die Energie in der Mitte der Insel minimal und nimmt zu den Kanten hin zu. Das könnte entweder ein Effekt der Defekte auf der NaCl-Insel oder der Ecken der NaCl-Insel sein, da dies die einzige Spektrenreihe in dieser Arbeit ist, die diagonal über einer NaCl-Insel aufgenommen wurde. Es sollte daher in zukünftigen Messungen überprüft werden, ob die Energie des Grenzflächenzustandes in den Ecken einer defektfreien NaCl-Insel zu

höheren Energien verschoben ist.

Basierend auf den in Kapitel 4.1 gewonnenen Erkenntnissen ist zu erwarten, dass die Intensität des Grenzflächenzustandes genau ein Maximum in der Mitte der Insel aufweist. Abbildung 4.14(b) zeigt jedoch drei Maxima. Dieses Verhalten ist durch Defekte zu erklären, welche sich an den Positionen der Intensitätsminima befinden (markiert durch gestrichelte Linien) und die Elektronen des Grenzflächenzustandes reflektieren bzw. streuen. Es handelt sich dabei um die Defekte, die in Abbildung 4.13(a) durch rote Kreise markiert sind. Bei diesen Defekten kann es sich um fehlende Cl- oder Na-Atome in der NaCl-Schicht oder um Defekte auf der Silberoberfläche bzw. im Silberkristall handeln. Der genaue Defekttyp ist jedoch unbekannt. Auffallend ist, dass das erste Maximum zur Kante der Insel hin verschoben ist. Dies deutet darauf hin, dass die Kante eine höhere Reflektivität als der Defekt besitzt.

Es ist davon auszugehen, dass diese Defekte zu einer Verringerung der Lebensdauer führen (siehe Kapitel 2.4). In Abbildung 4.14(c) sind bei  $x = 21,1$  nm und  $x = 24,6$  nm (gestrichelte Linien) solche Verringerung zu erkennen, wenn man davon ausgeht, dass die Lebensdauer ohne den Einfluss der Defekte symmetrisch wäre. Die maximale Lebensdauer des Grundzustands des Grenzflächenzustands beträgt  $(47,89 \pm 6,15)$  fs. Auffallend ist, dass sich dieses Maximum in der Mitte der NaCl-Insel befindet und nicht verschoben ist, wie es bei der Intensität der Fall ist. Die Lebensdauer des Grundzustands des Grenzflächenzustands nimmt also auch dann ihr Maximum in der Mitte der NaCl-Insel an, falls die Insel Defekte aufweist und diese Defekte weit genug von der Inselmitte entfernt sind. Wie weit die Defekte allerdings genau entfernt sein müssen, bleibt noch zu klären. Das vorliegende Beispiel zeigt, dass dabei auch der Defekttyp zu berücksichtigen ist: Der Defekt bei  $x = 21,1$  nm, hat einen viel geringeren Einfluss auf die Lebensdauer als der Defekt bei  $x = 24,6$  nm, obwohl er eine geringere Entfernung zur Spektrenreihe hat. Der weiße Defekt in Abbildung 4.13(a) hat eine Entfernung von  $(0,6 \pm 0,1)$  nm zur Spektrenreihe und bei  $-0,2$  V eine scheinbare Höhe von  $(+12 \pm 3)$  pm relativ zur NaCl-Oberfläche, während der schwarze eine Entfernung von  $(0,4 \pm 0,1)$  nm zur Spektrenreihe und bei  $-0,2$  V eine scheinbare Höhe von  $(-10 \pm 3)$  pm relativ zur NaCl-Oberfläche hat.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass freie NaCl-Inseln mit den Teilen auf der oberen bzw. unteren Terrasse der über eine Stufenkante gewachsenen Inseln vergleichbar sind. Es konnte kein Unterschied in der Auswirkung einer Kante der NaCl-Insel und der mit NaCl überwachsenen Ag(111)-Stufenkante auf die Energie, Intensität und Lebensdauer des Grenzflächenzustandes festgestellt werden. Das bedeutet jedoch nicht, dass es keinen gibt. Dies muss in zukünftigen Messungen verifiziert werden.

### 4.4. Einfluss einer Doppelspitze

Bei der Auswertung der Messdaten hat sich herausgestellt, dass eine Doppelspitze einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die aus den dI/dV-Spektren bestimmten Lebensdauern hat. Deshalb wird die Doppelspitze und ihr Einfluss auf Topographien sowie dI/dV-Spektren hier kurz vorgestellt.

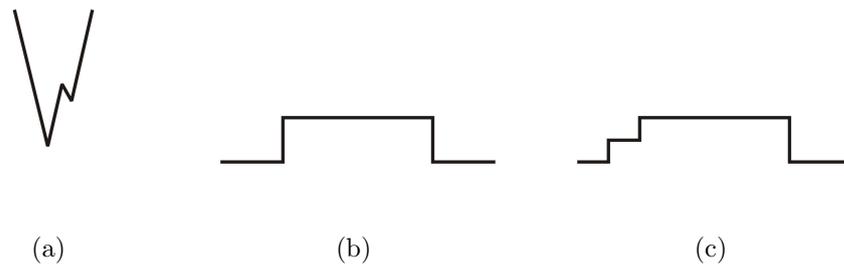


Abbildung 4.15.: Einfluss einer Doppelspitze auf Topographien; (a) Doppelspitze; (b) reale Oberfläche; (c) STM-Bild, die Doppelspitze führt zu einer Doppelstufe (In Anlehnung an [29])

Die Struktur einer Doppelspitze ist in Abbildung 4.15(a) dargestellt. Sie besteht aus einer primären und einer sekundären Spitze, wobei die primäre Spitze einen geringeren Abstand zur Probe hat als die sekundäre Spitze. In Abbildung 4.15(c) ist das mit einer solchen Spitze aufgenommene Bild der in Abbildung 4.15(b) gezeigten Oberfläche dargestellt. Es ist eine Überlagerung des Bildes der primären und der sekundären Spitze, wobei das Bild der primären Spitze dominiert, da diese einen geringeren Abstand zur Probe hat. Befindet sich die Stufenkante auf der Seite der sekundären Spitze, wird sie im Bild als Doppelstufe dargestellt, wobei die erste nicht real ist [29]. In diesem Fall nimmt die sekundäre Spitze auf der oberen Terrasse auf, während sich die primäre auf der unteren Terrasse befindet, wodurch der Einfluss der sekundären Spitze zunimmt. Im umgekehrten Fall sinkt der Einfluss der sekundären Spitze und die Stufenkante wird nicht als Doppelstufe dargestellt.

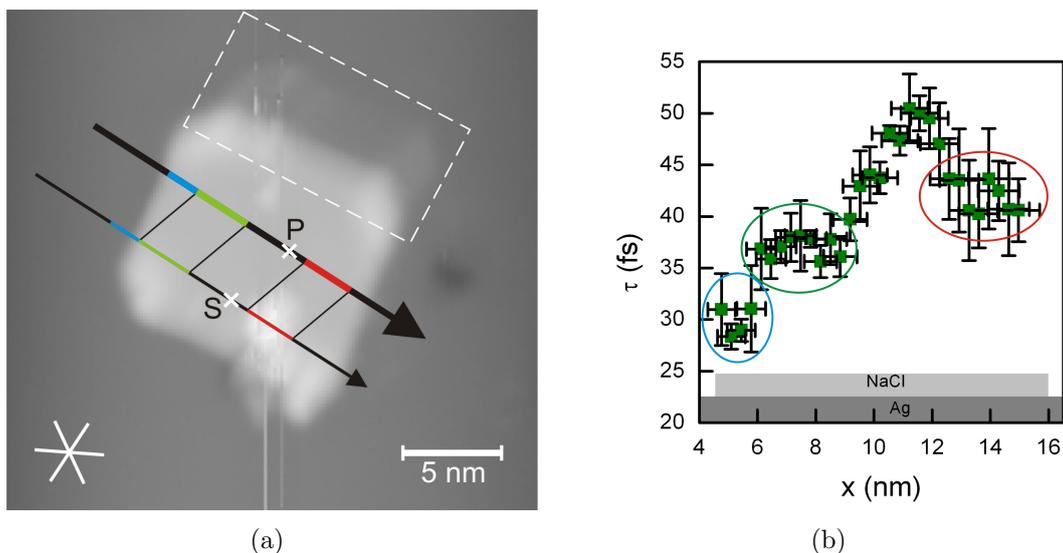


Abbildung 4.16.: Einfluss einer Doppelspitze auf die Lebensdauer des Grenzflächenzustandes: (a) Topographie (190 pA,  $-0,2$  V, 5 K), das Quadrat markiert die Doppelstufe; (b) Lebensdauer; auf die Markierungen wird im Text eingegangen

In Abbildung 4.16(a) ist dieselbe Insel wie in Abbildung 4.1(a) dargestellt. Im oberen Teil des Bildes ist eine Doppelstufe zu erkennen (markiert durch das Quadrat), die darauf schließen lässt, dass das STM-Bild mit einer Doppelspitze aufgenommen wurde. Enlang des größeren der beiden Pfeile wurde eine Spektrenreihe aufgenommen. Der zweite Pfeil beschreibt den Weg der sekundären Spitze. Die aus dieser Spektrenreihe bestimmte Lebensdauer des Grenzflächenzustandes ist in Abbildung 4.16(b) dargestellt. Hier ist ein Einfluss der Doppelspitze festzustellen. Die mit Ellipsen markierten Regionen entsprechen den mit der gleichen Farbe markierten Regionen im STM-Bild in Abbildung 4.16(a). In der blauen Region nimmt die primäre Spitze bereits auf der NaCl-Insel auf, während sich die sekundäre noch auf der Silberoberfläche befindet. In der grünen Region befindet sich die sekundäre Spitze dann in der Nähe der polaren NaCl-Kante und in der roten Region über einem nicht näher bestimmbar Adsorbat. Die genaue Spitzenstruktur und wie sich die Doppelspitze auf die Lebensdauer auswirkt sind unbekannt. Ein Blick in ein in der blauen Region aufgenommenes  $dI/dV$ -Spektrum liefert jedoch einen Ansatz für eine mögliche Erklärung:

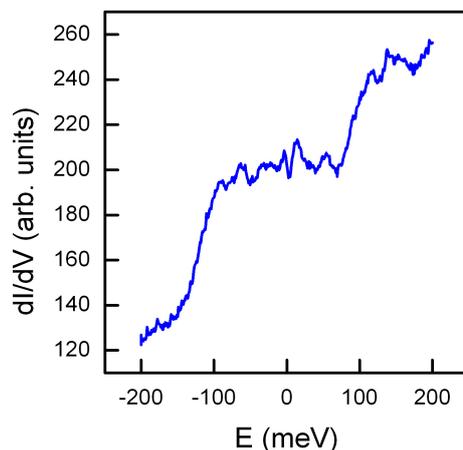


Abbildung 4.17.:  $dI/dV$ -Spektrum, aufgenommen in dem in Abbildung 4.16 blau markierten Bereich

Abbildung 4.17 zeigt ein  $dI/dV$ -Spektrum, welches in dem in Abbildung 4.16 blau markierten Bereich aufgenommen wurde. Zusätzlich zu den erwarteten Zuständen bei positiven Energien existiert ein weiterer Zustand bei etwa  $-120$  meV. Dies ist der mit der sekundären Spitze auf der Ag(111)-Oberfläche aufgenommene Oberflächenzustand, der auf Grund der polaren Kante zu einer niedrigeren Energie verschoben ist [24]. Es liegt also nahe, die mit einer Doppelspitze aufgenommenen Spektren als eine Superposition der mit der primären und sekundären Spitze aufgenommenen Spektren anzusehen. Die Annahme der Superposition der Spektren ermöglicht es, den Bereich zwischen dem grünen und dem roten Bereich besser zu verstehen. Da sich hier beide Spitzen auf der NaCl-Insel befinden, kann die vereinfachende Annahme gemacht werden, dass die Energien der Zustände an beiden Stellen gleich sind. Weil die sekundäre Spitze stets einen geringeren Absand zu den Kanten der NaCl-Insel hat als die primäre Spitze, ist davon auszugehen, dass die Zustände in den mit der sekundären Spitze aufgenommenen Spektren eine geringere Lebensdauer und somit eine größere Breite haben.

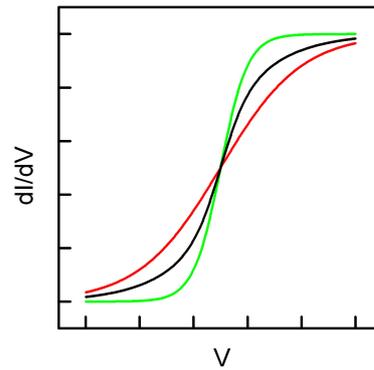


Abbildung 4.18.: Schematische Darstellung der Superposition zweier  $dI/dV$ -Spektren mit Zuständen gleicher Energie, das resultierende Spektrum ist in schwarz dargestellt

Abbildung 4.18 zeigt eine schematische Darstellung der Überlagerung eines mit der sekundären Spitze gemessenen Spektrums (rot) und eines mit der primären Spitze gemessenen Spektrums (grün). Das resultierende Spektrum (schwarz) zeigt einen im Vergleich zum grünen Spektrum breiteren Zustand. Die Lebensdauer des Grenzflächenzustandes wird in Abbildung 4.16(b) also unterschätzt.

Mit den obigen Annahmen lässt sich auch die Position des Maximums in der Lebensdauer erklären. Abbildung 4.16(b) zeigt, dass es sich nicht wie erwartet in der Mitte der Insel befindet. Die Position des Maximums ist in Abbildung 4.16(a) mit  $P$  und die zugehörige Position der sekundären Spitze mit  $S$  markiert. Es fällt auf, dass der Punkt  $S$  in etwa den gleichen Abstand zur rechten und zur linken Kante hat. Das lässt darauf schließen, dass die Position des Maximums im resultierenden Spektrum durch die sekundäre Spitze bestimmt wird. Eine Doppelspitze kann also einen enormen Einfluss auf die gemessene Lebensdauer des Grenzflächenzustandes haben. Allerdings gilt das nicht notwendigerweise in jedem Fall. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Spitze, die im Bereich der größeren Änderung der Breite eines Zustandes misst den größeren Einfluss auf die Position der maximalen Lebensdauer dieses Zustandes im resultierenden Spektrum hat. In diesem Fall ist das die sekundäre Spitze.

Mithilfe der gemachten Erkenntnisse ist es nun möglich den Verlauf der Lebensdauer in Abbildung 4.12(e) aus Kapitel 4.2.3 eingehender zu diskutieren. Während die primäre Spitze an dem in Abbildung 4.12(a) mit  $P_1$  markierten Punkt misst, misst die sekundäre Spitze an Punkt  $S_1$ . Es ist zu erwarten, dass der Grenzflächenzustand am Punkt  $S_1$  eine höhere Lebensdauer, also eine geringere Breite hat als an Punkt  $P_1$ , da der Punkt  $S_1$  weiter von der Stufenkante entfernt ist. Geht man nun vereinfacht davon aus, dass der Grenzflächenzustand an beiden Punkten die gleiche Energie hat und das aufgenommene  $dI/dV$ -Spektrum eine Superposition der tatsächlichen  $dI/dV$ -Spektren an den Punkten  $P_1$  und  $S_1$  ist (siehe dazu Kapitel 4.4), führt das dazu, dass in dem mit der Doppelspitze aufgenommenen  $dI/dV$ -Spektrum die Breite des Grenzflächenzustandes an Punkt  $P_1$  als zu gering dargestellt wird. Das bedeutet die Lebensdauer im Bereich der Stufenkante wird in Abbildung 4.12(e) überschätzt. Zudem wird die maximale Le-

bensdauer auf der oberen Terrasse unterschätzt. Während die primäre Spitze an der zu erwartenden Position des Maximums misst (Punkt  $P_2$ ), befindet sich die sekundäre im Bereich der Stufenkante (Punkt  $S_2$ ). Der mit der primären Spitze aufgenommene Zustand wird also mit einem breiteren überlagert.

Es sei an dieser Stelle nochmals betont, dass die in diesem Kapitel gemachten Annahmen starke Vereinfachungen darstellen und eine exakte Abschätzung des Einflusses einer Doppelspitze nur schwer möglich ist. Allerdings ist klar geworden, dass eine Doppelspitze einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Lebensdauer hat und deshalb darauf geachtet werden sollte, dass dI/dV-Spektren nicht mit einer Doppelspitze aufgenommen werden.

## 4.5. Vergleich der Energien des Grenzflächenzustands

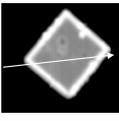
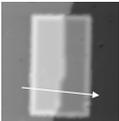
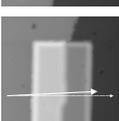
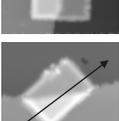
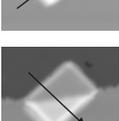
	Seite	Abmessungen in nm · nm	Fläche in nm <sup>2</sup>	Energie in meV			
				1. Zustand	2. Zustand	3. Zustand	
A		19	10,3 · 11,3	116	85 – 96	120 – 168	155 – 193
B		34	20,3 · 19,1	388	90 – 113	–	–
C		23	17,7 · 30,1	277 244	95 – 112 95 – 107	142 – 159 142 – 161	222 – 234 233
D		31	17,7 · 30,1	277 244	98 – 104 106 – 115	– –	– –
E		24	15,1 · 10,6	131 157	95 – 135 87 – 147	193 – 249 178 – 203	– –
F		33	15,1 · 10,6	131 157	87 – 133 92 – 149	– –	– –

Tabelle 4.1.: Vergleich der Energien des Grenzflächenzustands: Bei der angegebenen Seite handelt es sich um die Seite, auf der die Ergebnisse der jeweiligen Spektrenreihe erstmals diskutiert werden. Im Fall der über eine Stufenkante gewachsenen Inseln gilt der obere Wert für die Fläche bzw. Energie für den auf der oberen Terrasse gewachsenen Teil der Insel und der untere für den unteren Teil. (Messungenauigkeiten: Abmessungen:  $\pm 0,3$  nm, Energie:  $\pm 5$  meV)

In diesem Kapitel sollen die für die verschiedenen Inseln bestimmten Energien des Grenzflächenzustands miteinander verglichen werden und eine mögliche Abhängigkeit von der Inselfläche oder den Abmessungen der Insel und ihrer geometrischen Form diskutiert werden.

In Tabelle 4.1 findet sich für jede Spektrenreihe ein STM-Bild der NaCl-Insel, in dem der Verlauf der Spektrenreihe eingezeichnet ist, die Seite, auf der die Ergebnisse der Spektrenreihe erstmals diskutiert werden, die Abmessungen und die Fläche der NaCl-Insel und die Energie des Grenzflächenzustands. Für die über eine Stufenkante gewachsenen NaCl-Inseln sind jeweils zwei Werte für die Fläche und die Energien angegeben. Der obere Wert gilt für den auf der oberen Terrasse gewachsenen Teil der Inseln und der untere für den auf der unteren Terrasse gewachsenen Teil.

Die Eigenenergien eines Potentialtopfs sind desto geringer, je länger der Potentialtopf ist (siehe Kapitel 4.1). Da NaCl-Inseln zu Confinement der Elektronen des Grenzflächenzustands führen, ergibt sich die Frage, ob die Energien des Grenzflächenzustands von den Abmessungen der NaCl-Inseln abhängen. Die Inseln *A* und *B* sind beide näherungsweise quadratisch. Obwohl Insel *B* eine größere Fläche hat, ist die maximale Energie des Grundzustands größer als im Fall von Insel *A*. Es ist jedoch zu beachten, dass Insel *B* im Gegensatz zu allen anderen Inseln ein Energieminimum und kein Energiemaximum in der Mitte aufweist. In der Mitte der Inseln sind die Energien des Grundzustands des Grenzflächenzustands innerhalb der Bestimmungsungenauigkeit ( $\pm 5$  meV) gleich. Auf Grund des Einflusses der auf Insel *B* vorhandenen Defekte auf die Intensität (siehe Abbildung 4.14(b)), liegt die Vermutung nahe, dass durch die Defekte die effektive Länge der Insel für die Betrachtung als Potentialtopf verringert wird. Desweiteren ist der Einfluss der auf Insel *A* vorhandenen Adsorbate und der Doppelspitze, mit der die Insel aufgenommen wurde, nicht bekannt.

In Kapitel 4.2.1 wurde festgestellt, dass der Teil auf der oberen Terrasse und der Teil auf der unteren Terrasse einer über eine Stufenkante gewachsenen NaCl-Insel im Zusammenhang mit dem Confinement von Elektronen separat betrachtet werden müssen. Die beiden Teile von Insel *C/D* haben annähernd die gleiche geometrische Form. Aus Spektrenreihe *C* ergibt sich für beide Inselteile eine innerhalb der Bestimmungsungenauigkeit gleich hohe Energie, während sich aus Spektrenreihe *D* für den Teil mit der kleineren Fläche eine höhere maximale Energie des Grundzustands als für den anderen Teil ergibt. Die unterschiedlichen Ergebnisse der beiden Spektrenreihen könnten darauf zurückzuführen sein, dass die beiden Teile der NaCl-Insel an der Stelle, an der Spektrenreihe *C* aufgenommen wurde, in etwa die gleiche Breite haben, während der untere Teil der NaCl-Insel an der Stelle, an der Spektrenreihe *D* aufgenommen wurde, eine geringere Breite als der obere Teil hat. Das spricht für die Annahme, dass die Energie mit zunehmender Insellänge sinkt. Es ist jedoch zu beachten, dass Insel *C/D* genauso wie Insel *B* Defekte aufweist, die zu einer Verringerung der effektiven Länge führen könnten (siehe Abbildung 4.11(a)).

Die Spektrenreihen *E* und *F* wurden über derselben Insel aufgenommen. Die daraus bestimmten Energien des Grenzflächenzustands stimmen innerhalb der Bestimmungsungenauigkeit überein. Die beiden Teile der Insel *E/F* haben näherungsweise die Form eines Dreiecks. Die Tatsache, dass die Energie auf dem Teil mit der größeren Fläche höher ist als auf dem Teil mit der kleineren Fläche könnte ein Hinweis darauf sein, dass die Annahme, dass die Energien mit zunehmender Fläche sinken, nicht zutrifft. Es ist

allerdings auch möglich, dass die beiden Teile der Insel auf Grund ihrer geringfügig unterschiedlichen geometrischen Form bereits nicht mehr miteinander vergleichbar sind. Der Teil auf der unteren Terrasse hat auf Grund der Umformung der Stufenkante durch die NaCl-Insel (siehe Seite 24) eher die Form eines Dreiecks mit abgeschnittenen Ecken, statt der eines Dreiecks. Falls die Umformung der Stufenkante durch die NaCl-Insel tatsächlich zu einem Defekt im Silbervolumen führt (siehe Kapitel 4.2.2), könnte dieser einen Einfluss auf die effektiven Längen haben. Desweiteren könnten auf der Insel auch Defekte vorhanden sein, die bei der verwendeten Tunnelspannung nicht sichtbar sind.

Da der Einfluss von Defekten auf die effektiven Abmessungen der NaCl-Inseln für die Betrachtung als Potentialtopf und der Einfluss von Adsorbaten sowie einer Doppelspitze auf die Energien des Grenzflächenzustandes unbekannt sind, wird an dieser Stelle auf einen weiteren Vergleich der Energien des Grenzflächenzustands verzichtet. Auf Grundlage der vorhandenen Daten kann also keine Aussage über den Zusammenhang zwischen der Energie des Grenzflächenzustands und der Inselfläche bzw. den Abmessungen der Insel gemacht werden.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden die Lebensdauer, Energie und Intensität der Elektronen im Grenzflächenzustand zwischen Ag(111) und NaCl untersucht. Es wurde beobachtet, dass die Lebensdauer durch Defekte, insbesondere den Kanten der NaCl-Inseln, verringert wird. Dies wurde auf die Kopplung der Elektronen des Grenzflächenzustandes an die Volumenzustände zurückgeführt.

Im Fall einer auf einer Ag(111)-Terrasse gewachsene adsorbatfreien NaCl-Insel konnten keine weiteren Effekte, die einen Einfluss auf die Lebensdauer haben, festgestellt werden. Für defektfreie Inseln ist die Lebensdauer demnach in der Mitte der Insel, also im größtmöglichen Abstand von den Inselkanten, maximal. Die beobachteten Punktdefekte auf bzw. in der NaCl-Schicht haben nur einen lokalen Einfluss auf die Lebensdauer, sodass auch beim Auftreten derartiger Defekte die Lebensdauer in der Mitte der Insel maximal ist, falls der Abstand der Defekte von der Mitte der Insel groß genug ist. Wie groß dieser Abstand genau sein muss bleibt noch zu klären. Es gibt jedoch Hinweise auf eine Abhängigkeit vom Defektyp.

Bei allen untersuchten über eine Ag(111)-Stufenkante gewachsenen NaCl-Inseln verhält sich eine der Hälften, entweder die auf der unteren oder die auf der oberen Terrasse, wie die auf einer Terrasse gewachsenen Inseln. Die andere Hälfte weist ein Maximum in der Lebensdauer auf, das sich nicht wie erwartet in der Mitte der Insel befindet. Es wurde festgestellt, dass alle diese Inseln die Ag(111)-Stufenkante umgeformt haben und sich das Maximum an der Position der Stufenkante vor der Umformung befindet. Die Position der Stufenkante vor der Umformung wurde durch Interpolieren der Stufenkante vor und hinter der NaCl-Insel bestimmt. Das Maximum wurde damit begründet, dass die Umformung der Stufenkante zu einem Defekt im Festkörper führt, der die Elektronen der Volumenzustände an den Grenzflächenzustand koppelt.

Zur Verifizierung der gemachten Annahmen kann eine Serie von  $dI/dV$ -Maps dienen, aus der die Lebensdauer des Grenzflächenzustands bestimmt wird, sodass diese auf der gesamten Insel bekannt ist und nicht nur entlang einer Linie. Falls das Maximum tatsächlich auf die Umformung der Stufenkante zurückzuführen ist, müsste die Lebensdauer entlang der Position der Stufenkante vor der Umformung ein Maximum aufweisen. Um den Ablauf der Umformung der Stufenkante besser zu verstehen, sollte das Wachstum der NaCl-Inseln mit einem geeigneten STM in-situ beobachtet werden. Um zu überprüfen, ob die Umformung der Stufenkante tatsächlich zu einem Defekt im Festkörper führt, muss ein Weg gefunden werden, um die NaCl-Insel zu entfernen ohne die darunterliegende Silberoberfläche zu verändern. Als NaCl-Inseln auf einer Metalloberfläche in der Arbeitsgruppe, in der diese Arbeit entstanden ist, erstmals präpariert wurden, hat sich herausgestellt, dass es möglich ist NaCl-Inseln auf einer Terrasse mit der STM-Spitze zu verschieben. Dies könnte auch mit über eine Stufenkante gewachsenen Inseln möglich sein, obwohl es sich vermutlich als schwieriger herausstellen

wird, vorallem falls die Stufenkante umgeformt wurde. Es könnte von Vorteil sein eine Insel zu finden, die die Stufenkante an nur einer Seite umgeformt hat, und zu versuchen diese in die entgegengesetzte Richtung zu verschieben. Sollte sich herausstellen, dass tatsächlich ein Defekt im Festkörper entsteht, muss in diesem Zusammenhang die Entkopplung eventueller auf den NaCl-Inseln adsorbierten Molekülen von den Metall-elektronen untersucht werden.

Zu den NaCl-Inseln hin wurde eine Verschiebung des Oberflächenzustandes zu höheren Energien beobachtet. Ein erster Erklärungsansatz ist, dass die Elektronen des Grenzflächenzustandes, unter der Annahme, dass sich eine NaCl-Insel näherungsweise wie ein Potentialtopf mit endlich hohen Wänden verhält, eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb der NaCl-Insel besitzen und somit mit den Elektronen des Oberflächenzustandes in Wechselwirkung treten können. Die genaue Ursache bleibt jedoch noch zu klären. Desweiteren konnte der Zusammenhang zwischen der Energie des Grenzflächenzustandes und den Abmessungen der NaCl-Inseln nicht genau geklärt werden. Hierfür bedarf es weiterer Messungen. Es ist sicherlich sinnvoll sich zunächst auf den einfachsten Fall, möglichst quadratische, auf einer Terrasse gewachsene NaCl-Inseln, zu beschränken. Es bleibt auch offen, ob es einen Unterschied in der Auswirkung einer Inselkante und einer Stufenkante auf die Energie, Intensität und Lebensdauer des Grenzflächenzustandes gibt. Mit Hilfe von in der Mitte verschieden großer NaCl-Inseln aufgenommener Einzelspektren kann geklärt werden, ob die Lebensdauer des Grenzflächenzustandes ab einer bestimmten Inselgröße nicht mehr zunimmt, d. h. ob die Inselkanten ab einem bestimmten Abstand keinen Einfluss mehr auf die Lebensdauer haben.

Bei der Aufnahme weiterer Spektrenreihen sollte darauf geachtet werden, dass diese möglichst mittig über der Insel und rechtwinklig zur Kante der Insel verlaufen. Dafür kann es, vor allem bei Spektrenreihen, die sehr lange, d. h. zehn oder mehr Stunden, dauern, von Vorteil sein, die Drift bereits vorher abzuschätzen. Natürlich sollte auch darauf geachtet werden, dass die Kriechdehnung vor Beginn der Aufnahme der Spektrenreihe bereits abgeklungen ist. Außerdem sollte im Anschluss an die Spektrenreihe immer ein Topographiebild aufgenommen werden. Der Vorteil der Rastertunnelmikroskopie gegenüber anderen Methoden zur Bestimmung der Lebensdauer, die Verifizierung der Oberfläche, sollte genutzt werden. Das bedeutet, es sollten möglichst defektfreie NaCl-Inseln untersucht werden. Außerdem sollte darauf geachtet werden, dass die Spektren nicht mit einer Doppelspitze aufgenommen werden.

# A. Verbreiterung eines Zustands im $dI/dV$ -Spektrum

Es gibt mehrere Veröffentlichungen, die die Verbreiterung eines Zustands im  $d^2I/dV^2$ -Spektrum behandeln [30, 31, 32]. Allerdings gibt es, soweit bekannt, keine Veröffentlichung über die Verbreiterung eines Zustands im  $dI/dV$ -Spektrum. Aus diesem Grund soll hier die instrumentelle und die thermische Verbreiterung eines Zustands im  $dI/dV$ -Spektrum hergeleitet werden.

## A.1. Instrumentelle Verbreiterung

Um ein  $dI/dV$ -Signal mit einem Lock-In Verstärker messen zu können, wird die Tunnelspannung  $V_0$  mit einem sinusförmigen Signal mit der Amplitude  $\frac{1}{2}V_{mod}$  und der Frequenz  $\omega$  überlagert, sodass für die resultierende Spannung gilt:

$$V(t) = \frac{V_{mod}}{2} \cos(\omega t) + V_0 \quad (\text{A.1})$$

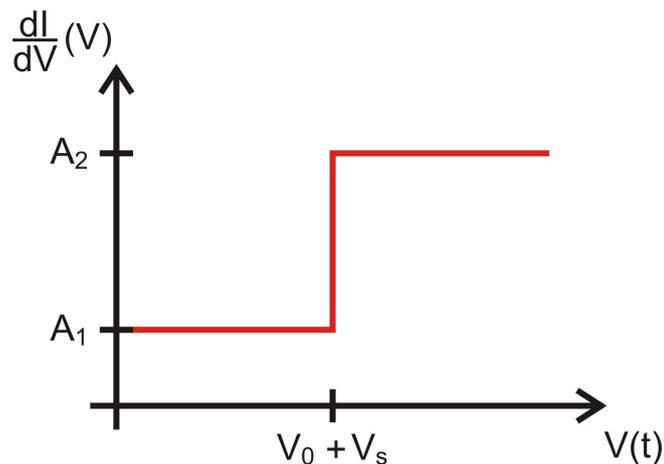


Abbildung A.1.: Stufe im  $dI/dV$ -Spektrum bei  $V_0 + V_s$

Es soll nun die Verbreiterung der in Abbildung A.1 dargestellten Stufenfunktion durch eine Modulationsspannung bestimmt werden. Die Stufe sei bei  $V_0 + V_s$ . Für  $V(t) - V_0 > V_s$  wird  $A_2$  gemessen und für  $V(t) - V_0 < V_s$  wird  $A_1$  gemessen.

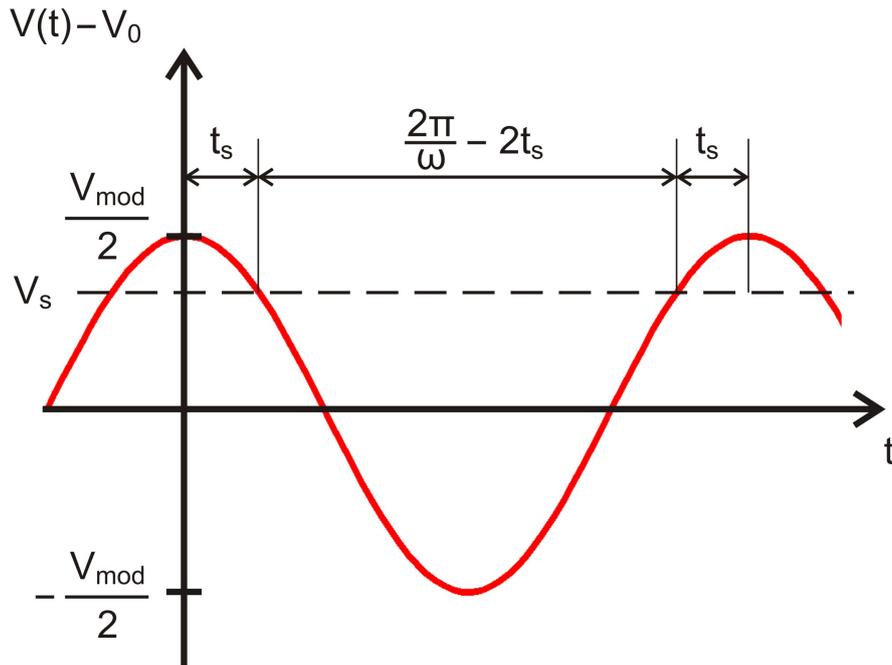


Abbildung A.2.: Sinusförmige Modulation der Tunnelspannung

$2t_s$  sei die Zeit, in der  $V(t) - V_0 > V_s$  während einer Schwingungsperiode gilt (siehe Abbildung A.2). Die Zeit, in der  $V(t) - V_0 < V_s$  während einer Schwingungsperiode gilt, ist somit  $\frac{2\pi}{\omega} - 2t_s$ . Für  $t_s$  gilt

$$0 \leq \frac{2\omega t_s}{2\pi} \leq 1 \quad \text{und} \quad V_s = V(t_s) - V_0 = \frac{V_{\text{mod}}}{2} \cos(\omega t_s).$$

Daraus folgt:

$$t_s = \frac{1}{\omega} \arccos\left(\frac{2V_s}{V_{\text{mod}}}\right) \quad (\text{A.2})$$

Somit ergibt sich für das  $dI/dV$ -Signal bei  $V_0 + V_s$ :

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dV}(V_0 + V_s) &= \frac{2\omega t_s}{2\pi} A_1 + \frac{2\pi - 2\omega t_s}{2\pi} A_2 \\ &= A_1 \frac{1}{\pi} \arccos\left(\frac{2V_s}{V_{\text{mod}}}\right) + A_2 \left(1 - \frac{1}{\pi} \arccos\left(\frac{2V_s}{V_{\text{mod}}}\right)\right) \\ &= A_1 \frac{1}{\pi} \arccos\left(\frac{2V_s}{V_{\text{mod}}}\right) + A_2 \frac{1}{\pi} \arccos\left(-\frac{2V_s}{V_{\text{mod}}}\right) \end{aligned}$$

Zum Zeitpunkt  $t = t_s$  gilt also:

$$\frac{dI}{dV}(V) = A_1 \frac{1}{\pi} \arccos\left(\frac{2(V - V_0)}{V_{mod}}\right) + A_2 \frac{1}{\pi} \arccos\left(-\frac{2(V - V_0)}{V_{mod}}\right)$$

$$\frac{d^2I}{dV^2}(V) = (A_2 - A_1) \frac{2}{\pi V_{mod}} \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{2(V - V_0)}{V_{mod}}\right)^2}}$$

Ist die Tunnelspannung gleich der Spannung der Stufe, d. h.  $V_s = V(t_s) - V_0 = 0$ , gilt:

$$\frac{d^2I}{dV^2}(V_0) = (A_2 - A_1) \frac{2}{\pi V_{mod}}$$

Die Tangente an die durch die Modulationsspannung verbreiterte Stufenfunktion im Punkt  $(V_0, \frac{1}{2}(A_2 - A_1))$  lautet somit:

$$g(V) = (A_2 - A_1) \frac{2}{\pi V_{mod}} (V - V_0) + \frac{A_2 + A_1}{2}$$

Sie schneidet die Gerade  $f_1(V) = A_1$  bei  $-\frac{\pi}{4}V_{mod} + V_0$  und die Gerade  $f_2(V) = A_2$  bei  $+\frac{\pi}{4}V_{mod} + V_0$ . Die Verbreiterung einer Stufenfunktion durch eine Modulationsspannung mit der Amplitude  $\frac{1}{2}V_{mod}$  ist also  $\frac{\pi}{2}V_{mod}$ .

## A.2. Thermische Verbreiterung

Als Grundlage für die Bestimmung der thermischen Verbreiterung eines Zustands im  $dI/dV$ -Spektrum dient die Definition des Tunnelstroms aus [30, Gleichung 11]:

$$I(V) = Ce(V - V_0) \frac{\exp(e(V - V_0)/k_B T)}{\exp(e(V - V_0)/k_B T) - 1}, \quad (\text{A.3})$$

mit der Elementarladung  $e$ , der Boltzmannkonstante  $k_B$ , der Temperatur  $T$  und einem von  $E$  und  $T$  unabhängigen Proportionalitätsfaktor  $C$ . Die Ableitung der Tunnelspannung nach der Spannung lautet:

$$\frac{dI}{dV} = Ce(V - V_0) \frac{\exp(e(V - V_0)/k_B T)}{\exp(e(V - V_0)/k_B T) - 1} \left(1 - \frac{e(V - V_0)/k_B T}{\exp(e(V - V_0)/k_B T) - 1}\right) \quad (\text{A.4})$$

Es gilt nun die Breite dieser Funktion analog zu der in Kapitel 2.5 vorgestellten Methode zu bestimmen.

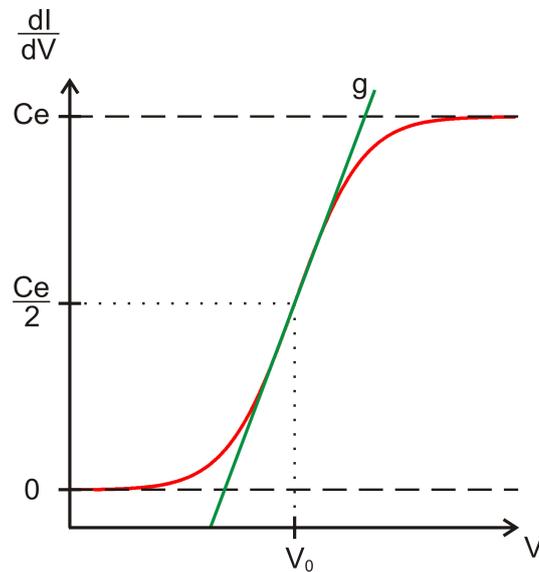


Abbildung A.3.: Thermische Verbreiterung eines Zustands im  $dI/dV$ -Spektrum: Graph der Funktion A.4 (rot) und die Tangente im Punkt  $(V_0, \frac{1}{2}Ce)$  (grün)

Der Graph von Gleichung A.4 ist in Abbildung A.3 in rot dargestellt. Bei  $V = V_0$  hat er die Steigung  $\frac{1}{6} \frac{Ce^2}{k_B T}$  [30, Fig. 3]. Die Tangente  $g$  in diesem Punkt ist in grün eingezeichnet. Für sie gilt:

$$g(V) = \frac{1}{6} \frac{Ce^2}{k_B T} (V - V_0) + \frac{Ce}{2}$$

Die Gerade  $g$  schneidet die Gerade  $f_1(V) = 0$  bei  $e(V - V_0) = -3k_B T$  und die Gerade  $f_2(V) = Ce$  bei  $e(V - V_0) = +3k_B T$ . Somit ergibt sich eine Verbreiterung des  $dI/dV$ -Spektrums auf Grund der Temperatur von  $6k_B T$ .

### A.3. Intrinsische Breite

Mit der bestimmten instrumentellen und thermischen Verbreiterung ergibt sich die intrinsische Breite eines Zustands im  $dI/dV$ -Spektrum  $\Delta_{intr.}$ , also die durch die Lebensdauer eines Zustandes hervorgerufene Verbreiterung, aus der Breite  $\Delta$  (siehe Kapitel 2.5) gemäß:

$$\Delta_{intr.} = \sqrt{\Delta^2 - \left(\frac{\pi}{2} \cdot eV_{mod}\right)^2 - (6 \cdot k_B T)^2} \quad (A.5)$$

# Literaturverzeichnis

- [1] HENZL, J.: *Isomerisierungsreaktionen von Azobenzolen auf Metallen und dünnen Isolatorschichten*, Leibniz Universität Hannover, Dissertation, 2010
- [2] CRAMPIN, S. ; BOON, M. H. ; INGLESFIELD, J. E.: Influence of Bulk States on Laterally Confined Surface State Electrons. In: *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994), S. 1015
- [3] KLIEWER, J. ; BERNDT, R. ; CHULKOV, E. V. ; SILKIN, V. M. ; ECHENIQUE, P. M. ; CRAMPIN, S.: Dimensionality Effects in the Lifetime of Surface States. In: *Science* 288 (2000), S. 1399
- [4] MORGENSTERN, K. ; RIEDER, K.: *Controlled Manipulation of Single Atoms and Small Molecules using the Scanning Tunneling Microscope*. – unveröffentlicht
- [5] HEBENSTREIT, W. ; REDINGER, J. ; HOROZOVA, Z. ; SCHMID, M. ; PODLOUCKY, R. ; VARGA, P.: Atomic resolution by STM on ultra-thin films of alkali halides: experiment and local density calculations. In: *Surf. Sci.* 424 (1999), S. L321
- [6] MATTHAEI, F. ; HEIDORN, S. ; BOOM, K. ; BERTRAM, C. ; SAFIEI, A. ; HENZL, J. ; MORGENSTERN, K.: Coulomb attraction during the carpet growth mode of NaCl. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 24 (2012), S. 354006
- [7] PAGE, L. J. ; HYGH, E. H.: Calculation of Energy Bands in Alkali Halides. In: *Phys. Rev. B* 1 (1970), S. 3472
- [8] FÖLSCH, S.: *Elektronenspektroskopische Untersuchungen zur H<sub>2</sub>O-Adsorption auf der NaCl(100)-Oberfläche*, Leibniz Universität Hannover, Dissertation, 1991
- [9] REPP, J.: *Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie an Adsorbaten auf Metall und Isolatoroberflächen*, Freie Universität Berlin, Dissertation, 2002
- [10] SHOCKLEY, W.: On the Surface States Associated with a Periodic Potential. In: *Phys. Rev.* 56 (1939), S. 317
- [11] MOOS, G.: *Zur Dynamik niederenergetischer Elektronen in metallischen Festkörpern*, Freie Universität Berlin, Dissertation, 2002
- [12] JEANDUPEUX, O. ; BÜRGI, L. ; HIRSTEIN, A. ; BRUNE, H.: Thermal damping of quantum interference patterns of surface-state electrons. In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), S. 15926

- [13] GARTLAND, P. O. ; SLAGSVOLD, B. J.: Transitions conserving parallel momentum in photoemission from the (111) face of copper. In: *Phys. Rev. B* 12 (1975), S. 4047
- [14] HEIMANN, P. ; NEDDERMEYER, H. ; ROLOFF, H. F.: Ultraviolet photoemission for intrinsic surface states of the noble metals. In: *J. Phys. C*. 10 (1077), S. L17
- [15] SCHWALB, C.: *Untersuchung der Elektronendynamik an der PTCDA/Ag(111)-Grenzfläche*, Philipps-Universität Marburg, Dissertation, 2008
- [16] HÖVEL, H. ; GRIMM, B. ; REIHL, B.: Modification of the Shockley-type surface state on Ag(111) by an adsorbed xenon layer. In: *Surf. Sci.* 477 (2001), S. 43
- [17] TERSOFF, J. ; HAMANN, D. R.: Theory of the scanning tunneling microscope. In: *Phys. Rev. B* 31 (1985), S. 805
- [18] LI, J. ; SCHNEIDER, W. ; BERNDT, R. ; BRYANT, O. R. ; CRAMPIN, S.: Surface-State Lifetime Measured by Scanning Tunneling Spectroscopy. In: *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998), S. 4464
- [19] CHULKOV, E. V. ; KLIEWER, J. ; BERNDT, R. ; SILKIN, V. M. ; HELLSING, B. ; CRAMPIN, S. ; ECHENIQUE, P. M.: Hole dynamics in a quantum-well state at Na/Cu(111). In: *Phys. Rev. B* 68 (2003), S. 195422
- [20] BOOM, K.: *Azobenzole auf Silber und dünnen NaCl-Schichten*, Leibniz Universität Hannover, Bachelorarbeit, 2009
- [21] BERTRAM, C.: *Kinetik und Clusterbildung von Wasser auf Metallen und einem Isolator*, Leibniz Universität Hannover, Masterarbeit, 2012
- [22] CROMMIE, M. F. ; LUTZ, C. P. ; EIGLER, D. M.: Confinement of Electrons to Quantum Corrals on a Metal Surface. In: *Science* 262 (1993), S. 218
- [23] HEIDORN, S. ; SABELLEK, A. ; MORGENSTERN, K.: *Size-dependence of the dispersion relation for the interface state between NaCl(100) and Ag(111)*. – unveröffentlicht
- [24] SABELLEK, A.: *Rastertunnelmikroskopische und -spektroskopische Untersuchung von D<sub>2</sub>O und NaCl auf Ag(111)*, Leibniz Universität Hannover, Bachelorarbeit, 2009
- [25] COHEN-TANNOUJJI, C. ; DIU, B. ; LALOË, F.: *Quantenmechanik Band 1*. de Gruyter, 2009
- [26] BOLLINGER, M. V. ; LAURITSEN, J. V. ; JACOBSEN, K. W. ; NØRSKOV, J. K. ; HELVEG, S. ; BESENBACHER, F.: One-Dimensional Metallic Edge States in MoS<sub>2</sub>. In: *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001), S. 196803
- [27] BÜRGI, L. ; JEANDUPEUX, O. ; HIRSTEIN, A. ; BRUNE, H. ; KERN, K.: Confine-

- ment of Surface State Electrons in Fabry-Pérot Resonators. In: *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998), S. 5370
- [28] HEIDORN, S. ; MORGENSTERN, K.: Spatial variation of the surface state onset close to three types of surface steps on Ag(111) studied by scanning tunnelling spectroscopy. In: *New J. Phys.* 13 (2011), S. 033034
- [29] GAWRONSKI, H.: *Rastertunnelmikroskopische Untersuchung elektroneninduzierte Prozesse von D<sub>2</sub>O auf fcc (111)-Oberflächen*, Freie Universität Berlin, Diplomarbeit, 2003
- [30] LAMBE, J. ; JAKLEVIC, R. C.: Molecular Vibration Spectra by Inelastic Electron Tunneling. In: *Phys. Rev.* 165 (1968), S. 821
- [31] KLEIN, J. ; LÉGER, A. ; BELIN, M. ; DÉFOURNEAU, D. ; SANGSTER, M. J. L.: Inelastic-Electron-Tunneling Spectroscopy of Metal-Insulator-Metal Junctions. In: *Phys. Rev. B* 7 (1973), S. 2336
- [32] LAUHON, L. J. ; HO, W.: Effects of temperature and other experimental variables on single molecule vibrational spectroscopy with the scanning tunneling microscope. In: *Rev. Sci. Instrum.* 72 (2001), S. 216



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denen danken, die mich beim Schreiben dieser Arbeit unterstützt haben.

Prof. Dr. Karina Morgenstern danke ich dafür, dass ich diese Arbeit in ihrer Arbeitsgruppe schreiben durfte, und dass sie immer ein offenes Ohr für Fragen hatte. Auch der Arbeitsgruppe Morgenstern möchte ich danken, besonders meiner Betreuerin Sarah-Charlotta Heidorn, die sich stets die Zeit genommen hat, auf meine Fragen einzugehen und mir alles Wichtige für das wissenschaftliche Arbeiten zu erklären.

Apl. Prof. Dr. Christoph Tegenkamp danke ich für die Übernahme des Amts des Zweitprüfers.



# Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst habe, keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe und Zitate kenntlich gemacht habe. Die Arbeit lag in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vor.

Hannover, 21.10.2012

Julian Koch