

Untersuchungen eindimensionaler  
Strukturen auf vizinalen  
Si(111):Au-Oberflächen mit  
Rastertunnelmikroskopie und  
-spektroskopie

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN  
von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Markus Sauter

aus Achern

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Juni 2009

Referent: Prof. Dr. H. v. Löhneysen  
Korreferent: Prof. Dr. G. Weiß



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie . . . . .	3
2.2	Quasi-eindimensionale Metalle . . . . .	8
<b>3</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>15</b>
<b>4</b>	<b>Morphologie vizinaler Si(111)- und Si(111):Au-Oberflächen</b>	<b>19</b>
4.1	Vizinale Si(111)-Oberfläche . . . . .	19
4.2	Si:Au-Phasen auf vizinalen Si(111)-Oberflächen . . . . .	23
4.3	Si(111):Au-Oberfläche mit 10° Fehlschnitt . . . . .	26
<b>5</b>	<b>Quasi-eindimensionale Rekonstruktionen vizinaler Si(111):Au-Oberflächen</b>	<b>35</b>
5.1	Rastertunnelmikroskopie bei Raumtemperatur . . . . .	37
5.2	Rastertunnelmikroskopie unterhalb Raumtemperatur . . . . .	44
5.3	Strukturmodelle der Si(557):Au-Rekonstruktion . . . . .	47
5.4	Vergleich von Strukturmodellen mit STM-Messungen . . . . .	49
5.5	Endzustände . . . . .	53
5.6	Kurzreichweitige Ordnung der Si(557):Au-Rekonstruktion . . . . .	54
5.7	Si(335):Au . . . . .	61
<b>6</b>	<b>Lokale Tunnelspektroskopie</b>	<b>65</b>
6.1	Schottky-Kontakt . . . . .	65
6.2	Rastertunnelspektroskopie auf der Si(557):Au-Rekonstruktion . . . . .	70
6.3	Probleme der Interpretation . . . . .	78
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>79</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>83</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>89</b>

## *Inhaltsverzeichnis*

# 1 Einleitung

Oberflächen bieten vielfältige Möglichkeiten zur Realisierung physikalisch interessanter Systeme. Die Dimensionalität ist vielfach wichtig für Festkörpereigenschaften. Oberflächen stellen dabei das am leichtesten zugängliche zweidimensionale System dar.

Bei Bedeckungen im Submonolagenbereich bilden sich vielfach Oberflächenrekonstruktionen aus. Im Gegensatz zu dünnen Schichten können diese als eigenständige physikalische Systeme aufgefaßt werden und weisen vielfach Eigenschaften auf, die von der Volumenprobe verschieden sind. So bildet beispielsweise die Oberflächenrekonstruktion Cu(001):In-c(4×4) eine Ladungsdichtewelle (CDW) aus, welche in den Volumenmaterialien nicht beobachtet wird [1].

Oberflächenrekonstruktionen bieten damit neben Schichtmaterialien die Möglichkeit quasizweidimensionales Verhalten zu untersuchen. Durch die Wahl gestufter Substrate oder aufgrund von Anisotropien in der Wechselwirkung lassen sich auch quasi-eindimensionale Systeme realisieren.

Auf Siliziumoberflächen werden mehr als 300 Oberflächenphasen mit Fremdatomen beschrieben [2]. Silizium hat bereits auf atomar glatten Oberflächen eine Tendenz anisotrope Oberflächenrekonstruktionen mit quasi-eindimensionalem Charakter auszubilden. Diese werden in STM-Messungen für Rekonstruktionen mit Alkali- [3], Erdalkali- [4] und Edelmetallen [5] sowie mit Seltenen Erdmetallen [6] und Indium [7] berichtet. Besonderes Interesse haben dabei Rekonstruktionen von Gold und Indium erlangt, die quasi-eindimensionale metallische Bänder in winkelaufgelösten Photoemissionsmessungen (ARPES) zeigen [8–14].

Zuerst wurden quasi-eindimensionale metallische Bänder in der Photoemission auf der Si(557):Au-Oberfläche gefunden [8]. Zwei quasi-eindimensionale metallische Bänder ähnlicher Dispersion bei Raumtemperatur und das Verschwinden der spektralen Dichte nahe der Fermikante bei tiefen Temperaturen wurden als Anzeichen für Luttinger-Flüssigkeitsverhalten gewertet. Dies konnte in nachfolgenden Messungen jedoch widerlegt werden [9,10]. Zur Interpretation des Verhaltens der quasi-eindimensionalen Bänder der Si(557):Au-Rekonstruktion entwickelten sich zwei konkurrierende Modelle. Ahn et al. interpretieren die Temperaturabhängigkeit der quasi-eindimensionalen Bänder in Photoemissionsmessungen als Peierlsübergang [10] bei  $T_p = 260$  K, dies schien durch STM-Messungen bei  $T = 77$  K unterstützt zu werden. Eine alternative Erklärung ergibt sich aus der berechneten Bandstruktur für die in Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (DFT) ermittelte energetisch günstigste Struktur für die Si(557):Au-Rekonstruktion [15]. Es ergibt sich ein Band mit der in Photoemissionsmessungen gesehenen Dispersion, aus dem durch Spin-Bahn-Kopplung zwei spinaufgespaltene Subbänder entstehen [16]. Eine Temperaturabhängigkeit, die in den zeitlich und räumlich mittelnden Photoemissionsmessungen beobachtet wird, wird auf Fluktationen zwischen energetisch ähnlichen halbleitenden

## 1 Einleitung

und metallischen Strukturen zurückgeführt [17]. Zwei ähnliche quasi-eindimensionale Bänder werden auf allen Si:Au-Rekonstruktionen vizinaler Si(111)-Oberflächen gefunden. Dies legt ein gemeinsames Strukturelement der Si:Au-Rekonstruktionen als Ursache nahe. Daher unterstützen indirekte Hinweise auf spinaufgespaltene Bänder in Photoemissionsmessungen der Si(553):Au Spin-Bahn-Kopplung als Ursache der zwei ähnlichen quasi-eindimensionalen Bänder [18].

Die Überprüfung dieser Modelle legt eine eingehende Untersuchung der Si(557):Au-Oberfläche als Modellsystem für die quasi-eindimensionalen Si:Au-Rekonstruktionen auf Si(111)-Oberflächen nahe.

In der vorliegenden Arbeit erfolgte eine Charakterisierung der Si(557):Au-Rekonstruktion mittels Rastertunnelmikroskopie (STM) und Rastertunnelspektroskopie (STS) bei Raumtemperatur und verschiedenen Temperaturen unterhalb  $T_p$  sowie der Si(335):Au-Rekonstruktion mittels Rastertunnelmikroskopie bei Raumtemperatur und  $T = 77$  K. Ziel der Rastertunnelmikroskopiemessungen auf der Si(557):Au-Rekonstruktion war die Untersuchung des Einflusses der Stufung auf die strukturellen Korrelationen. Die strukturellen Korrelationen sind für die Frage des Peierlsübergangs von erheblicher Bedeutung. Desweiteren wurde in temperaturabhängigen STM-Messungen der mögliche Einfluss von Fluktuationen untersucht, wie sie im aus DFT-Rechnungen ermittelten Strukturmodell vorhergesagt werden.

Vergleichend wurden STM-Messungen bei Raumtemperatur sowie  $T = 77$  K an einer weiteren quasi-eindimensionalen Oberflächenphase, der Si(335):Au-Rekonstruktion, durchgeführt. Hier stand die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der STM-Messung im Vordergrund.

Die Si(557):Au-Struktur wurde bereits bei Raumtemperatur im Rahmen der Dissertation von M. Schöck mittels STM und STS untersucht, weiterhin erfolgten Vierpunktmessungen der Leitfähigkeit [19]. Die STS-Messungen ließen jedoch keine Aussage für oder wider metallischem Verhalten nahe  $E_F$  zu. Eine erste Messung der Si(557):Au-Oberfläche bei  $T = 77$  K mittels STM und STS-Messungen fand bereits im Rahmen der Diplomarbeit statt [20], allerdings erfolgte die Spitzenpräparation unkontrolliert über Spannungspulse, sodass keine reproduzierbaren Resultate erzielt werden konnten. Daher wurde zu Beginn dieser Arbeit eine Elektronenstrahlheizung zur Spitzenpräparation aufgebaut. Ziel der STS-Messungen war die genaue Analyse der Temperaturabhängigkeit der lokalen elektronischen Zustandsdichte auf der Si(557):Au-Rekonstruktion.

Parallel zu den hier vorliegenden Messungen wurden STM-Arbeiten von weiteren Gruppen an vizinalen Si(111):Au-Oberfläche durchgeführt. Yeom et al. untersuchten die Si(557):Au-Oberfläche mittels STM und STS-Messungen bei  $T = 77$  K und Raumtemperatur [21], Krawiec et al. mittels STM bei Raumtemperatur [22]. Krawiec et al. führten STM-Messungen an der Si(335):Au-Oberfläche durch [23].

# 2 Grundlagen

## 2.1 Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie

In der Rastertunnelmikroskopie wird eine metallische Spitze bis auf wenige Ångstrom an eine leitende Probe angenähert. Durch Anlegen der Tunnelspannung  $U$  fließt ein Tunnelstrom  $I$ . Dabei wird während des Rasterns der Oberfläche der relative Abstand von Spitze und Probe bestimmt, wobei der Tunnelstrom auf einen konstanten Wert geregelt (constant-current mode). Dabei wird vielfach eine Auflösung auf atomarer Skala erreicht. Die Basis für das Verständnis des Rastertunnelmikroskops (STM) ist der quantenmechanische Tunneleffekt von Elektronen.

In Abb. 2.1 ist ein Modell für eine eindimensionale Tunnelbarriere skizziert. Während in der klassischen Betrachtung Teilchen keine Potentialbarriere größer als ihre kinetische Energie überwinden können, besteht in der Quantenmechanik hierfür eine endliche Wahrscheinlichkeit. Eine Berechnung in der WKB-Näherung liefert für die Transmissionswahrscheinlichkeit  $D(E_z)$  eines Zustandes der Energie  $E_z$ :

$$D(E_z) = g(E_z) \exp \left( 2 \int_0^d \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (\Phi(z) - E_z)} dz \right) \quad (2.1)$$

Dabei ist  $\Phi(z)$  der Potentialverlauf relativ zur Fermienergie  $E_F$ ,  $m$  ist die Elektronenmasse und  $E_z$  die Komponente der Elektronenenergie senkrecht zur Tunnelbarriere. Der Vorfaktor  $g(E_z)$  für kleine Transmissionswahrscheinlichkeiten ist in guter Näherung 1. Mit  $d$  ist die Breite der Tunnelbarriere bezeichnet.

Für  $D(E_z) \ll 1$  gilt in guter Näherung :

$$D(E_z) = \exp(-2\kappa z) = \exp\left(\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(\bar{\Phi} - E_z)} z\right) \quad (2.2)$$

Dabei ist  $\kappa$  die Abklinglänge und  $\bar{\Phi} = d^{-1} \int_0^d \Phi(z) dz$  die mittlere Barrierenhöhe. Für einen genügend kleinen Abstand  $d$  zwischen Spitze und Probe wird beim Anlegen einer Spannung ein endlicher Strom fließen. Eine einfache formale Beschreibung des Tunnelstroms  $I$  für kleine Transmissionswahrscheinlichkeiten  $D(E)$  ist in erster Ordnung Störungstheorie möglich, welche nur das elastische Tunneln beschreibt.

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{p,s} f(E_p) [1 - f(E_s + eU)] \times |M_{sp}|^2 \delta(E_p - E_s) \quad (2.3)$$

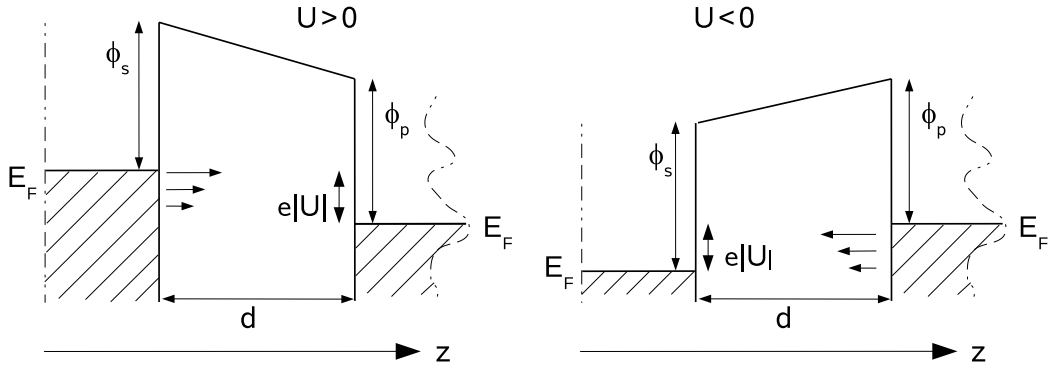


Abbildung 2.1: Modell der eindimensionalen Tunnelbarriere;  $U > 0$  : Elektronen tunneln von besetzten Spitzenzuständen zu unbesetzten der Probe,  $U < 0$  : Elektronen tunneln von besetzten Probezuständen in unbesetzte der Spitze, Pfeile markieren die Wahrscheinlichkeit des Tunnelprozesses;  $d$ - Barrierenbreite,  $E_F$ - Fermienergie,  $U$ - Tunnelspannung,  $\Phi$ - Austrittsarbeit,  $z$ - Höhenachse

Dabei sind  $E_p$  und  $E_s$  die elektronischen Energieniveaus von Probe und Spitze,  $|M_{sp}|$  das Übergangsmatrixelement zwischen den Zuständen der Spitze  $\Psi_s$  und der Probe  $\Psi_p$ ,  $f(E_p)$  die Fermi-Dirac-Verteilung. Für das Tunnelmatrixelement gilt nach Bardeen [24]:

$$M_{sp} = \frac{\hbar^2}{2m} \int (\Psi_s^* \nabla \Psi_p - \Psi_p^* \nabla \Psi_s) dA \quad (2.4)$$

Die Integration verläuft dabei über eine Oberfläche in der Vakuumbarriere, die Spitze und Probe trennt. Eine exakte Lösung erfordert die Kenntnis der Wellenfunktionen  $\Psi_s$  und  $\Psi_p$  von Spitze und Probe, welche im allgemeinen unbekannt sind. Die wesentlichen Aspekte der grundlegenden Physik lassen sich aus der Auswertung von Tersoff und Hamann [25, 26] entnehmen. Als Ansatz wählen Tersoff und Hamann eine kugelsymmetrische Spitze mit s-wellenartigen Wellenfunktionen und erhalten für kleine Spannungen  $U$  bei  $T = 0$  :

$$I \sim U \rho_s(E_F) \sum_p |\Psi(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_p - E_F) = U \rho_s(E_F) \rho_p(E_F, \vec{r}_0) \quad (2.5)$$

$\Psi(\vec{r}_0)$  ist der Wert der Probenwellenfunktion am gedachten Mittelpunkt  $\vec{r}_0$  des Krümmungskreises am Spitzenapex, wobei  $\vec{r}_0$  eine Rechengröße ist und keine physikalische Bedeutung besitzt. Die Summe über die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten  $|\Psi_p(\vec{r}_0)|^2$  lässt sich als Zustandsdichte  $\rho_p(E_F, \vec{r}_0)$  beschreiben. Der Tunnelstrom ist damit für kleine Tunnelspannungen direkt proportional zur Zustandsdichte von Spitze und Probe sowie der angelegten Spannung.

Als Oberflächenwellenfunktionen im Vakuum wählen Tersoff und Hamann den allgemeinen Ansatz für eine periodische Oberfläche :



$$\Psi_p \sim \sum_{\vec{G}} a_G \exp(i[\vec{k}_{\parallel} + \vec{G}]\vec{x}) \exp(-\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}[\bar{\phi} - E_p + \frac{\hbar^2(\vec{k}_{\parallel} + \vec{G})^2}{2m}]} z) \quad (2.6)$$

Die Beschreibung der  $z$ -Abhängigkeit der Wellenfunktion in der Potentialbarriere entspricht Gl. 2.2.  $\vec{G}$  steht für einen reziproken Gittervektor,  $a_G$  für die Amplitude der Fourierkomponente der Wellenfunktion,  $\vec{k}_{\parallel}$  die Komponente des Wellenvektors in der Probenebene. Für typische Abstände von Spitze und Probe von 0.3-1 nm ergibt sich, dass im wesentlichen nur Zustände mit  $\vec{k}_{\parallel} = 0$  zum Tunnelstrom beitragen. Die Amplitude  $a_G$  nimmt normalerweise für betragsmäßig größer werdende reziproke Gittervektoren rasch ab [26], die erste Fourierkomponente mit  $a_G \neq a_0$  führt zu einer ortsabhängigen Variation der Zustandsdichte der Probe mit Periode  $\vec{G}$ . Für die resultierende Höhenvariation der Oberfläche  $\Delta(z)$  (Korrugation) in den STM-Messungen ergibt sich [26]:

$$\Delta(z) \simeq \frac{2}{\kappa} \exp\left(-\frac{\pi^2 z}{a^2 \kappa}\right) \quad (2.7)$$

Dabei ist  $a$  die Gitterlänge der Oberfläche.

Die Ergebnisse von Tersoff und Hamann aus Gl. 2.5 lassen für größere Tunnelspannungen  $U$  erweitern. Dabei verschieben sich die elektronischen Zustände von Spitze und Probe um  $e|U|$  gegeneinander (vgl. Abb. 2.1). Für den Tunnelstrom gilt dann:

$$I \sim \int_{E_F}^{E_F + eU} \rho_s(E - eU) \rho_p(E) D(E, eU) dE \quad (2.8)$$

Für die Transmissionswahrscheinlichkeit wird als Erweiterung von Gl. 2.2 häufig der Zusammenhang

$$D(E, eU) = \exp\left(-2(d + R) \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left(\bar{\phi} + \frac{eU}{2} - E\right)}\right) \quad (2.9)$$

gewählt. Dabei ist  $R$  der Krümmungsradius des Spitzenapex. Dies beschreibt korrekt die Abstandabhängigkeit bei großen Barrierenbreiten  $d$  in Messungen des Tunnelstroms, sofern Zustände mit  $k_{\parallel} = 0$  vorhanden sind. Die Abhängigkeit der Abklinglänge von der Parallelkomponente des Wellenvektors  $\vec{k}_{\parallel}$  wird hier vernachlässigt (vgl. Gl. 2.6).

Im allgemeinen sind die in der Praxis verwendeten Tunnelspitzen nicht von s-wellenartigen Zuständen terminiert. STM-Messungen werden vielfach mit Wolfram oder Pt/Ir-Spitzen durchgeführt. Diese besitzen d-wellenartige Zustände [27]. Nach Chen führen nicht s-wellenartige Spitzenzustände zu einer Abhängigkeit des Tunnelstroms von den Ortsableitungen der Wellenfunktionen und damit zu einer höheren Ortsauflösung im Vergleich zu s-wellenartigen Spitzenzuständen [27, 28].

## Messmethoden der Rastertunnelmikroskopie

Die meistverbreitete bildgebende Messmethode des STM ist die bereits beschriebene Messmethode mit konstantem Tunnelstrom (constant-current mode). Die resultierende Aufnahme wird meist nach Gl. 2.8 und der Annahme einer nahezu konstanten Zustandsdichte der Spitze als Fläche konstanter Ladungsdichte der Probe interpretiert. Bei einer positiven Spannung an der Probe werden, wie in Abb. 2.1 zu sehen, die unbesetzten Zustände der Probe abgebildet, bei negativen Spannungen die besetzten.

STM-Aufnahmen sind eine Faltung der Topographie der Oberfläche und der elektronischen Zustandsdichte der Probe. Als Folge der exponentiellen Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand enthalten STM-Aufnahmen Informationen über die Topographie, wie Stufenkanten oder Cluster. Bei üblichen Parametern in den STM-Messungen führt eine Abstandsänderung um 0.1 nm zu einer Tunnelstromänderung von einer Größenordnung. Außerdem liegt gemäß Gl. 2.5 ein Einfluss der lokalen elektronischen Zustandsdichte vor. STM-Messungen bilden in Messungen mit "atomarer" Auflösung die Periodizität der elektronischen Zustandsdichte an der Oberfläche ab. Die Position der Atome wird nicht direkt aufgelöst. So wird beispielsweise auf Graphit nur jedes zweite "Atom" mit dem STM aufgelöst.

Die STM-Aufnahmen enthalten allerdings nur Information über die integrierte elektronische Zustandsdichte im Energiebereich  $eU$ . Direkte Informationen über die lokale elektronische Zustandsdichte (LDOS) läßt sich aus der Tunnelspektroskopie (STS) erhalten, in der der differentielle Leitwert die Messgröße ist. Ein großer Vorteil der Tunnelspektroskopie im Vergleich mit anderen spektroskopischen Messmethoden ist die Möglichkeit, lokale Informationen über die Zustandsdichte zu erhalten, wobei im wesentlichen Zustände am  $\Gamma$ -Punkt beitragen. Für den differentiellen Leitwert, die Ableitung der Strom-Spannungs-Kennlinie  $I(U)$  aus Gl. 2.8, gilt unter der Annahme einer konstanten Zustandsdichte der Spitze [29]:

$$\frac{dI(U)}{dU} \sim e\rho_s(E_F)\rho_p(E_F + eU)D(E_F + eU, eU) + \int_{E_F}^{E_F + eU} \rho_s(E - eU)\rho_p(E) \frac{dD(E, eU)}{dU} dE \quad (2.10)$$

Der erste Term ist direkt proportional zur Zustandsdichte  $\rho_p(E_F + eU)$  der Probe bei der Energie  $E_F + eU$ , bei konstanter Zustandsdichte der Spitze bewirkt der zweite Term einen schwach variierenden Untergrund, der allerdings exponentiell anwächst. Für den zweiten Term erhalten Hörmandinger et al. bei  $U = 0.2$  V für vergleichbare Zustandsdichten von Spitze und Probe einen Beitrag von etwa 20%, bei etwa  $U = 1$  V sind beide Terme vergleichbar [30]. Damit können Maxima im differentiellen Leitwert Maxima in der Zustandsdichte zugeordnet werden. Bei typischen Parametern in der Rastertunnelmikroskopie verringert sich der Beitrag eines elektronischen Zustandes zum Tunnelstrom pro Volt Barrierenhöhe um eine Größenordnung. Wie in Abb. 2.1 dargestellt, tragen bei positiven Tunnelspannungen an der Probe unbesetzte Probenzustände bei  $E_F + eU$  am stärksten zum Tunnelstrom bei, aufgrund der effektiv kleinsten Tunnelbarriere der zum

Tunnelstrom betragenden Zustände. Es wird also eher die elektronische Struktur der unbesetzten Probenzustände abgebildet. Bei negativen Spannungen an der Probe tragen die besetzten Probenzustände an der Fermikante am stärksten zum Tunnelstrom bei. Tief-liegende besetzte Zustände tragen nur wenig zum Tunnelstrom bei, daher führen auch Zustandsdichtemaxima in größerem Abstand von  $E_F$  zu deutlich weniger ausgeprägten Strukturen im differentiellen Leitwert. Nur unter der Annahme einer strukturlosen Zustandsdichte der Spitze lassen sich in diesem Fall Merkmale in den Tunnelspektren auf Merkmale der elektronischen Zustandsdichte der Probe zurückführen. Es wird daher eher die elektronische Struktur der unbesetzten Spitzenzustände abgebildet.

Für große Tunnelspannungen schlagen Feenstra et al. die logarithmische Ableitung zur Ermittlung der Zustandsdichte vor [31].

$$\frac{d(\ln I)}{d(\ln U)} = \frac{dI/dU}{I/U} = \frac{\rho_p(eU)\rho_s(0) + A(U)}{B(U)} \quad (2.11)$$

Diese Auftragung bewirkt, dass sich die exponentiellen Abhängigkeiten von Tunnelspannung und Abstand teilweise wegheben. Die Funktionen  $A(U)$  und  $B(U)$  variieren nur schwach mit der Tunnelspannung. Nach Lang et al. werden die Maxima in der Zustandsdichte gut reproduziert [32]. Es können auch Tunnelspektren, bei denen die Spitze während der Messung zurückgezogen wurde, als Abbild der Zustandsdichte der Probe interpretiert werden [31]. Für Halbleiter ergeben sich bei dieser Auftragung an den Bandkanten Probleme. Der Nenner  $I/U$  geht schneller gegen Null als der Zähler. Dies führt zu einer Divergenz an den Bandkanten. Mårtensson et al. schlagen eine Verbreiterung des Tunnelstromes, beispielsweise mit einer Gaußfunktion, vor, um die Divergenz zu unterdrücken [33, 34].

## Ermittlung der Tunnelspektren

In der vorliegenden Arbeit wurden für jedes Tunnelspektrum  $dI/dU$  20-50 Tunnelkennlinien  $I(U)$  an äquivalenten Punkten auf der Probenoberfläche bestimmt mit je 250-500 Messpunkten. Zuerst wurde aus  $k$  gemessenen Tunnelkennlinien die gemittelte Tunnelkennlinie  $I_m(U)$  bestimmt.

$$I_m(U) = \frac{\sum_{i=1}^k I_i(U)}{k} \quad (2.12)$$

Der differentielle Leitwert  $dI/dU$  wurde als gewichteter Differenzenquotient aus der gemittelten  $I(U)$ -Kennlinie berechnet.

$$\frac{dI}{dU}(U) = \frac{\sum_{n=1}^{n_{max}} \left( I_m(U + n\Delta U) - I_m(U - n\Delta U) \right)}{\sum_{n=1}^{n_{max}} n\Delta U} \quad (2.13)$$

Dabei ist  $\Delta U$  das Messintervall der Spannung und  $n$  der Summationsindex. Für  $n_{\max}$  gilt  $n_{\max}\Delta U \leq 20$  meV, so dass der Differenzenquotient über ein Intervall von etwa 40 meV berechnet wurde. Die Intervallbreite und die gewählte Wichtung wurden empirisch bestimmt, um den Einfluss der Rauschamplitude zu reduzieren. Dies liefert für schwach variierende Strom-Spannungskennlinien  $I(U)$  im Spannungsbereich vom  $\pm 1$  V eine zuverlässige Beschreibung des differentiellen Leitwerts. Zusätzlich zu den STS-Messungen wurde gleichzeitig eine STM-Aufnahme gemacht, so dass eine lokale Zuordnung der Strom-Spannungskennlinien möglich war.

Die Berechnung der logarithmischen Ableitung erfolgte aus den gemittelten  $dI/dU$ -Kennlinien. In den in dieser Arbeit aufgenommenen Strom-Spannungskennlinien wurde immer die Signatur einer Bandlücke beobachtet. Daher wurde die Strom-Spannungskennlinie gemäß Ref. [34] gefaltet :

$$\frac{\bar{I}}{\bar{U}} = \exp(a|U|) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{I_m(U')}{U'} \exp\left\{\frac{-|U' - U|}{\Delta U}\right\} \exp(a|U'|) dU' \quad (2.14)$$

Die Konstante  $a$  wurde wie in Ref. [34] zu  $2 \text{ V}^{-1}$  gewählt.  $\Delta U$  beschreibt hier die Größe der Bandlücke. Die logarithmische Ableitung wurde dann berechnet über :

$$\frac{d \ln I}{d \ln U} = \frac{dI}{dU} \cdot \frac{\bar{U}}{\bar{I}} \quad (2.15)$$

Bei der Ermittlung der Tunnelspektren ist zu berücksichtigen, dass es sich um eine Zweipunktmessung handelt, bei der Kontaktwiderstände in die Messgröße eingehen können (siehe Kap. 6.1).

## 2.2 Quasi-eindimensionale Metalle

Eindimensionale elektronische Systeme können unterschiedliche Grundzustände ausbilden. Für metallische eindimensionale elektronische Bänder wird ein Zusammenbruch des Fermiflüssigkeitsmodell vorhergesagt [35, 36]. Fermionische Quasiteilchen stellen nicht mehr eine gute Beschreibung der niederenergetischen Anregungen dar. Vielmehr sollten sich ideale eindimensionale Metalle im Luttingerflüssigkeitsmodell beschreiben lassen [35, 36], welches die Elektron-Elektron-Wechselwirkung berücksichtigt. Das Modell sagt den raschen Zerfall der fermionischen Quasipartikel in kollektive Spin- und Ladungsanregungen des Elektronensystems voraus [35, 36], allerdings liegt noch kein eindeutiger experimenteller Nachweis für Luttingerflüssigkeitsverhalten in eindimensionalen Metallen vor.

Andererseits gibt es in metallischen eindimensionalen elektronischen Bändern eine Tendenz zum Öffnen einer Bandlücke an der Fermikante und damit zu einem isolierenden Grundzustand. Die Elektron-Phonon-Wechselwirkung kann zum Peierlsübergang mit der Ausbildung einer Ladungsdichtewelle (CDW) führen. Liegt eine antiferromagnetische

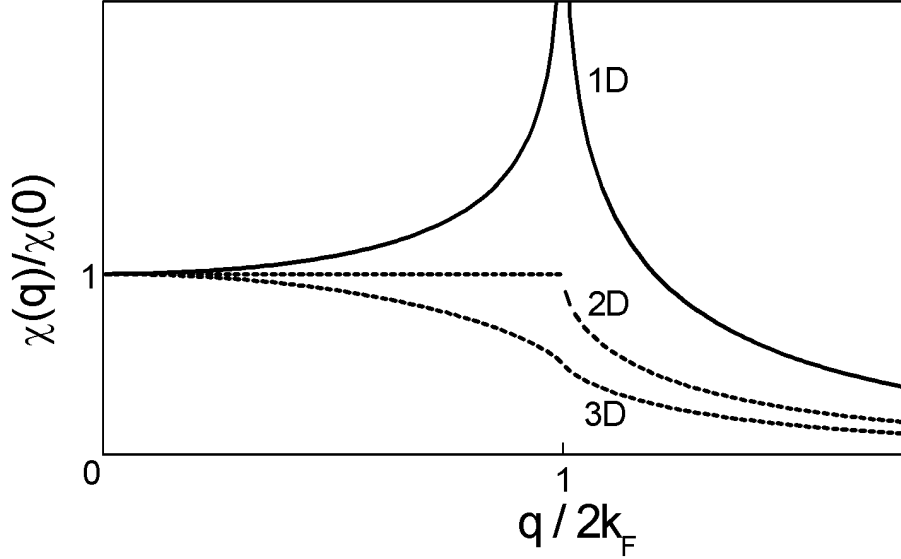


Abbildung 2.2: Normierte statische Suszeptibilität  $\chi(\vec{q})$  in ein-, zwei und drei Dimensionen

Ordnung vor, kann durch die Abstandabhängigkeit der antiferromagnetischen Kopplung ein Spin-Peierlsübergang stattfinden. Weiterhin kann die Coulombabstoßung zu einem Spin-Dichte-Wellen-Grundzustand (SDW) führen, bei halbgefüllten elektronischen Bändern zu Mott-Hubbard-Isolatoren und bei nicht halbgefüllten Bändern zu einer  $4k_F$ -CDW [37, 38].

### Instabilität von 1D-Metallen bei $k_F$

Betrachtet man ein freies Elektronengas mit der Energiedispersion  $E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m_e$  unter dem Einfluss eines schwachen periodischen Störpotentials  $V(r, t) = V_{q,\omega} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r} + i\omega t)$ , so lässt sich die Änderung der Teilchendichte  $\Delta n(\vec{q}, \Omega)$  mit dem Störpotential  $V(\vec{q}, \omega)$  über die dynamische Suszeptibilität  $\chi(\vec{q}, \omega)$  verknüpfen. Es gilt :

$$\Delta n(\vec{q}, \Omega) = -\chi(\vec{q}, \omega) V(\vec{q}, \omega) \quad (2.16)$$

Für die dynamische Suszeptibilität  $\chi(\vec{q}, \omega)$  ergibt sich [37]

$$\chi(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{L^d} \sum_{\vec{k}} \frac{f_{\vec{k}+\vec{q}} - f_{\vec{k}}}{E_{\vec{k}+\vec{q}} - E_{\vec{k}} + \hbar\omega} \quad (2.17)$$

Dabei ist  $d$  die Dimension des Elektronensystems und  $L$  die Systemgröße. Dieses Ergebnis ergibt sich aus der Lindhardtschen Methode. In Abb. 2.2 ist die statische Suszeptibilität

$\chi(q)$  in 1D, 2D und 3D dargestellt [37, 39, 40]. Die statische Suszeptibilität hat in einer Dimension bei  $q=2k_F$  eine logarithmische Divergenz. Eindimensionale metallische Elektronensysteme sind damit bei  $T=0$  instabil gegen kleinste Störungen  $V_{q,\omega} \exp(i\vec{q}\vec{r})$ . In Dimensionen größer eins wird keine Divergenz in  $\chi(q)$  beobachtet, allerdings treten diese in den Ableitungen bei  $q=2k_F$  auf. Im Unterschied zu einer Dimension zeigen nichtwechselwirkende isotrope Elektronensysteme in höheren Dimensionen auch bei  $T=0$  keine Instabilität bei  $q=2k_F$ .

Linearisiert man die Dispersionsrelation in einem Intervall der Energie  $\epsilon_B$  um die Fermienergie  $E_F$ , so erhält man die für die Temperaturabhängigkeit von  $\chi(2k_F)$  aus Gl.2.17 :

$$\chi(2k_F) = \frac{D(E_F)}{2L} \ln \left( 1.14 \frac{\epsilon_B}{k_F T} \right) \quad (2.18)$$

Eine Divergenz wird damit nur bei  $T=0$  beobachtet, allerdings steigt die statische Suszeptibilität  $\chi(2k_F)$  mit abnehmender Temperatur logarithmisch an.

## Peierlsübergang

Eine Folge der Instabilität eines 1D-Metalls gegen eine periodische Störung ist der Peierlsübergang aufgrund einer periodische Gitterverzerrung mit  $q=2k_F$  [41]. Durch das periodische Gitterpotential öffnet sich eine Bandlücke am Rand der Brillouinzone. In Abb. 2.3a ist ein teilweise gefülltes elektronisches Band in einer Dimension gezeigt.

Die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Gitter führt bei einer periodischen Auslenkung der geladenen Atomrümpfe um  $u(x) = u_q \cos(qx)$  zu einem periodischen Potential auf die Elektronen :

$$V(x) = \sum_{n=1}^{\infty} V_{nq} \cos(nqx) = \sum_{n=1}^{\infty} g_{nq} u_{nq} \cos(nqx) \quad (2.19)$$

Dabei ist  $g_q$  ein Maß für die Stärke der Elektronen-Phonon-Kopplung. Die Fourierkomponente  $V_q$  des periodischen Potentials führt zu einer Aufspaltung der Elektronenenergien bei  $k_F$  und zum Öffnen einer Bandlücke von  $2\Delta = 2V_q$  bei  $T=0$  und damit zu einem Metall-Isolator-Übergang (vgl. Abb. 2.3c). Es gilt [37]:

$$E_{\pm}(k) = E_F + \text{sgn}(k - k_F) \sqrt{(E(k) - E_F)^2 + |V_q|^2} \quad (2.20)$$

Das Öffnen einer Bandlücke an der Fermikante ist mit einem Energiegewinn im elektronischen System verknüpft, gleichzeitig kostet die statische Gitterverzerrung elastische Energie. Als Energiedifferenz zwischen dem ungestörten und dem verzerrten Grundzustand ergibt sich in Molekularfeld-Näherung bis zur Ordnung  $|V_q|^2$  [37]

$$\Delta E = -|V_q|^2 \chi(2k_F) a + \frac{c u_q^2}{2} \quad (2.21)$$

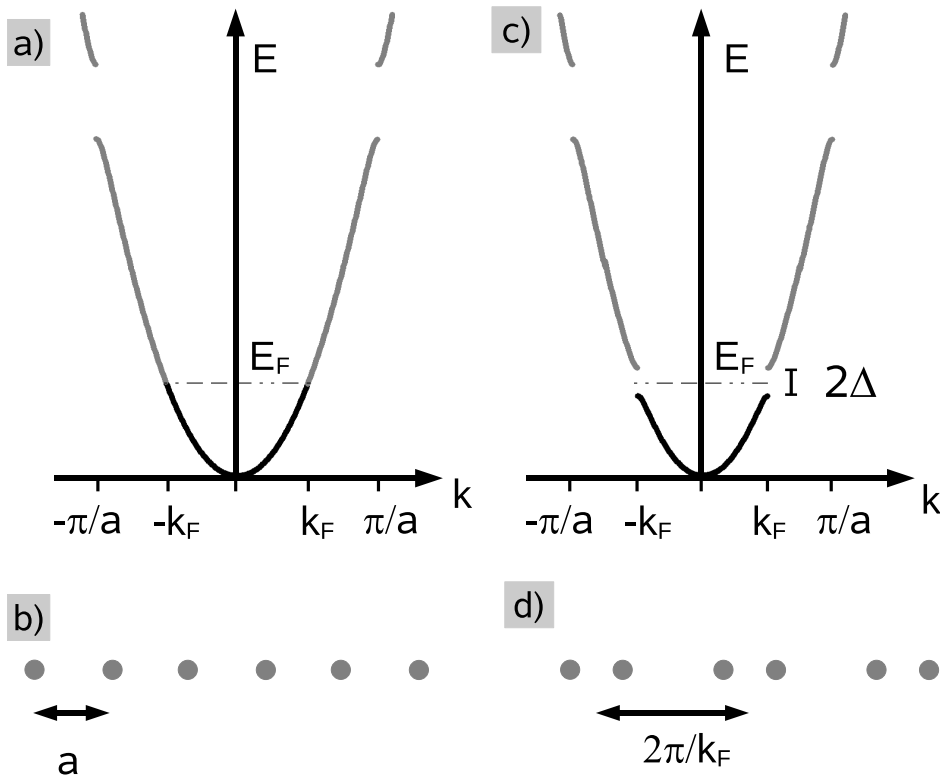


Abbildung 2.3: a) Dispersionsrelation eines eindimensionalen elektronisches Bandes mit einer Bandlücke an der Zonenkante; b) eindimensionales Gitter mit Periode  $a$ ; c) Dispersionsrelation eines eindimensionalen elektronischen Bandes bei einer periodischen Gitterverzerrung mit  $2\pi/2k_F$ ; d) periodisch verzerrtes eindimensionales Gitter mit Periode  $2\pi/2k_F$ ; schwarz: besetzte Zustände, grau: unbesetzte Zustände

Der erste Term beschreibt den Energiegewinn im elektronischen System, der zweite Term die elastische Energie. Dabei ist  $a$  die Gitterkonstante und  $c$  der Elastizitätsmodul. Der Peierlsübergang findet bei  $\Delta E = 0$  statt. Für die Übergangstemperatur  $T_p$  ergibt sich mit Gl. 2.18

$$T_p^{\text{MF}} = 1.14\epsilon_B \exp\left(-\frac{c}{|g_q|^2 D(E_F)}\right) \quad (2.22)$$

Der Peierlsübergang erfordert aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit in 2.22 eine hohe Zustandsdichte und Elektronenphononkopplung.

## Ladungsdichtewelle (CDW)

Wegen der Elektron-Phononkopplung beeinflussen sich das Elektronensystem und das Gitter gegenseitig. Für die Änderung der Ladungsdichte des Elektronensystems gilt

$$\Delta\rho(\vec{q}, \omega) = -e\Delta n(\vec{q}, \omega) = e\chi(\vec{q}, \omega)V(\vec{q}, \omega) \quad (2.23)$$

Bei Gitterschwingungen bewirkt die Bewegung der geladenen Atomrümpfe eine Änderung der Ladungsdichte des Elektronensystems  $\Delta\rho(\vec{q}, \omega)$ . Hierdurch werden die geladenen Atomrümpfe gegeneinander abgeschirmt. Dies führt zu einer Reduktion der Phononenenergien  $\Omega_q$  [37, 42].

$$\Omega_q^2 = \omega_q^2 - \frac{2|g_q|^2\omega_q}{\hbar} \chi(q) \quad (2.24)$$

Dabei ist  $\omega_q$  die Frequenz der Gitterschwingung ohne Abschirmung. Aufgrund der starken Änderung der statischen Suszeptibilität  $\chi(q)$  nahe  $q = 2k_F$  (vgl. Abb. 2.2) ergibt sich eine Anomalie in der Phononendispersion [43]. In einer Dimension ist dieser Effekt aufgrund der logarithmischen Divergenz mit abnehmender Temperatur von  $\chi(q)$  gemäß Gleichung 2.18 besonders ausgeprägt. Bei ausreichend starker Elektron-Phonon-Kopplung sinkt die Phononenenergie stark ab, die entsprechende Mode wird als weiches Phonon bezeichnet. Experimentell wurde dies beispielweise durch Neutronenstreuung am eindimensionalen Leiter  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0.3} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  nachgewiesen [44]. Bei  $\Omega_{2k_F} = 0$  bildet sich eine statische Gitterverzerrung aus, es kommt zum Peierlsübergang.

Beim Peierlsübergang sind also die periodische Verzerrung des Gitters mit  $q = 2k_F$  und die stark erhöhte Suszeptibilität des Elektronensystems bei  $q = 2k_F$  miteinander verknüpft. Das gekoppelte Elektron-Phonon-System wird als  $2k_F$ -Ladungsdichtewelle bezeichnet. Man unterscheidet dabei die kommensurable CDW, bei der die Periode des reziproken Gitters  $G = 2\pi/a$  und die Periode der CDW  $q = 2k_F$  ein rationales Verhältnis haben und die inkommensurable CDW, bei der ein irrationales Verhältnis vorliegt. In realen Festkörpern werden meist aber nur einfache Brüche wie  $1/2$  oder  $1/3$  als kommensurabel bezeichnet. Ein eindimensionales CDW-System unterscheidet sich dabei quali-



tativ von einem eindimensionalen elektronischen Band mit einer Bandlücke an der Fermikante. Bei letzterem sind die niederenergetischen Anregungen Elektron-Loch-Paare, wobei die niedrigste Anregungsenergie der Größe der Bandlücke entspricht. Eine endliche Gleichstromleitfähigkeit erfordert damit Anregungen ins Leitungsband. Im Falle einer inkommensurablen CDW ist neben Einteilchenanregungen eine kollektive Bewegung aller Ladungsträger, verknüpft mit der Gitterverzerrung, möglich. Eine formale Beschreibung der CDW ist über  $\rho(x) = \rho_q \cos(qx + \phi)$  möglich. Dabei ist  $\phi$  die Phase der CDW. Eine kollektive Bewegung entspricht einer zeitlichen Änderung der Phase der Ladungsdichtewelle. Dies sollte theoretisch widerstandsfreien dc-Stromtransport ermöglichen [45, 46]. Anregungen der CDW können sowohl durch eine Variation der Amplitude  $\rho_q$  als auch der Phase  $\phi$  bedingt sein. Es zeigt sich, dass die niederenergetischen Anregungen der CDW einer Modulation der Phase entsprechen. Die Anregungen besitzen keine Energielücke, das zugehörige Quasiteilchen bezeichnet man als Phason. Für die Diskussion der CDW ist damit sowohl die Amplitude als auch die Phase wichtig [45, 47].

Im kommensurablen Fall bewirkt das periodische Gitter ein Potential für die Ladungsdichtewelle. Hierdurch wird die Phase fixiert und es entsteht eine Energielücke im Anregungsspektrum der Phasonen.

Diese Wechselwirkung ist weiterhin die Ursache für Kommensurabilitätseffekte. Hat eine inkommensurable Ladungsdichtewelle mit Wellenvektor  $q'$  nur eine geringe Abweichung zu einem kommensurablen Gittervektor  $q$ , so kann die Gesamtenergie über eine Phasenmodulation der Ladungsdichtewelle reduziert werden. Die CDW ist meist in Phase mit dem Gitter. Durch periodische Phasensprünge um  $\Delta\Phi = qa$  mit einer Periodenlänge von  $\Delta\Phi/(q' - q)$ , sogenannte Diskommensurationen [38, 48, 49], besitzt die CDW dennoch eine Gesamtperiode von  $\pi/q'$ .

In der Molekularfeldbetrachtung des Peierlsübergangs wird der Einfluss von Fluktuationen vernachlässigt. In einem streng eindimensionalen Peierlssystem sollte sich aufgrund von Fluktuationen bei  $T > 0$  keine langreichweitige Ordnung ausbilden und damit kein Phasenübergang stattfinden [50, 51].

In realen Festkörpern mit eindimensionalem Charakter sind immer Wechselwirkungen der Elektronen mit Defekten, mit benachbarten eindimensionalen Ketten und im Fall kommensurabler Systeme mit dem periodischen Gitter vorhanden. Solche Systeme werden als quasi-eindimensional bezeichnet. Defekte fixieren lokal die Phase der CDW. Die Wechselwirkung benachbarter eindimensionaler Ketten fixiert die relative Phase der Ketten zueinander, so dass eine lokale Ordnung sowohl in Richtung der eindimensionalen Ketten als auch senkrecht dazu entstehen kann. Weiterhin ergibt sich durch die Wechselwirkung auch im inkommensurablen Fall eine Energielücke in der Phasonendispersion [37]. Die Korrelationslängen der CDW bleiben aufgrund der Wechselwirkung mit Defekten endlich [51], allerdings divergiert die Korrelationslänge mit abnehmender Temperatur, so dass bei etwa  $T_P^{3D} = \frac{1}{4}T_P^{MF}$  durch dreidimensionale Ordnung ein Phasenübergang stattfindet [38]. Für eine Messung bedeutet dies, dass die Korrelationslänge die Probendimensionen übersteigt. Im Temperaturintervall von  $T_P^{3D}$  bis  $T_P^{MF}$  fluktuiert das quasi-eindimensionale System zwischen der metallischen Hochtemperaturphase und der halbleitenden Tieftemperaturphase. Hierdurch wird die Zustandsdichte im Bereich

## 2 Grundlagen

der Bandlücke der CDW reduziert, es bildet sich eine Pseudo-Bandlücke (pseudo-gap) aus [47, 52]

Die Ausbildung einer CDW ist auch in anisotropen zwei- und dreidimensionalen Systemen möglich. Liegt ein "Nesting" der Fermifläche vor, lassen sich also erhebliche Teile der Fermifläche mit einem Wellenvektor  $\vec{q}$  verbinden, so kann sich eine CDW durch eine periodische Gitterverzerrung mit der Periode  $\vec{q}$  im reziproken Raum ausbilden. Auf einem Teil der Fermifläche öffnet sich eine Bandlücke, es findet aber kein Peierlsübergang statt, da die übrige Fermifläche metallisch bleibt.

# 3 Experimentelles

## Ultrahochvakuumanlage

Die Messungen wurden in einer UHV-Apparatur mit einem Tieftemperatur-STM (LT-STM, Fa. Omicron) durchgeführt. Die UHV-Anlage besitzt eine Präparationskammer zur in-situ-Herstellung von Proben mit einem Basisdruck von  $2\text{-}8 \cdot 10^{-10}$  mbar und eine separate Analysechamber mit dem LT-STM bei einem Basisdruck von  $4\text{-}7 \cdot 10^{-11}$  mbar bei Raumtemperatur. Bei Tieftemperaturmessungen werden Drücke unterhalb  $2 \cdot 10^{-11}$  mbar erreicht. Eine ausführliche Beschreibung der UHV-Apparatur findet sich in Ref. [20], eine Beschreibung des Tieftemperatur-STM findet sich in Ref. [53].

## Probenheizung

Zum Tempern der Siliziumproben wurde die Methode der Direktstromheizung verwendet. In Abb. 3.1 ist der Aufbau schematisch skizziert. Die Probe wird auf einem Probenhalter zur Direktstromheizung zwischen zwei Tantalplättchen eingespannt. Die Probe dient gleichzeitig als Heizwiderstand, wodurch sich allerdings Einschränkungen für die Probendimensionen ergeben. Die Kontaktierung erfolgt über die Bodenplatte des Probenhalters und Kontaktfinger. Temperaturen ab  $750\text{ °C}$  wurden mit einem Pyrometer gemessen (ISQ 10-LO, Fa. IMPAC). Für Temperaturen unterhalb  $750\text{ °C}$  erfolgte eine grobe Abschätzung anhand der Heizleistung der Direktstromheizung und der Probenfarbe. Silizium als Substrat sollte möglichst gleichmässig eingespannt werden. Ansonsten

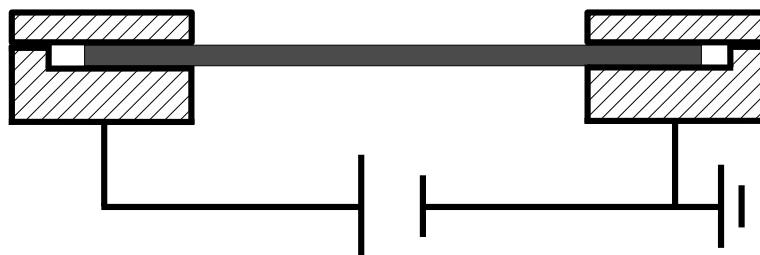


Abbildung 3.1: Aufbau Probenheizung schematisch; schraffiert: Tantalplättchen; schwarz: Probe

entstehen beim Tempern, vermutlich aufgrund der unterschiedlichen thermischen Kopplung, Temperaturunterschiede bis zu 100 °C entlang der Probe. Temperaturunterschiede von etwa 20-30 °C lassen sich nicht vermeiden. Im folgenden ist mit der Proben­temperatur beim Tempern die Temperatur der wärmsten Stelle in der Mitte der Probe gemeint.

## Kalibrierung der Verdampfer

Das Gold wurde aus einem Molybdän-Tiegel im Elektronenstrahlverdampfer (EFM3, EFM4, Fa. Omicron) thermisch verdampft. Der EFM3-Verdampfer ist speziell für das Aufdampfen dünner Filme im Bereich atomarer Monolagen geeignet, der EFM4-Verdampfer besitzt ein größeres Tiegelvolumen und eignet sich daher zusätzlich zum Aufbringen von dickeren Kontaktierungsschichten für Leitfähigkeitsmessungen. Die EFM-Verdampfer besitzen einen integrierten Flussmesser, der einen Strom proportional zur Strom der ionisierten Atome des Teilchenstrahls angibt. Da auch Restgas-Atome ionisiert werden, ist für eine stabile Aufdampf­rate sorgfältiges Entgasen notwendig.

Die Bestimmung der Aufdampf­rate erfolgte über die Frequenzänderung eines Schwingquarz-Schicht­dickenmesssystems. Da der Atomstrahl auf etwa 10 mm Durchmesser kollimiert ist, besteht nicht die Möglichkeit während des Aufdampfens gleichzeitig die Schicht­dicke zu messen. Daher wurde zuerst die Schicht­dicke bei konstantem Ionenstrom und fest gewählten Elektronenstrahlparametern mit dem Flussmeter gemessen. Anschließend wurde bei diesen Parametern aufgedampft. Typische Aufdampf­raten lagen bei 0.002-0.01 ML/s. Die Aufdampf­rate bei konstanten Verdampferparametern ist auf 1-2 Prozent stabil. Da die Schicht­dickenmessung mittels des Schwingquarzes bei einem Teil der Messungen defekt war, wurde in diesen Fällen anhand der Erfahrungswerte mit dem Flussmesser die Rate kontrolliert.

Zur Kalibrierung der Aufdampf­rate wurden zwei unabhängige Verfahren benutzt. Einerseits wurde auf ein Saphirsubstrat ein Goldfilm aufgedampft, dessen Schicht­dicke mittels Kleinwinkelröntgenbeugung bestimmt wurde. Bei gleichen Aufdampfparametern wurde die Schicht­dicke mit dem Schwingquarz bestimmt. Die im weiteren angegebenen Goldbedeckungen beziehen sich auf diese Eichmessung. Andererseits berichten Altmann et al. [54] von einer Phasentrennung bei Au-Bedeckungen unterhalb 0.2 Monolagen (ML) für vizinale Si-Substrate mit 9.45° Fehlschnitt in Si(557):Au-Bereiche und gestufte Si(111)7×7-Bereiche. Eine Monolage Gold wird definiert als die Anzahl an Atomen pro Fläche, welche alle Gitterplätze einer fiktiven nichtrekonstruierten Si(111)-1×1-Oberfläche besetzt ( $7.84 \cdot 10^{14}$  Atome/cm<sup>2</sup>). Dies erlaubt eine Abschätzung der Bedeckung anhand der relativen Verhältnisse der Phasen. LEED-Messungen von Minoda et al. deuten allerdings auf einen charakteristischen Wert von 0.15 ML [55] hin, wobei die LEED-Messungen bei  $T = 750-800^\circ\text{C}$  durchgeführt wurden. Unabhängig davon, ob die Phasentrennung bis exakt 0.2 ML stattfindet, ist die Konzentration, bei der die Si-Phase nicht mehr beobachtet wird, ein charakteristischer Parameter und ermöglicht einen verlässlichen Vergleich mit den Ergebnissen anderer Gruppen.

Es wurden zuerst Proben hergestellt, die Phasentrennung aufwiesen. Anschließend wur-

de die Bedeckung erhöht. Bei etwa  $0.18 \pm 0.02$  ML Au-Bedeckung wurde nahezu ausschließlich die Si(557):Au-Oberfläche beobachtet. Die mittels Röntgenbeugung bestimmten Eichfaktoren liegen damit zwischen den Werten von Altmann et al. und Minoda et al. [54, 55]. Neben der eingestellten Aufdampfrate sollte eine lokale Bestimmung der Bedeckung aus den Oberflächenphasen in den STM-Messungen möglich sein. Damit kann auch der Einfluss von lateralen Variationen der Aufdampfrate durch das Aufdampfprofil des Verdampfers berücksichtigt werden. Bei nominell gleicher Aufdampfrate ergibt die Abschätzung anhand der Phasentrennung eine Variation von etwa 15 % in den Aufdampfraten. Weiterhin besteht so eine ständige Kontrolle über die Aufdampfrate und es ist keine erneute Kalibrierungsmessung bei apparativen Veränderungen am Schwingquarz oder den Verdampfern notwendig.

Das verwendete Au stammt von der Firma Goodfellow und hatte eine nominelle Reinheit von 99,99 %. Gemäß Herstellerangaben des EFM-Verdampfers sind Molybdän und Wolframtiegel zum Verdampfen von Gold geeignet. Molybdän besitzt eine Löslichkeit in Gold von bis zu 1,2 % [56], so dass kleine Molybdänverunreinigungen nicht ausgeschlossen werden können. Die STM-Aufnahmen auf der Si(557):Au-Rekonstruktion (vgl. Kap. 5) zeigen allerdings keinen erkennbaren Einfluss auf die Struktur im Vergleich zu Messungen anderer Gruppen [5, 19, 21, 22, 54]. Wolfram-Tiegel erwiesen sich als ungeeignet zum Aufdampfen von Gold. Ein solcher Tiegel wurde spröde und brach nach kurzer Zeit.

## Präparation der Tunnelspitzen

Für die STM- und STS-Messungen wurden Tunnelspitzen aus Wolfram benutzt. Herstellung und Präparation orientierten sich an Ref. [57] und wurden auf die Bedürfnisse der UHV-Anlage angepasst. Die Wolfram-Tunnelspitzen wurden aus einem W-Stab mit 0.38 mm Durchmesser in 2-molarer KOH-Lösung geätzt und danach im Ultraschallbad in destilliertem Wasser gereinigt. Nach dem Einbau in die UHV-Anlage wurde die Wolframtunnelspitze mit einer im Rahmen dieser Arbeit konstruierten Elektronenstrahlheizung etwa 5-10 min bei Rotglut beheizt. Eine Abschätzung der Farbtemperatur anhand von Erfahrungswerten mit Pyrometermessungen liefert Temperaturen im Bereich 700-900°C. In SEM-Messungen einer bei Gelbglut hergestellten Tunnelspitze war der Apex aufgeschmolzen. Dies deutet auf eine effektiv höhere Temperatur am vorderen Ende der Tunnelspitze. Das Heizen entfernt Adsorbate, reicht aber nicht aus, um die Oxidschicht zu entfernen [57]. Daher wurde die Spitze nachfolgend mit 1.5-3 keV  $\text{Ar}^+$ -Ionen für etwa 30 min gesputtert. Die Tunnelspitzenpräparation wurde über die Bestimmung der minimalen Spannung für Feldemission kontrolliert. Vor dem Sputtern war die Feldemission instabil und konnte nach etwa einer Minute nicht mehr beobachtet werden. Nach dem Sputtern der Tunnelspitze setzte die Feldemission meist im Bereich 500-1000 V bei einem Spitzenabstand von etwa 2 mm von einer Metallplatte ein und war bei kleinen Strömen stabil. Auf einem gesputterten W(110)-Kristall wiesen so präparierte Spitzen immer eine metallische Kennlinie auf. Ein Test der Tunnelspektroskopie erfolgte auf der Si(111)- $7 \times 7$ -Oberfläche. Dabei konnten die Daten von Hamers et al. reproduziert

werden [29]. STM-Messungen auf atomar ebenen Oberflächen wie Cu(111) waren mit mehr als 80 % der Tunnelspitzen möglich. Bei den STM-Messungen auf den vizinalen Si(111):Au-Oberflächen lieferten allerdings nur etwa 20-30 % der Tunnelspitzen gute Resultate. Mit den übrigen Tunnelspitzen wurde in den STM-Aufnahmen eine doppelte Abbildung der Oberflächenstrukturen beobachtet, meist um etwa 1 nm versetzt. Dies ist eine Folge der atomaren Spitzenkonfiguration und der gestuften Oberfläche. Auch bei "guten" Tunnelspitzen wurden vielfach "verdoppelte" STM-Aufnahmen beobachtet. Diese konnten allerdings durch wiederholtes Wechseln der Polarität bei der Tunnelspannung  $U = -4$  V stochastisch in Spitzenkonfigurationen mit guter Auflösung geschaltet werden. Der Schaltprozess zwischen den atomaren Spitzenkonfigurationen ist offenbar thermisch beeinflusst, da dieser bei  $T = 77$  K nur selten auftrat. Einerseits waren hierdurch die Tunnelspitzen bei  $T = 77$  K dauerhaft stabil, und es traten nur wenige zufällige Spitzenänderungen beim Rastern auf. Andererseits war eine Manipulation über die Tunnelspannung zur Realisierung einer hochauflösenden Spitze bei  $T = 77$  K schwierig, so dass tendenziell eine höhere Auflösung bei Raumtemperatur erzielt werden konnte. Die hochauflösenden Spitzen neigten aber meist zur Instabilität, so dass die Tunnelspektroskopie bei Raumtemperatur mit vergleichsweise "stumpfen" Tunnelspitzen durchgeführt wurde.

## Kalibrierung der Längenskalen

In lateraler Richtung ( $x, y$ ) erfolgte die Kalibrierung des Piezoscanners anhand der vorliegenden Rekonstruktionen und ist in allen gezeigten Abbildungen von STM-Aufnahmen berücksichtigt. Der Fehler beträgt dabei etwa 1-2 %. Die Abweichung von der apparativ vorgegebenen Kalibrierung betrug bis zu 20 %, abhängig von Temperatur sowie einer eventuell vorhandenen Drift während der Messung. Die Kalibrierung der Höhenskala ( $z$ ) erfolgte bei Raumtemperatur auf einem Cu(111)-Kristall und bei  $T = 77$  K auf einer gestuften Si(111)-Probe mit step-bunching. Die Abweichungen betragen hier etwa 5 % und wurden ebenfalls berücksichtigt. Die Höhenkalibrierung konnte aber nicht in jeder Einzelmessung überprüft werden, so dass kleinere Fehler aufgrund der Abhängigkeit der Höhenkalibrierung von der absolut an die Piezos angelegten Spannung möglich sind.

# 4 Morphologie vizinaler Si(111)- und Si(111):Au-Oberflächen

## 4.1 Vizinale Si(111)-Oberfläche

Silizium ist ein vierwertiges Element und kristallisiert im fcc-Gitter in der Diamantstruktur mit einer Gitterkonstante von  $a_{\text{Si}} = 0.543 \text{ nm}$ . Für Siliziumoberflächen werden wenige stabile Orientierungen der Oberfläche berichtet [58], darunter die niederindizierten  $\langle 111 \rangle$ -,  $\langle 100 \rangle$ - und  $\langle 110 \rangle$ -Oberflächen sowie weitere hochindizierte Oberflächen. Davon abweichende Orientierungen bilden Facetten dieser Oberflächen [58, 59].

In dieser Arbeit wurden vizinale Si(111)-Substrate benutzt. Als vizinale Oberflächen bezeichnet man Oberflächen, bei denen die Normale der makroskopischen Oberfläche um einen kleinen Winkel gegen die Normale einer niederindizierten Oberfläche verkippt ist. In Abb. 4.1 ist ein Schnitt sowie eine Aufsicht einer nicht rekonstruierten Si(111)-Oberfläche abgebildet. Jedes Oberflächenatom ist mit drei tiefergelegenen Si-Atomen tetraedrisch koordiniert gebunden und besitzt ein unbesetztes  $sp^3$ -Hybridorbital. Charakteristische Längen auf den Si(111)-Oberflächen sind die Atomabstände in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung  $a_{[1\bar{1}0]} = (\sqrt{2}/2) \cdot a_{\text{Si}} = 0.384 \text{ nm}$  sowie der Abstand der Atomreihen in  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung  $a_{[\bar{1}\bar{1}2]} = (\sqrt{3}/2) \cdot a_{[1\bar{1}0]} = 0.332 \text{ nm}$ .

Diese Oberflächenstruktur ist aufgrund der hohen Anzahl unabgesättigter Bindungen (“dangling bonds”) energetisch ungünstig und wird experimentell nur oberhalb etwa  $T = 870^\circ\text{C}$  beobachtet [61, 62]. Durch eine Umordnung der Oberflächenatome kann die

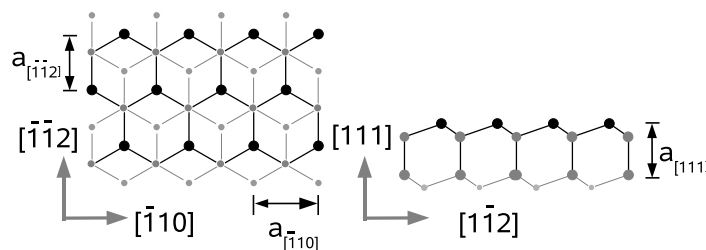


Abbildung 4.1: Nicht rekonstruierte Si(111)-Oberfläche als Aufsicht (links) und Schnitt (rechts); schwarz: Si-Adatome, grau: tetraedrisch koordinierte Si-Atome; charakteristische Längen der (111)-Oberflächen sind  $a_{[1\bar{1}0]} = 0.384 \text{ nm}$  und  $a_{[\bar{1}\bar{1}2]} = 0.332 \text{ nm}$ , die Stufenhöhe aufeinanderfolgender (111)-Ebenen beträgt  $a_{[111]} = 0.314 \text{ nm}$

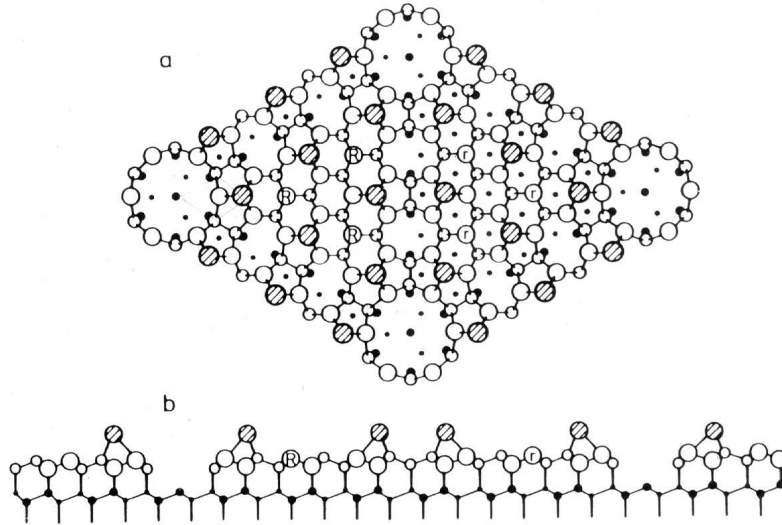


Abbildung 4.2: Modell der  $7 \times 7$ -Rekonstruktion (aus [60]); a) Aufsicht, b) Schnitt; schraffiert: Si-Adatome, weiß: erste Si-Atomlage; R: Restatome der faulted-Halbzelle, r: Restatome der unfaulted-Halbzelle

Oberflächenenergie minimiert werden. Bei Si(111)-Oberflächen, die durch Spalten im UHV erzeugt werden, bildet sich bei Raumtemperatur die metastabile Si(111)- $2 \times 1$ -Rekonstruktion aus. Im Bereich von  $T = 200\text{--}600^\circ\text{C}$  ist die Si(111)- $7 \times 7$ -Rekonstruktion der energetische Grundzustand [2]. Alternativ entsteht eine Si(111)- $7 \times 7$ -Oberfläche durch Heizen von polierten Si(111)-Substraten oberhalb etwa  $950^\circ\text{C}$ . Die Struktur der Si(111)- $7 \times 7$ -Rekonstruktion wird im Dimer-Stacking-Fault (DAS)-Modell von Tayaganaki et al. beschrieben (Abb. 4.2) [63], welches anhand von TEM-Messungen ermittelt wurde, wobei ein wesentlicher Beitrag zur Klärung der Struktur die ersten STM-Messungen von Binnig et al. lieferten [64]. Die zugehörige unrekonstruierte Si(111)-Zelle besitzt 49 ungesättigte Bindungen. Durch die Rekonstruktion kann die Anzahl der ungesättigten Bindungen auf 19 reduziert werden. Die markanten Strukturen der Si(111)- $7 \times 7$ -Rekonstruktion sind die 12 Adatome, welche sich in eine Raute einbeschreiben lassen. Dabei können wiederum je sechs der Adatome in gleichseitige Dreiecke einbeschrieben werden, welche zueinander gespiegelt sind. Diese Untereinheiten werden als “faulted” sowie “unfaulted”-Halbzelle bezeichnet, je nachdem ob die Adatome einen Stapelfehler relativ zum Si-Kristall aufweisen oder nicht. Weiterhin werden an den Ecken der  $7 \times 7$ -Einheitszelle sogenannte “corner holes” beobachtet.

Für die Herstellung der Si:Au-Proben wurde ein vizinales Si(111)-Substrat mit  $10 \pm 0.5^\circ$  Fehlschnitt in  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung benutzt. Das Substrat war schwach n-dotiert (Phosphor,  $\rho = 1\text{--}10 \Omega\text{cm}$ , Fa. Virginia Semiconductor). Die Siliziumproben wurden aus einem Siliziumwafer der gleichen Charge geschnitten ( $\varnothing$ : 100 mm), indem sie mit einem Dia-



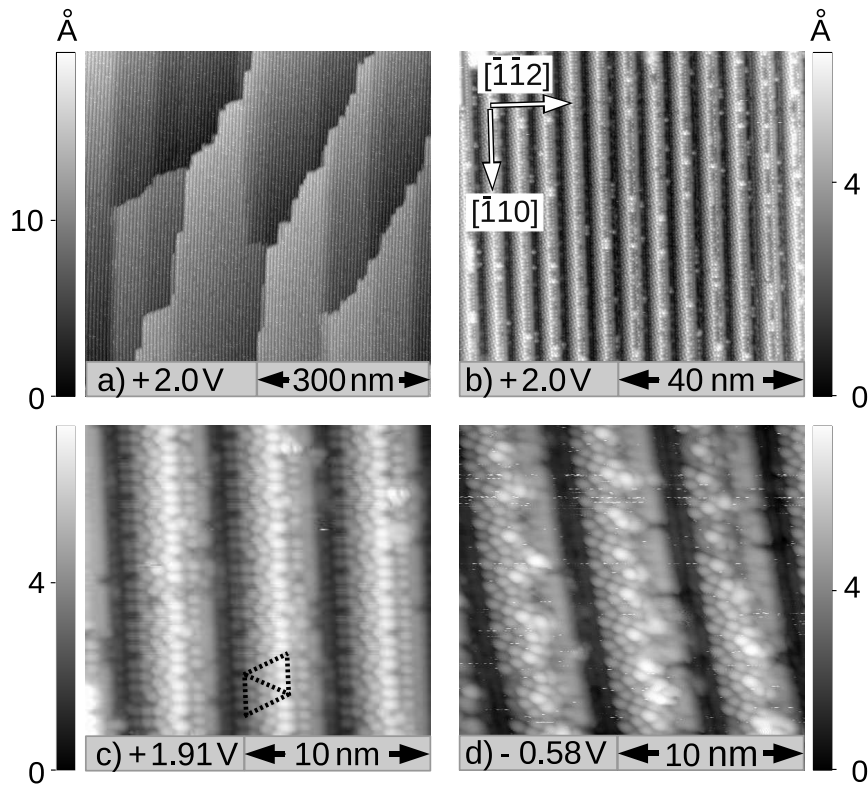


Abbildung 4.3:

STM-Aufnahmen der vizinalen Si(111)-Oberfläche mit  $10^\circ$  Fehlschnitt in  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung; a) Großflächig periodische streifenartige Strukturen, auf einer Längenskala von 100 nm schräg verlaufende Stufen sind auf den ungenauen Fehlschnitt zurückzuführen;  $U = +2.0$  V,  $I = 0.1$  nA; b) Si(557)-Facette mit Kristallrichtungen;  $U = +2.0$  V,  $I = 0.1$  nA; c) atomar aufgelöste Si(557)-Facette mit Si(111)- $7 \times 7$ -Rekonstruktion bei  $U = +1.91$  V,  $I = 0.2$  nA; die Raute zeigt die  $7 \times 7$ -Einheitszelle; d) atomar aufgelöste Si(557)-Facette mit Si(111)- $7 \times 7$ -Rekonstruktion bei  $U = -0.58$  V,  $I = 0.2$  nA

manten senkrecht zu einer Spaltebene geritzt und anschließend gebrochen wurden. Beim Brechen wurde der Siliziumwafer mit Aluminiumfolie unterlegt. Typische Probendimensionen waren  $12 \times 2 \times 0.4 \text{ mm}^3$ . Die Proben wurden mit etwa 2 mm Breite möglichst schmal geschnitten, um die Heizleistung beim Direktstromheizen und damit verknüpft den Druckanstieg in der Vakuumkammer zu minimieren. Auf den Proben immer vorhandene grobe Partikel, vermutlich Siliziumbruchstücke des Spaltvorgangs, wurden mit einem mit Ethanol getränkten Tuch entfernt. Typische Probenwiderstände beim Einschleusen in die UHV-Anlage lagen bei 3-5 k $\Omega$ . Die Herstellung der Si-Proben orientierte sich an dem von Viernow et al. und Kirakosian et al. beschriebenen Temperaturzyklus zur Präparation vizinaler Si(111)-Oberflächen [65, 66], der Arbeiten weiterer Gruppen zusammenfaßt. Die Heizung der Proben erfolgte über Direktstromheizung, wobei der Strom parallel zur den Stufen in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung floss, um "step-bunching" Effekte zu vermeiden. Step-bunching, also die Ausbildung von lokal stärker gestuften Probenbereichen, wird für die Si(111)-Oberfläche bei Direktstromheizen von Proben mit Fehlschnitt in  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung abhängig von der gewählten Temperatur entweder in Stufenaufwärtsrichtung oder in Stufenabwärtsrichtung beobachtet [67, 68]. Zunächst wurde die Probe für 12-16 h bei etwa 800°C gehalten, um den Probenhalters zu entgasen. Nach dieser Heizdauer entsprach der Druck normalerweise dem Basisdruck der Präparationskammer von etwa  $2\text{-}8 \cdot 10^{-10}$  mbar. Danach wurde die Si-Probe für etwa 10 s bei 1200°C kurz geflasht, wobei der Druck den Wert von  $3 \cdot 10^{-9}$  mbar nicht überschritt. Dabei dampft das Oxid von der Si-Oberfläche. Weiterhin sollte sich auf der Oberfläche angelagerter Kohlenstoff im Volumensilizium lösen [65]. Anschließend wird die Probe schnell (ca. 5 s) auf Temperaturen unterhalb 870°C abgekühlt und für 5-30 min bei 820-850°C gehalten. Die Abkühlzeit auf Raumtemperatur betrug etwa 1-10 min.

Alternativ wurde bei einigen Proben die Oxidschicht bzw. aufgedampft Gold unter einem Winkel von 60° gegen die Probennormale abgesputtert ( $E = 1.5 \text{ keV}$ , Ar<sup>+</sup>) und anschließend der Temperaturzyklus aus Flash-Heizen und Tempern angewandt [69]. Die Qualität von Siliziumproben mit dieser Präparationsmethode war vergleichbar, allerdings war der Hintergrunddruck nach der Präparation durch das vorhergehende Sputtern mit  $1\text{-}2 \cdot 10^{-9}$  mbar etwas höher.

Als Resultat erhält man großflächig gereinigte Si-Oberflächen, wie in der STM-Aufnahme in Abb. 4.3a zu sehen ist. Die großflächige Stufung der Proben wurde bei etwa der Hälfte der Si-Substrate überprüft, um eine gleichmäßig gute Substratqualität zu gewährleisten. Die Aufnahme zeigt einen Probenbereich der Größe  $600 \times 600 \text{ nm}^2$ . Die Si-Substrate wiesen auf dieser Größenskala in der Regel keine groben Defekte wie Si-Cluster auf. Man erkennt periodisch angeordnete linienförmige Strukturen in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung. In Linienprofilen wird diese im weiteren als x-Richtung bezeichnet, die  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung senkrecht dazu als y-Richtung. Die Kristallrichtungen sind in Abb. 4.3b eingezeichnet. Bereiche mit konstanter Facettierung haben eine Ausdehnung von mehr als 300 nm entlang der Stufen und 50-150 nm senkrecht dazu. Diese Bereiche entsprechen der stabilen (557)-Facette auf der vizinalen Siliziumoberfläche mit 9.45° Neigung gegen die (111)-Ebene. Da die Oberfläche nominell einen Fehlschnitt von 10° in  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung besitzt und eine Fehlschnittvariation von  $\pm 0.5^\circ$ , erwartet man zusätzliche Stufen sowohl in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung als auch senkrecht dazu. In den STM-Aufnahmen erkennt man dies als schräg verlaufen-

de Stufen. So ergibt sich für die Si-Oberfläche in Abb. 4.3a ein lokaler Fehlschnitt von  $9.58^\circ$  in  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung und von  $0.15^\circ$  in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung.

Abb. 4.3b zeigt die STM-Aufnahme einer homogenen (557)-Facette. In  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung gibt es abwechselnd Abschnitte mit zunehmender und abnehmender Helligkeit. Bereiche mit zunehmender Helligkeit weisen eine geringe Defektdichte auf und können, wie in Abb. 4.3c zu sehen, als Si(111)-Terrasse mit  $7\times 7$ -Rekonstruktion identifiziert werden. Der Bereich abnehmender Helligkeit umfasst drei atomare Stufen, bei dem es sich daher vermutlich um die (113)-Facette handelt [66, 70]. Im Bereich der Stufen wird eine relativ große Defektdichte beobachtet.

Die STM-Aufnahmen in Abb. 4.3c und d zeigen die Si(557)-Facette mit atomarer Auflösung von zwei verschiedenen Oberflächenbereichen, die mit der gleichen Tunnelspitze aufgenommen wurden. In den unbesetzten Zuständen bei  $U = +1.91$  V in Abb. 4.3c beobachtet man abwechselnd Si(111)- $7\times 7$  Bereiche bestehend aus einer vollen Halbzelle, die an der höherliegenden Stufenkante vom "corner hole" begrenzt wird sowie einer zusätzlichen Adatomreihe. Die Breite des  $7\times 7$ -Bereichs beträgt damit  $9a_{[\bar{1}\bar{1}2]}$ . Als Defekte können nur wenige fehlende Adatome ausgemacht werden, die zu einer leichten Umordnung der Adatome im Bereich des "corner holes" führen. Bei  $U = -0.58$  V hingegen wird nur die  $7\times 7$ -Halbzelle abgebildet. Die Adatomreihe bei  $U = -0.58$  V wird als dunkler Streifen abgebildet. Bei negativen Tunnelspannungen werden die Eckatome der Faulted-Halbzelle an den "corner holes" an der tieferliegenden Stufe etwas höherliegend abgebildet [71]. Dies bestätigt frühere Ergebnisse [19], wobei ausschließlich die unfaulted-Halbzelle an die höherliegende Stufenkante angrenzt. Dies steht im Gegensatz zu monoatomaren Stufen auf flachen Si(111)-Substraten, bei denen 14 unterschiedliche Orientierungen der Si(111)- $7\times 7$ -Rekonstruktion an den Stufenkante beobachtet wurden [72].

Im Bereich der Stufenkante werden streifen- sowie adatomartige Strukturen beobachtet. Ob eine (113)-Facette an der Dreifachstufe vorliegt, kann anhand der STM-Messungen nicht entschieden werden. Sie ist eine der wenigen stabilen Oberflächen auf Silizium [58]. Es werden jedoch keine Anzeichen für die Si(113)- $3\times 2$ -Rekonstruktion beobachtet [73].

Aufgrund der hier vorliegenden Si(111)- $7\times 7$ -Rekonstruktion lassen sich aus den STM-Aufnahmen die Abstände der Stufen bestimmen. Über die Verbindungslinien der "corner holes" wurde die  $7\times 7$ -Einheitszelle konstruiert (vgl. Abb. 4.3c). Mit der Gitterlänge der Einheitszelle von  $7a_{[1\bar{1}0]}$  ergibt sich ein Abstand der periodisch liegenden Stufenkanten auf der (557)-Facetten von  $5.65 \pm 0.15$  nm. Der vergleichsweise große Fehler ergibt sich dadurch, dass nicht über eine große Anzahl von Einheitszellen gemittelt werden konnte. Dennoch lässt sich eine gute Übereinstimmung mit dem Abstand zweier (557)-Facetten von  $17 a_{[\bar{1}\bar{1}2]} = 5.73$  nm feststellen.

## 4.2 Si:Au-Phasen auf vizinalen Si(111)-Oberflächen

Vizinale Si(111)-Oberflächen mit Goldbedeckungen im Submonolagenbereich zeigen ein reichhaltiges Phasendiagramm. Abhängig von der Goldbedeckung und dem Fehlschnitt gegen die (111)-Richtung der Oberfläche werden unterschiedliche stabile Facetten be-

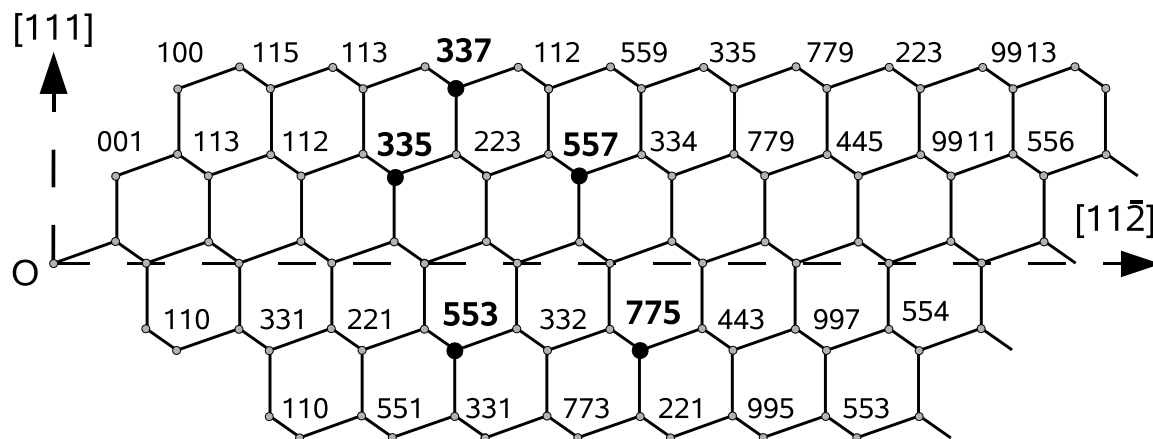


Abbildung 4.4: Aufsicht auf Si( $\bar{1}10$ ) zeigt mögliche Stufungen vizinaler Si(111)-Oberflächen; O und Ebenenindex (hkl) geben die Position der Stufen einer fiktiven (hkl)-Facette an; unterhalb 0.5 ML Au-Bedeckung beobachtete Si:Au-Rekonstruktionen sind mit großen schwarzen Kreisen markiert; die nachfolgende Tabelle listet gemessene Si:Au-Oberflächenphasen für vizinale Si(111)-Oberflächen unterhalb 0.95 ML Au-Bedeckung auf [2, 5, 8–10, 14, 19, 21–23, 54, 55, 74–78]

Phase	Fehlschnitt und Richtung gegen $[111]$	Opt. Bedeckung ML	Dimension
Si(111)- $(5 \times 2)$ :Au	$0^\circ$ $[\bar{1}\bar{1}2]$	0.44	1 D
Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ :Au	$0^\circ$ $[\bar{1}\bar{1}2]$	$>0.5-0.95$	2 D
Si(557):Au	$9.45^\circ$ $[\bar{1}\bar{1}2]$	0.2	1 D
Si(335):Au	$14.4^\circ$ $[\bar{1}\bar{1}2]$	0.27	1 D
Si(337):Au $\times 2$	$23.5^\circ$ $[\bar{1}\bar{1}2]$	0.11	1 D
Si(225):Au	$25.2^\circ$ $[11\bar{2}]$	0.37	1 D
Si(775):Au	$8.5^\circ$ $[11\bar{2}]$	0.25	1 D
Si(553):Au	$12.5^\circ$ $[11\bar{2}]$	0.24	1 D

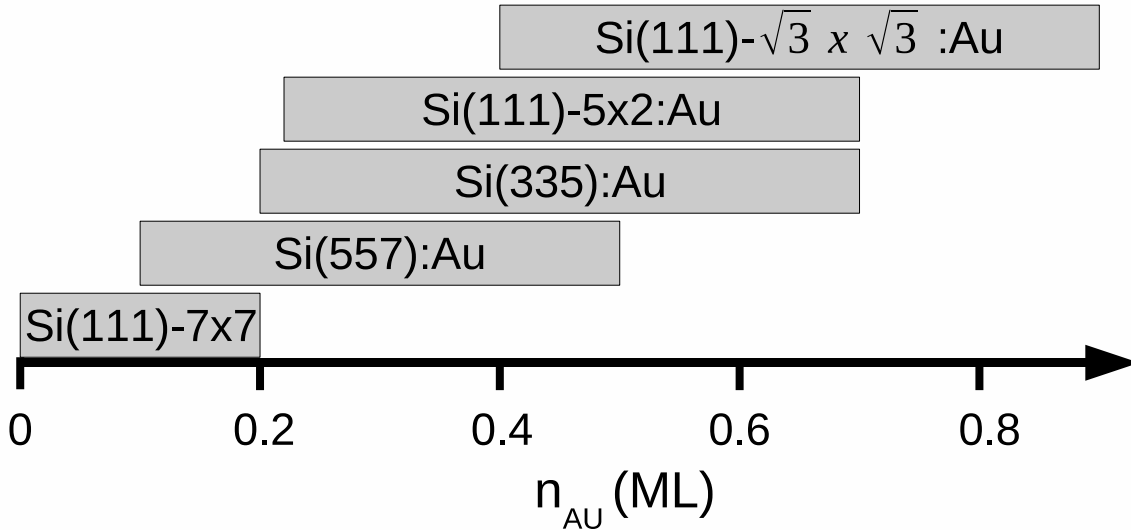


Abbildung 4.5: Rekonstruktionen vizinaler Si(111)-Oberflächen mit  $10^\circ$ -Fehlschnitt in Abhängigkeit von der Au-Bedeckung bis 0,95 ML Au [2, 8–10, 19, 21, 22, 54, 55, 76, 77]

obachtet. Zunächst werden kurz die Ergebnisse verschiedener Arbeitsgruppen sowie darin enthaltene Referenzen aus STM, LEED und RHEED-Messungen zusammengefasst [2, 5, 8–11, 13, 14, 19, 21–23, 54, 55, 75–81]. In den Arbeiten wurde Gold im Temperaturbereich von  $T = 120 - 800^\circ\text{C}$  auf vizinale Si(111)-Substrate aufgedampft und bei  $T = 700 - 950^\circ\text{C}$  getempert. Die verschiedenen bis 0,5 ML Bedeckung gemessenen Si: Au-Rekonstruktionen wurden in der Tabelle in Abb. 4.4 zusammengestellt. Für das flache Si(111): Au-System ergeben Messungen bis 0,44 ML Si(111)-7x7 sowie Si(111)-5x2: Au-Bereiche, oberhalb 0,44 ML Si(111)-5x2: Au und Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ : Au-Bereiche [2]. Für Proben mit Fehlschnitt in  $[11\bar{2}]$ -Richtung werden für Fehlschnitte bis  $12,5^\circ$  die eindimensionalen Si(111)-5x2: Au, Si(775): Au und Si(553): Au-Phasen beobachtet [11, 13, 79–81]. Für Proben mit Fehlschnitttrichtung in  $[\bar{1}\bar{1}2]$  werden abhängig von Bedeckung und Fehlschnitt Si(111)-5x2: Au, Si(557): Au, Si(335): Au, Si(337): Au x 2, Si(225): Au und Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ : Au beobachtet [5, 8–10, 14, 19, 21–23, 54, 55, 75–78]. Abgesehen von der Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ : Au sind dies alles eindimensionale Strukturen. In Abb. 4.4 ist ein Schnitt durch die Si( $1\bar{1}0$ )-Ebene zu sehen [11]. Daraus kann leicht die Terrassenbreite und Stufenanzahl verschiedener Si: Au-Oberflächen entnommen werden. Insbesondere erkennt man, dass Proben mit Fehlschnitt in Richtung  $[\bar{1}\bar{1}2]$  oder  $[11\bar{2}]$  kristallographisch nicht identisch sind. Weichen Proben von der optimalen Bedeckung oder dem optimalen Fehlschnitt einer Oberflächenphase ab, so werden meist mehrere Oberflächenphasen gleichzeitig beobachtet, es muss jedoch in der Summe der Phasen der globale Fehlschnitt und die totale Goldbedeckung erhalten bleiben.

Abb. 4.5 zeigt das aus den oben genannten Arbeiten zusammengestellte Phasendiagramm für die in dieser Arbeit untersuchten Si(111)-Oberflächen mit  $10^\circ \pm 0,5^\circ$  Fehl-

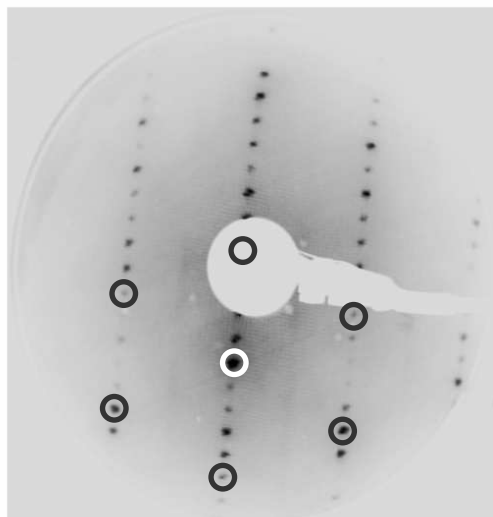


Abbildung 4.6: LEED-Aufnahme der Si(557):Au-Rekonstruktion bei  $E= 82$  eV; die Si(557):Au-Oberfläche besitzt eine  $5 \times 1$ -Periodizität. Mit Kreisen markiert sind die Beugungsreflexe einer fiktiven Si(111)- $1 \times 1$ -Oberfläche; der weiß markierte Reflex entspricht dem (0,0)-Reflex

0

schnitt in  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung ergibt sich damit folgendes Phasendiagramm. Im Bereich von 0.1 bis 0.2 ML Au werden gestufte Si(557)-Bereiche beobachtet, von 0.15 ML bis 0.5 ML ist die Si(557):Au-Phase nachgewiesen, von 0.3 bis 0.7 ML Si(335):Au-Bereiche, von 0.4 bis 0.7 ML die Si(111)- $5 \times 2$ :Au-Rekonstruktion, 0.4 bis 0.9 ML Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ :Au-Gebiete.

### 4.3 Si(111):Au-Oberfläche mit $10^\circ$ Fehlschnitt

Bei der Probenpräparation konnte auf die für die Si(111)-Oberfläche ermittelten Parameter verschiedener Gruppen zurückgegriffen werden [8–10, 19, 76]. Zur Herstellung der Si(557):Au-Oberflächen wurden die wie in Kap. 4.1 beschrieben präparierten Si(111)-Substrate bei  $T=500-600^\circ\text{C}$  mit etwa 0.2 ML Au bedampft. Die Stromrichtung der Direktstromheizung wurde dabei in Stufenrichtung gewählt, um Effekte durch step-bunching zu vermeiden. Anschließend wurden die Proben im Temperaturbereich von  $T=700-950^\circ\text{C}$  für 1-50 min getempert. Die meisten Proben wurden dabei im Temperaturbereich von  $T=780-830^\circ\text{C}$  für 5 min bis 15 min getempert. Im Temperaturbereich von  $T=830-950^\circ\text{C}$  wurde die Tempordauer auf 15 s bis 1 min reduziert. Das Temporn begann nach dem Aufdampfen in der Präparationskammer, wurde während des Transfers in die Analyse kammer fortgesetzt und dort aufgrund des besseren Vakuums beendet. Der Strom zum Heizen der Probe wurde innerhalb von 10 s bis 10 min graduell reduziert und

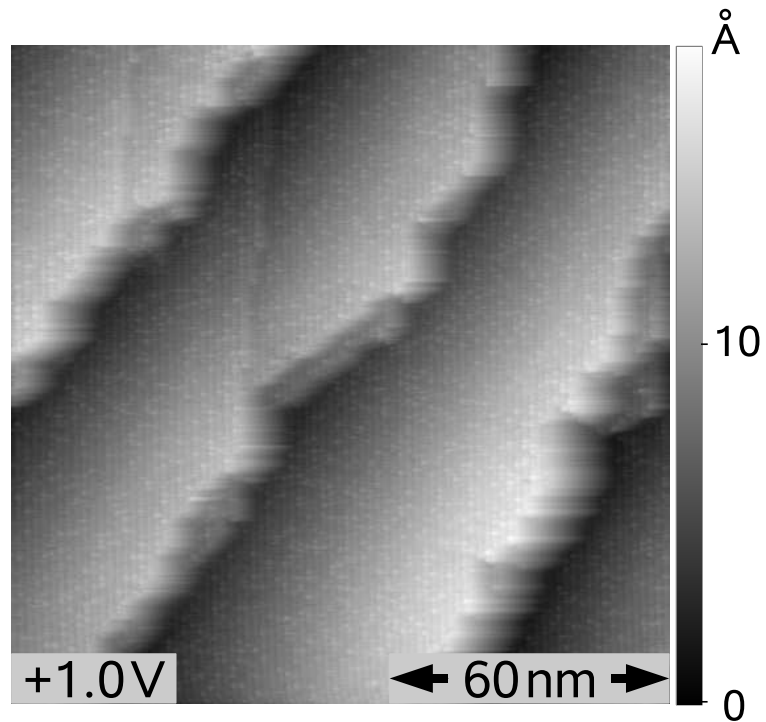


Abbildung 4.7: STM-Aufnahme auf einer vizinalen Si(111)-Probe mit 0.2 ML Au-Bedeckung; homogene Bereiche mit der Si(557):Au-Facette von  $150 \times 50 \text{ nm}^2$  werden durch schräg verlaufende zusätzliche Stufen begrenzt;  $U = +1 \text{ V}$ ,  $I = 1 \text{ nA}$ ,  $T = 152 \text{ K}$

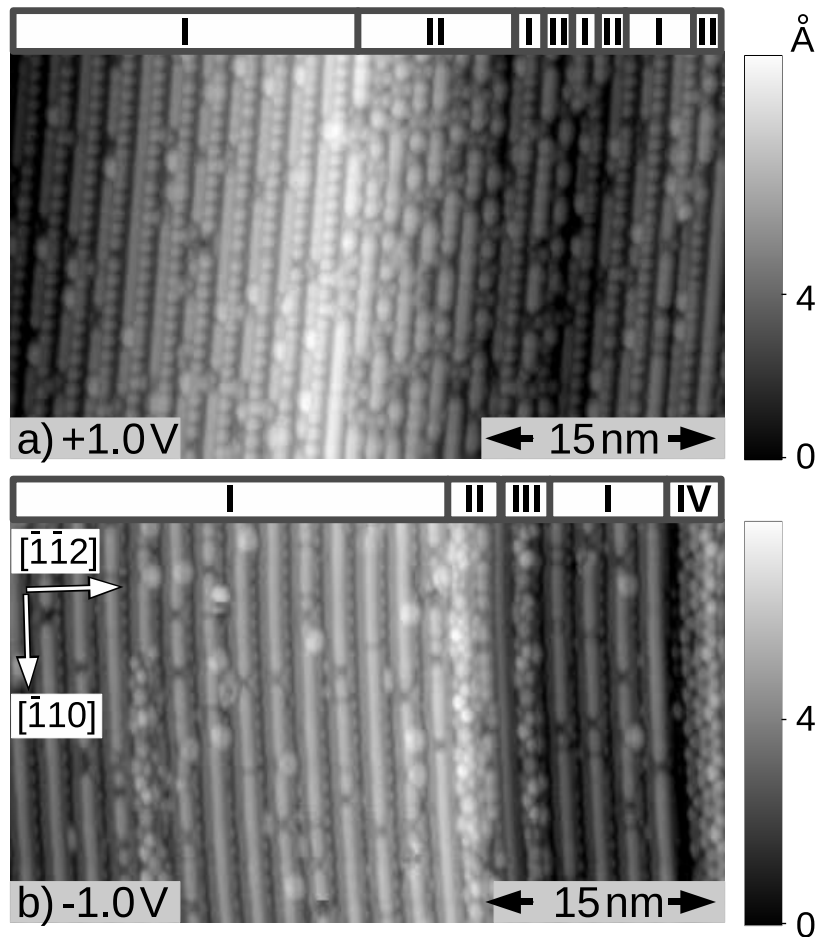


Abbildung 4.8: a) STM-Aufnahme auf einer vizinalen Si(111)-Probe mit 0.34 ML Bedeckung; im Bedeckungsbereich von 0.21 bis 0.34 ML wird die Si(557):Au (I) und die Si(335):Au-Facette (II) beobachtet;  $U = +1$  V,  $I = 1$  nA,  $T = 293$  K; b) STM-Aufnahme auf einer vizinalen Si(111)-Probe mit 0.16 ML Bedeckung; bei Bedeckungen unterhalb 0.18 ML wird eine Phasentrennung in die Si(557):Au-Rekonstruktion (I) und Si-Bereiche (II,III,IV) beobachtet;  $U = -1$  V,  $I = 1$  nA,  $T = 293$  K



dann abgestellt. Vor dem Einbau ins STM wurden die Proben am Karussell, das zur Aufbewahrung der Proben in der Analysechamber diente, auf Raumtemperatur abgekühlt. Von der Beendigung des Temperns bis zu den ersten Messungen im STM vergingen etwa 15-30 min. Es zeigten sich jedoch keine signifikanten Unterschiede in STM-Aufnahmen der Proben im untersuchten Parameterraum aufgrund der Temperaturbehandlung. Da die Parameter anderer Gruppen deutlich variierten, bei der Tempertemperatur beispielsweise zwischen  $T=700$  und  $950^\circ\text{C}$ , wurden einzelne Proben entsprechend der Angaben in den Arbeiten hergestellt. Auch hier wurden keine wesentlichen Unterschiede festgestellt. Als kritischer Parameter für die Probenqualität erwies sich dagegen der Restdruck in der Vakuumkammer, da die Proben Alterungseffekte aufgrund von Adsorbaten des Restgases zeigen (vgl. Kap. 5.1).

Durch erneutes Tempern unterhalb Rotglut bei einigen hundert  $^\circ\text{C}$  wird nahezu die ursprüngliche Probenqualität erreicht. Bei Proben, die bei Temperaturen oberhalb wahrnehmbarer Rotglut erneut getempert wurden, kam es zur Inselbildung.

Eine großflächige Charakterisierung von Oberflächenrekonstruktionen kann durch LEED-Messungen erfolgen. LEED (low energy electron diffraction) bezeichnet die Beugung von nahezu senkrecht zur Probenoberfläche eingestrahlten niederenergetischen Elektronen mit gleicher Energie und Einfallrichtung im Energiebereich von etwa 40 eV bis einigen hundert Elektronenvolt an periodischen Oberflächenstrukturen. Die gebeugten Elektronen werden auf einem Fluoreszenzschirm abgebildet und erzeugen dort Beugungsreflexe, die die Oberflächenperiodizität im reziproken Raum wiedergeben. Aufgrund der geringen Eindringtiefe von wenigen Atomlagen für Elektronen im benutzten Energiebereich ist die Methode sehr oberflächensensitiv. In Abb. 4.6 ist die LEED-Aufnahme einer präparierten Si(557):Au-Oberfläche mit etwa 0.2 ML Bedeckung dargestellt. Die Aufnahme zeigt ausschließlich die für die Si(557):Au-Oberfläche typische  $5\times 1$ -Periodizität [8, 55, 77] bei  $T=300$  K. Auch auf Proben mit  $10^\circ$ -Fehlschnitt gegen die  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung können demnach nahezu einphasige Si(557):Au-Proben hergestellt werden. Die markierten Beugungsreflexe entsprechen dem Beugungsbild einer fiktiven um  $10^\circ$  verkippten Si(111)- $1\times 1$ -Oberfläche und sind daher gegen den Fluoreszenzschirmmittelpunkt verschoben, wie man am mit einem weißen Kreis markierten (0,0) Reflex erkennt. Es wurden auch LEED-Messungen bei  $T=150$  K vorgenommen, es zeigte sich ebenfalls eine  $5\times 1$ -Periodizität [77]. Im Gegensatz dazu berichten Ahn et al.  $5\times 2$ -Reflexe sowohl bei Raumtemperatur als auch bei Temperaturen deutlich unterhalb  $T=260$  K [10].

In Abb. 4.7 ist die STM-Aufnahme eines Probenbereichs mit einer nominellen Bedeckung von 0.2 ML zu sehen. Man erkennt flache Terrassen mit ungefähr ca. 60 nm Breite und einer Länge von etwa 100 nm, die Bereichen mit (557)-Facette entsprechen. Die (557)-facettierten Bereiche werden durch schräg verlaufende zusätzliche Stufen unterbrochen, da das Substrat einen um etwa ein halbes Grad höheren Fehlschnitt von  $10^\circ \pm 0.5^\circ$  besitzt. Auf verschiedenen Proben bzw. Probenbereichen ergeben sich lokal Breiten der 557-Facette in  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung von wenigen Nanometern bis zu mehr als 100 nm ohne zusätzliche Stufen. Weiterhin führt die Fehlschnittvariation von  $0.5^\circ$ , zu einem leichten Fehlschnitt in oder gegen  $[1\bar{1}0]$ -Richtung und damit zu Stufen in diese Richtung. Auch hier werden Variationen von wenigen Nanometern bis zu Abständen der Stufen von etwa  $1\ \mu\text{m}$  beobachtet. In den STM-Aufnahmen wurden bevorzugt Bereiche mit (557)-

Facetten größer als  $50 \times 50 \text{ nm}^2$  untersucht, welche lokal auf fast allen Proben gefunden wurden. Die leichten Abweichungen von dem optimalen Fehlschnitt sollte daher keinen Einfluss auf die Untersuchungen der Si(557):Au-Rekonstruktion haben. Homogene Si(557):Au-Bereiche wurden im Bereich von etwa 0.18-0.22 ML Au-Bedeckung beobachtet.

Die STM-Aufnahmen in Abb. 4.8a und b zeigen den Einfluss von Abweichungen von einer homogenen Bedeckung. In Abb. 4.8b ist die STM-Aufnahme mit einer Au-Bedeckung von etwa 0.16 ML dargestellt. Bei Proben mit Bedeckung unterhalb 0.18 ML Au wurden vier unterschiedliche Bereiche beobachtet, Si(557):Au-Bereiche (I), gestufte Si(111) $7 \times 7$ -Bereiche (II), rekonstruierte Si-Bereiche (III) mit einer Terrassenbreite und Stufung wie die Si(557):Au-Rekonstruktion sowie Bereiche (IV), die eine zusätzliche Stufe enthielten, wie man es für Proben mit Fehlschnitt oberhalb  $9.45^\circ$  erwartet.

Bei Proben mit einer nominellen Bedeckung im Bereich von 0.21-0.34 ML Au bildeten sich an der Probenoberfläche zwei unterschiedliche Si:Au-Facetten aus. Die Bedeckung dieser Probenserie wurde anhand der Flussmeterparameter abgeschätzt (vgl. Kap. 3).

Abb. 4.8b zeigt die STM-Aufnahme einer Si:Au-Probe mit einer Bedeckung von etwa 0.34 ML. Bereich I in Abb. 4.8b kann als die Si(557):Au-Facette identifiziert werden [5, 10, 19, 22, 54], wohingegen es sich bei Bereich II um die Si(335):Au-Facette handelt [23]. Die unterschiedlichen Facetten können im STM durch die Bestimmung der Winkel relativ zu einer bekannten Oberflächenrekonstruktion genau bestimmt werden. Für die Si(335):Au-Facette werden sowohl Bereiche beobachtet, die homogen die (335)-Facette aufweisen, als auch isolierte Einzelfacetten. Die von Schöck beschriebenen Y-Strukturen bei einer Bedeckung von 0.22 ML wurden bei Proben oberhalb 0.2 ML nicht beobachtet [19].

Die Si(557):Au-Rekonstruktion besitzt eine optimale Bedeckung von 0.2 ML [11, 76, 77], die Si(335):Au-Facette eine optimale Bedeckung von 0.27 ML [11, 23]. Unter der Annahme, dass sich die Au-Konzentration als Summe der Konzentrationen der Teilbereiche ergibt, erhält man für die Proben in Abb. 4.8a eine Bedeckung von ungefähr 0.22 ML. Dies weicht deutlich von der abgeschätzten Aufdampftrate von 0.34 ML ab. Bei der Probenserie mit etwa 10 Proben oberhalb 0.21 ML ist die nominelle Bedeckung systematisch höher, als die aus der Phasentrennung abgeschätzte. Die Abweichung beträgt bis zu 0.1 ML.

Die vizinalen Si:Au-Proben sollten abhängig von der Bedeckung und dem Fehlschnitt eine oder mehrere bekannte Oberflächenphasen ausbilden. Vizinale Proben mit  $10^\circ$  sollten nur bis 0.21 ML ausschliesslich die Si(557):Au-Rekonstruktion und die Si(335):Au-Rekonstruktion ausbilden. Für Bedeckungen oberhalb 0.21 ML erwartet man die Ausbildung weiterer Rekonstruktionen wie Si(225):Au, Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ :Au oder Si(111)-(5 $\times$ 2):Au (vgl. Kap. 4.2). Es wurde allerdings nur auf zwei Proben mit Bedeckungen oberhalb 0.21 ML die Si(111)-(5 $\times$ 2):Au-Rekonstruktion beobachtet.

Abb. 4.9 zeigt die STM-Aufnahme einer Probe mit nominell 0.3 ML. Die Probe hat eine Berg- und Talmorphologie, wobei drei unterschiedliche Oberflächenphasen identifiziert werden können. Durch die Vielzahl der Grenzflächen wird dies erschwert. Die Zuordnung erfolgte durch die Bestimmung des Neigungswinkels einer Rekonstruktion gegen die Probenebene und durch anschliessenden Vergleich mit bekannten Si:Au-Rekonstruktionen.

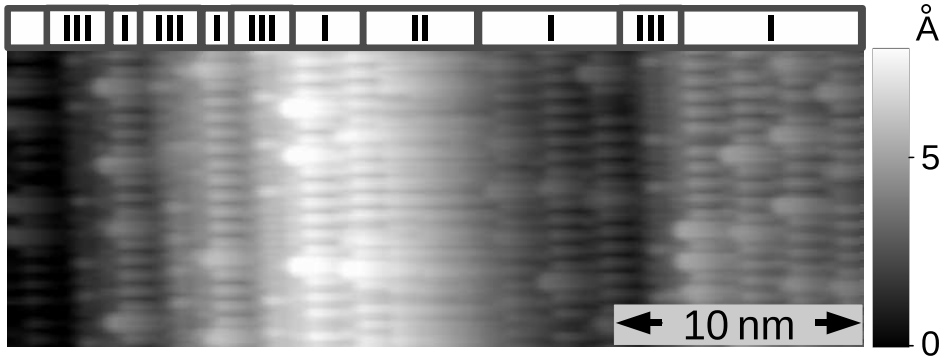


Abbildung 4.9: STM-Aufnahme einer vizinalen Si:Au-Probe bei 0.3 ML;  $U = +1$  V,  $I = 1$  nA,  $T = 77$  K

Die Si(557):Au-Rekonstruktion (I) und Si(335):Au-Rekonstruktion (II) bedecken dabei etwa 80 % der Oberfläche. Weiterhin wird die Si(111)- $5 \times 2$ -Rekonstruktion (III) beobachtet. Insbesondere konnte die für diese Oberfläche typischen hellen Erhebungen aufgelöst werden. Die Abschätzung der Bedeckung anhand der Rekonstruktionen ergibt mit 0.25 ML ebenfalls eine deutliche Abweichung von der nominellen Goldbedeckung.

Da die experimentell ermittelten Bedeckungen systematisch kleiner als die nominellen waren, können Fluktuationen in der Aufdampftrate als Ursache nahezu ausgeschlossen werden. Es muss daher eine Senke für das Gold in der Probenserie oberhalb 0.21 ML geben. Für die beobachtete Abweichung der Goldbedeckung sind verschiedene Erklärungen denkbar. Die exakte Bestimmung der Aufdampftrate im Submonolagenbereich ist schwierig. So wird das Verschwinden der Si(111)- $7 \times 7$ -Rekonstruktion in LEED-Messungen von Minoda et al. [55] mit 0.15 ML Au angegeben, in STM-Messungen von Altmann et al. [54] mit 0.2 ML und in den hier vorliegenden Messungen 0.18 ML. Ein Fehler in der Kalibrierung kann daher nicht von vornherein ausgeschlossen werden. Allerdings sollte davon das Verhältnis der Bedeckungen zweier unterschiedlicher Oberflächenrekonstruktionen unberührt bleiben. Die Bedeckungsdifferenzen können daher nicht auf einen Kalibrierungsfehler zurückgeführt werden.

Robinson et al. berichten für wiederholtes Tempern bei  $T = 850^\circ\text{C}$  die Bildung von Goldinseln [77]. Diese könnten überschüssiges Gold einlagern. Bei Proben, die wiederholt oberhalb einsetzender Rotglut getempert werden, wird in STM-Aufnahmen Inselbildung beobachtet. In Abb. 4.10a zeigt die STM-Aufnahme einer Si:Au-Probe mit der Si(557):Au-Rekonstruktion nach wiederholtem abwechselndem Tempern bei  $T = 600\text{--}800^\circ\text{C}$  und Abkühlen auf Raumtemperatur. Neben den Bereichen mit Si(557):Au-Rekonstruktion werden Inseln mit einer mittleren Größe von etwa  $100\text{ nm}^2$  beobachtet. Diese bedecken etwa ein Zehntel der Probenoberfläche. Nach der ersten Präparation zeigte diese Probe nahezu keine Inseln. Die Inselbildung hängt dabei nicht von der Tempordauer ab. Mit jedem erneuten Tempern gab es eine Tendenz zur Zunahme der Inseln. Diese bildeten sich bevorzugt an den Stufenkanten. Dies deutet auf einen Nichtgleichgewichtsprozess beim

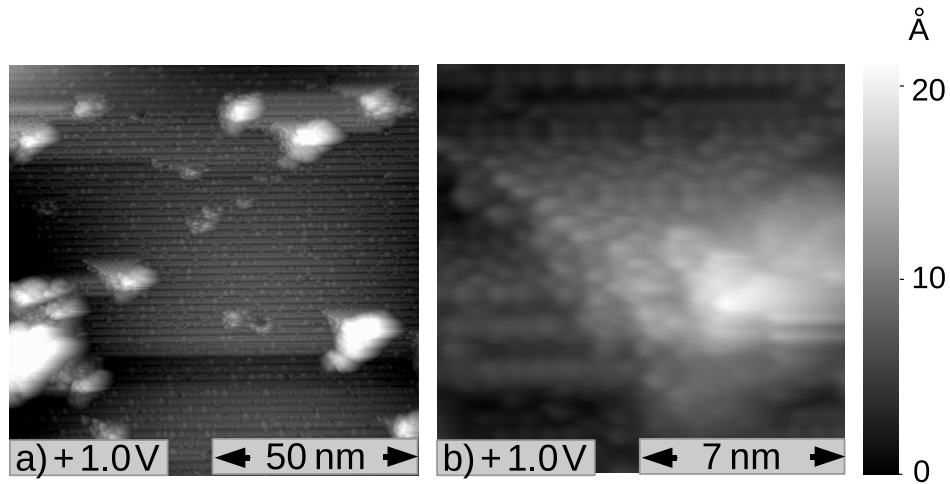


Abbildung 4.10: a) STM-Aufnahme einer vizinalen Si-Probe mit 0.2 ML Au mit Inseln nach fünfmaligem abwechselndem Tempern bei  $T=600-800^{\circ}\text{C}$  und Abkühlen auf Raumtemperatur;  $U= +1\text{ V}$ ,  $I= 0.15\text{ nA}$ ,  $T= 293\text{ K}$ ; b) Insel mit Si(111)- $7\times 7$ -Rekonstruktion;  $U= +1\text{ V}$ ,  $I= 0.15\text{ nA}$ ,  $T= 293\text{ K}$

Erwärmen oder Abkühlen der Probe hin, der zur Inselbildung führt. Abb.4.10b zeigt eine Insel mit atomarer Auflösung. Auf der Insel bildet sich die Si(111)- $7\times 7$ -Rekonstruktion, insbesondere erkennt man die markanten “corner holes”. Dies deutet darauf hin, dass es sich bei den beobachteten Inseln um Si-Inseln handelt. Das STM ermöglicht, von Ausnahmen abgesehen, keine Bestimmung der chemischen Zusammensetzung einer Probe. Daher kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich auch Goldinseln auf der Oberfläche bilden. Da die Inseln eher im Zusammenhang mit dem Temperaturverlauf bei der Präparation stehen und weiterhin fast nur die Si(557):Au-Rekonstruktion auf den wiederholt präparierten Proben beobachtet wird, bildet wenn überhaupt nur ein kleiner Teil des Goldes Inseln. Weiterhin wird eine erhebliche Abweichung der Goldbedeckung bereits auf erstmalig präparierten Proben mit geringer Inseldichte beobachtet, so dass die Bildung von Goldinseln die Abweichungen in der Goldbedeckung nicht befriedigend erklären kann.

Eine weitere Möglichkeit wäre die Existenz einer Senke für das aufgedampfte Gold durch Desorption oder Diffusion. Auger-Elektronenspektroskopieuntersuchungen der Bedeckung von Au auf Si(111)-Oberflächen von Le Lay et al. ergeben eine lineare zeitliche Abnahme der Goldbedeckung  $\Theta(t)$  für Bedeckungen zwischen 0.2-1.5 ML [82] :

$$\Theta(t) = \Theta(0) - B \exp\left(-\frac{E_{\text{Au}}}{k_{\text{B}}T}\right)t \quad (4.1)$$

Dabei ist  $B$  eine Proportionalitätskonstante,  $E_{\text{Au}}$  ist die Bindungsenergie der Goldatome. Beide Parameter unterscheiden sich für verschiedene Oberflächenrekonstruktionen. Lelay et al. führen die Abnahme der Goldbedeckung in einem kinetischen Modell auf Desorp-

Temperatur (°C)	Temperdauer (min)	Desorption (ML)	$E_{\text{Au}}$ (eV)
810	20	0.042	3.72
810	20	0.02	3.79
830	20	0.042	3.79
900	20	0.45	3.79

Tabelle 4.1: Desorption gemäß Gl. 4.1 mit  $B = 7 \cdot 10^{12}$  ML/s,  $E_{\text{Au}}$ : Sublimationsenergie

tion zurück [82]. Die Desorptionsrate zeigt ein aktiviertes Temperaturverhalten. Für die Si(111)-5×2-Rekonstruktion werden die Parameter  $B = 7 \cdot 10^{12}$  ML/s und  $E_{\text{Au}} = 3.79$  eV bestimmt [82].

Um den Einfluss der Präparationsparameter auf die Probenqualität festzustellen, wurden Temperatur und Temperdauer variiert. Die Herstellung der Si:Au-Probenserie mit Bedeckungen oberhalb 0.2 ML fand meist im Temperaturbereich von  $T = 800$ - $830^\circ\text{C}$  statt. Die Temperdauern variierten zwischen 5 min und 30 min. In Tab. 4.1 wurde unter der Annahme einer linearen Desorption von Au von der vizinalen Si:Au-Oberfläche eine Abschätzung der desorbierten Goldmenge für verschiedene Parameter berechnet, die sich an den Parametern für die Si(111)-5×2-Rekonstruktion orientieren. Es zeigt sich, dass eine Änderung der Sublimationsenergie des Goldes um 70 meV oder eine Temperaturerhöhung um  $\Delta T = 20^\circ\text{C}$  zu einer Verdopplung der Desorption führt. Die Abschätzung der Desorption liefert weiterhin die richtige Größenordnung, es wurden in den Messungen Abweichungen in der Goldbedeckung bis zu etwa 0.1 ML beobachtet. Bei einer weiteren für 60 min bei etwa  $T = 900^\circ\text{C}$  getemperten Probe mit nominell 0.2 ML Au-Bedeckung wurde nach dem Tempern eine gestufte Si(111)-7×7-Oberfläche beobachtet (vgl. Kap. 4.1). Eine Desorption größer als 0.2 ML ergibt sich ebenfalls aus der abgeschätzten Desorption. Aufgrund der qualitativen Übereinstimmung mit dem Desorptionsmodell der Si(111)-5×2-Rekonstruktion ist Desorption als Ursache für die Abweichungen in der Goldbedeckung der aus Aufdampfrate bestimmten und der aus den Rekonstruktionen abgeschätzten Bedeckung bei Messungen der Probenserie oberhalb 0.2 ML naheliegend. Bei etwa  $T = 810$ - $830^\circ\text{C}$  und 10-20 min Temperdauer scheint Desorption für die Probenpräparation von Si(557):Au-Proben in Submonolagenbereich relevant zu werden. STM-Messungen als lokale Messmethode liefern aufgrund von lokalen Schwankungen in der Probenbedeckung keine exakten Werte für die Desorption. Eine Bestimmung der zwei unabhängigen Parameter des Desorptionsmodell ist daher nicht möglich.

Es konnten somit reproduzierbar nahezu einphasige Si(557):Au-Proben hergestellt werden. Anzeichen für Desorption wurden bei diesen Proben nicht beobachtet. Die Schwankung in der nominellen Au-Bedeckung bei nahezu einphasigen Si(557):Au-Proben in den STM-Aufnahmen beträgt etwa 10 %. Die im folgenden diskutierten Proben wurden unter  $(T, t)$ -Bedingungen hergestellt, die einer Desorption von weniger 10 % entsprachen. Die vermutete Desorption erschwert die Bestimmung der genauen Bedeckung, davon sollten allerdings die Resultate die Rastertunnelmikroskopie und der Rastertunnelspektroskopie

#### *4 Morphologie vizinaler Si(111)- und Si(111):Au-Oberflächen*

unbeeinflusst bleiben.

# 5 Quasi-eindimensionale Rekonstruktionen vizinaler Si(111):Au-Oberflächen

Vizinale Si(111)-Oberflächen bilden - wie in Kap. 4.2 beschrieben - bei Goldbedeckungen im Submonolagenbereich verschiedene stabile eindimensionale Rekonstruktionen aus. Si(111)-5×2:Au bildet sich auf (111)-Terrassen, Si(775):Au, Si(553):Au, Si(557):Au, Si(335):Au sowie Si(337)×2:Au auf stark gestuften Si(111)-Oberflächen (vgl. Abb. 4.4). Als Gemeinsamkeit besitzen diese Oberflächen quasi-eindimensionale elektronische Bänder. Auf der Si(111)-5×2-Rekonstruktion wird ein Band mit quasi-eindimensionalen Charakter nahe der Fermikante beobachtet [83]. Dieses Band ist allerdings halbleitend, mit einer Bandlücke größer als 0.2 eV [84]. Auf vizinalen Substraten weisen die Si:Au-Rekonstruktionen zwei oder drei quasi-eindimensionale Oberflächenbänder auf [8–11, 13, 14]. Die unterschiedlichen Si:Au-Rekonstruktionen besitzen dabei immer zwei Oberflächenbänder mit einer sehr ähnlichen Dispersion, wie in Abb. 5.1 skizziert. Dies legt ein gemeinsames Oberflächenstrukturelement nahe, welches die zwei ähnlichen Bänder bedingt. Mindestens eines der Oberflächenbänder weist metallisches Verhalten auf, die restlichen Bänder besitzen Bandlücken kleiner 0.1 eV bei der Fermienergie. Für Si(553):Au, Si(337)×2:Au sowie Si(557):Au wird eine Temperaturabhängigkeit der metallischen quasi-eindimensionalen Bänder berichtet mit dem Öffnen einer Bandlücke unterhalb Raumtemperatur [8, 10, 13, 14].

Die Si(557):Au-Rekonstruktion wurde von drei Gruppen mittels winkelaufgelöster Photoemissionsspektroskopie (ARPES) untersucht. Segovia et al. berichten von zwei metallischen quasi-eindimensionalen Oberflächenbändern mit ähnlicher Dispersion bei  $T = 300$  K ohne ausgeprägte Fermikante und einem Verschwinden der spektralen Intensität in der Photoemission nahe der Fermienergie bei  $T = 16$  K. Dies wurde als Anzeichen für Nicht-Fermiflüssigkeitsverhalten im Modell der Luttingerflüssigkeit gedeutet [8]. Losio et al. berichten dagegen von zwei metallischen Bändern bei  $T = 100$  K, welche die Fermikante an unterschiedlichen reziproken Gittervektoren schneiden, im Widerspruch zum Luttingerflüssigkeitsverhalten [9, 35]. Ahn et al. beobachten nur bei einem der beiden Bänder metallisches Verhalten mit einer definierten Fermikante bei Raumtemperatur [10]. Unterhalb  $T_P = 260$  K öffnet sich eine Bandlücke, welche bei etwa  $T = 120$  K mit 40 meV voll ausgeprägt ist. Ahn et al. interpretieren dies als Peierlsübergang [10]. Dies wird durch ihre STM und STS-Messungen unterstützt [10, 21]. Der Temperaturverlauf der Bandlücke lässt sich mit dem Vorliegen einer schwachen Elektron-Phonon-Kopplung erklären.

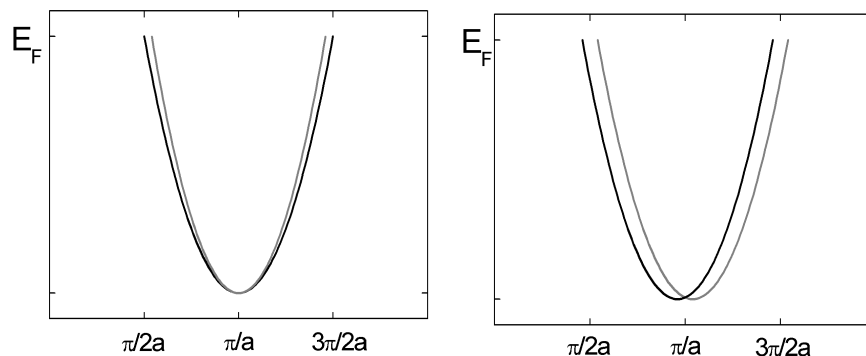


Abbildung 5.1: Dispersion der eindimensionalen Bänder der Photoemission in  $k_x$ -Richtung; a) Dispersion unter Annahme zweier ähnlicher Bänder [10]; b) Dispersion für Spin-Bahn aufgespaltene Bänder [16, 18]

Das zweite Band wird mit einer Bandlücke von 50 meV ohne Temperaturabhängigkeit beschrieben, allerdings existiert eine endliche Zustandsdichte an der Fermienergie. Crain et al. berichten metallisches Verhalten der beiden elektronischen Bänder bis herab zu  $T = 150$  K mit einer Unsicherheit von 50 meV durch Photospannungen. Losio et al. berichtet von einer erhöhten Intensität an der Fermikante für Photonenenergien von 27 eV und 34 eV [9, 11]. Die Anregungsenergie ist höher als die von Ahn et al. und Segovia et al. benutzten Photonenenergien von  $h\nu = 21.2$  eV der He I-Linie [8, 10]. Crain et al. und Losio et al. untersuchen allerdings nicht die Temperaturabhängigkeit.

Eine alternative Beschreibung der zwei quasi-eindimensionalen Bänder der Si(557):Au-Rekonstruktion ergibt sich aus DFT-Rechnungen der Bandstruktur auf Grundlage eines Strukturmodells von Sanchez-Portal et al. [15–17] (vgl. Kap. 5.3). Ein dispersives Band der Si:Au-Bindungen spaltet durch Spin-Bahn-Kopplung in zwei Bänder mit entgegengesetzter Spinorientierung auf (vgl. Abb. 5.1b) [16]. Oberhalb der Fermienergie wird eine Bandlücke von etwa 0.4 eV vorhergesagt. Die Temperaturabhängigkeit der quasi-eindimensionalen Bänder an der Fermikante ergibt sich als zeitliche Mittelung der elektronischen Zustände des Grundzustands der Si(557):Au-Rekonstruktion sowie der elektronischen Zustände von thermisch angeregten Oberflächenstrukturen der Si(557):Au-Rekonstruktion. Spin-Bahn-Kopplung (Rashba-Typ) erfordert das Fehlen von Inversionssymmetrie, welches auf Oberflächen der Fall ist. Die Aufspaltung von Zuständen unterschiedlicher Spinorientierung ist proportional zum Wellenvektor  $k$ . Dies ist im Einklang mit den Photoemissionsdaten [16]. Auch erscheint die Spin-Bahn-Aufspaltung für die Si:Au-Bindung plausibel. Eine Aufspaltung durch Spin-Bahn-Kopplung wird auch für den Oberflächenzustand auf Au(111) berichtet [85]. Indirekte Hinweise liefern Elektronen-Energieverlustspektroskopie-Messungen (EELS) von Nagao et al. an der Si(557):Au-Rekonstruktion [86]. Die beobachtete Anregung lässt sich am besten als Intra-bandplasmon eines der spinaufgespaltenen Bänder erklären. Eine direkte Ermittlung der Spinpolarisation der Oberflächenbänder ist aufgrund der kleinen Signalamplitude nicht möglich [18]. Für die Si(553):Au-Rekonstruktion, einer weiteren quasi-eindimensionalen



Si:Au-Rekonstruktion auf einer vizinalen Si(111)-Oberfläche, berichten Barke et al. von einer Bandlücke von 85 meV auf zwei ähnlichen quasi-eindimensionalen elektronischen Bändern etwa 180 meV unterhalb der Fermienergie bezogen auf den Schwerpunkt der Bandlücke [18]. Im reziproken Raum liegen die Bandlücken symmetrisch zur Zonenmitte der ersten Brillouin-Zone. Da die Rashba-Spin-Bahn-Kopplung die spinaufgespaltenen Bänder im reziproken Raum verschiebt (vgl. Abb. 5.1b), wird dies als Öffnen einer Bandlücke in der Zonenmitte der Spin-Bahn aufgespaltenen Bänder interpretiert. Diese zwei quasi-eindimensionale Bänder werden auf allen quasi-eindimensionalen Si:Au-Rekonstruktionen vizinaler Si(111)-Oberflächen beobachtet. Dies kann als Hinweis auf Spin-Bahn-Kopplung als Ursache der zwei ähnlichen Oberflächenbänder auf Si(557):Au gewertet werden.

Lipton-Duffin et al. ermitteln in inversen Photoemissionsspektroskopiemessungen (IPES) an der Si(557):Au-Rekonstruktion ein unbesetztes Band mit negativer Krümmung, der  $\Gamma$ -Punkt des Bandes liegt  $0.4 \pm 0.4$  eV oberhalb der Fermikante, welche vermutlich bei  $(0.6 \pm 0.12) \pi/a_{[1\bar{1}0]}$  geschnitten wird [87]. Dieses unbesetzte Band schließt an die quasi-eindimensionalen Bänder der Photoemission an und steht damit im Einklang mit den CDW-Szenario. Aufgrund der Unsicherheit in der Energie lässt sich das Band der IPES-Messungen auch einem Band der Bandstrukturechnungen von Sanchez-Portal et al. zuordnen [15]. Weitere Information über die elektronische Struktur liefern 2-Photonen-Photoemissionssmessungen (2-PPE) von Rügheimer et al. [88]. Es werden drei Zustände am  $\Gamma$ -Punkt nahe der Fermikante detektiert, zwei davon in der Bandlücke. Des Weiteren wurde die Si(557):Au-Oberfläche meist bei Raumtemperatur mittels STM [5, 10, 19–22, 54, 89] und STS [19–21, 89], LEED [8, 10, 20, 55, 77], RHEED (reflection high energy electron diffraction) [76] und Röntgendiffraktion (XRD) [77] untersucht.

## 5.1 Rastertunnelmikroskopie bei Raumtemperatur

In Abb. 5.2 sind STM-Aufnahmen der Si(557):Au-Oberfläche der besetzten und unbesetzten Zustände bei Raumtemperatur abgebildet. Die Si(557):Au-Facette bildet eindimensionale Strukturen entlang der Stufenkanten in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung aus. Diese wiederholen sich periodisch in  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung. Die Si(557):Au-Rekonstruktion bildet sich auf einer Si(111)-Terrasse der Breite von  $5 \frac{2}{3}$  Siliziumreihen in  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung, die von einer monoatomaren Stufe begrenzt wird (vgl. Abb. 4.4). Daraus ergibt sich eine Periode von 1.92 nm senkrecht zu den Stufenkanten. In den unbesetzten Zuständen bei  $U = +1$  V in Abb. 5.2a erkennt man zwei Doppelketten, die im weiteren mit R und C bezeichnet werden. C erscheint als höherliegende Kette mit kreisförmigen Erhebungen im Abstand von  $2 a_{[1\bar{1}0]}$ . R wird dagegen eher als diffuser Streifen abgebildet. Man kann aber auch auf R runde Erhebungen mit der Periode  $2 a_{[1\bar{1}0]}$  erkennen [19, 21, 22, 54]. Diese Erhebungen haben eine lokal stark variierende Korrugation und sind in dem mit den weissen gestrichelten Linien gekennzeichneten Bereichen am deutlichsten ausgeprägt. In der STM-Aufnahme der besetzten Zustände bei  $U = -1$  V in Abb. 5.2b wird neben R und C eine weitere mit B bezeichnete eindimensionale Reihe aufgelöst. Auf den Streifen R erkennt man elliptische Grundeinheiten im Abstand von  $a_{[1\bar{1}0]}$ . Auf der Kette C werden

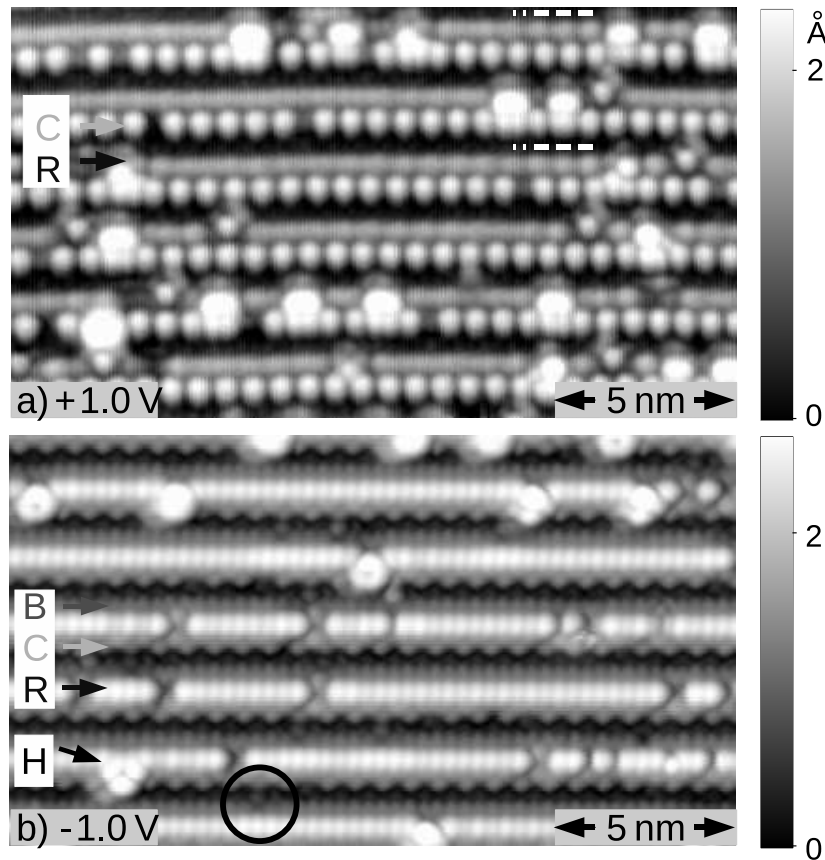


Abbildung 5.2: STM-Aufnahmen der Si(557):Au-Rekonstruktion bei  $T = 293$  K; B, C und R bezeichnen verschiedene eindimensionale Strukturen; a)  $U = +1$  V,  $I = 0.3$  nA; b)  $U = -1$  V,  $I = 0.15$  nA; H markiert helle Erhebungen; schwarzer Kreis: Defekt auf B

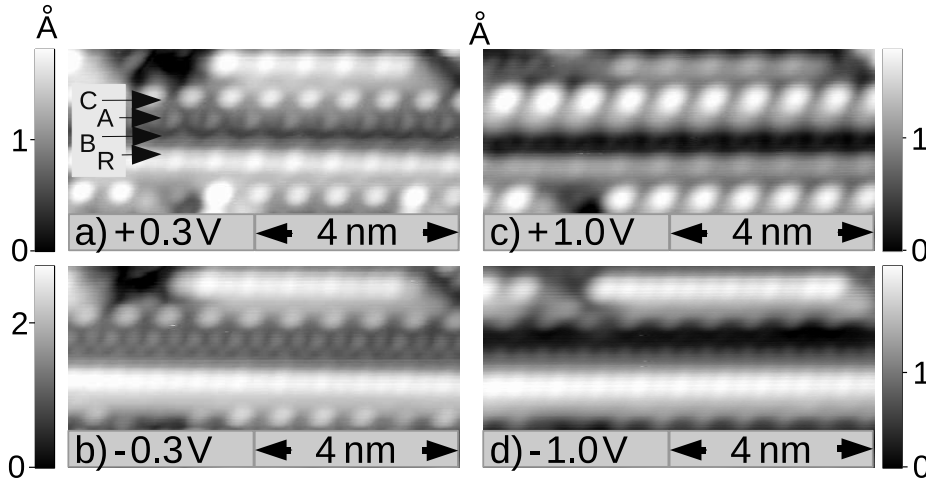


Abbildung 5.3: a)-d) Spannungsabhängige Messungen der Si(557):Au-Oberfläche bei Raumtemperatur; insgesamt werden vier eindimensionale Strukturen R, C, A und B beobachtet; a)  $U = +0.3$  V,  $I = 0.05$  nA; b)  $U = -0.3$  V,  $I = 0.05$  nA; c)  $U = +1$  V,  $I = 0.05$  nA; d)  $U = -1$  V,  $I = 0.05$  nA

die Erhebungen halbkreisförmig aufgelöst. Der Streifen R wird im Gegensatz zu den unbesetzten Zuständen höherliegend als C abgebildet. Aussagen über die "Höhe" beziehen sich bei den gezeigten STM-Aufnahmen aber immer auf die Projektion der Si(557):Au-Rekonstruktion in die (557)-Ebenen.

In Abb. 5.3 sind STM-Aufnahmen eines defektarmen Probenausschnitts bei  $U = \pm 1$  V und  $U = \pm 0.3$  V gezeigt, die mit der gleichen Tunnelspitze aufgenommen wurden. Bei  $U = \pm 0.3$  V kann neben R, C und B noch eine weitere, mit A bezeichnete, eindimensionale Struktur aufgelöst werden. In Abb. 5.3a erkennt man auf der A-Kette elliptische Erhebungen mit einer Periodenlänge von  $2 a_{[1\bar{1}0]}$ , bei  $U = -0.3$  V in Abb. 5.3b werden auf der A-Kette eher kreisförmige Erhebungen im Abstand  $a_{[1\bar{1}0]}$  abgebildet. Alle mit dem STM aufgelösten Substrukturen in der Einheitszelle besitzen eine Periode von  $2 a_{[1\bar{1}0]}$ . Die in den STM-Messungen der Si(557):Au-Oberfläche ermittelte Periodizität beträgt damit  $(5 \times 2)$  im Gegensatz zu LEED-Messungen [9, 19] (vgl. Kap. 4.3). Hierauf wird im weiteren noch eingegangen. Bei allen Tunnelspannungen konnte die Kette C aufgelöst werden. Der bekannte Abstand aufeinanderfolgender Doppelketten und die periodischen Erhebungen auf C ermöglichen, die Längen in den STM-Aufnahmen durch eine Probenskala zu kalibrieren. Dies wurde in allen STM-Aufnahmen dieser Arbeit berücksichtigt. Ein Vergleich der Längen des R-Segments am oberen Bildrand in Abb. 5.3c und d der besetzten und unbesetzten Zustände bei  $U = \pm 1$  V zeigt, dass die R-Segmente in den besetzten Zuständen um  $2 a_{[1\bar{1}0]}$  länger als in den unbesetzten Zuständen sind [22, 90]. Crain et al. führen dies auf die Ausbildung von "Endzuständen" zurück [90]. Dies wird in Kap. 5.5 ausführlich diskutiert.

Anhand der STM-Aufnahmen in Abb. 5.2 und Abb. 5.3 kann der Einfluss der Tunnel-

spitzen auf die STM-Aufnahmen gezeigt werden. Die Korrugation bei Raumtemperatur lag vielfach nahe der Grenze des Auflösungsvermögens. Abhängig von diesem erhöht sich die Korrugation, und es können weitere Substrukturen detektiert werden. Bei Tunnelspitzen mit dem höchsten Auflösungsvermögen wie in Abb. 5.2b bei  $U = -1$  V wird auf R eine elliptische Substruktur beobachtet, wohingegen der Streifen R bei  $U = -1$  V in Abb. 5.3d eher als diffuser Streifen abgebildet wird. Bei noch schlechterer Auflösung kann keine Korrugation mehr auf R detektiert werden (vgl. Abb. 4.8). Die Auflösung der Tunnelspitze wurde an der Abbildung der C-Kette bei  $U = -1$  V festgemacht. Bei hoher Auflösung wird sie deutlich abgebildet (Abb. 5.2b), bei mittlerer nur diffus und teilweise von dem Streifen R überlagert (Abb. 5.3d), während bei schlechter Spitzenqualität nur R aufgelöst wird. Bei der Tunnelspektroskopie mit stumpfen Tunnelspitzen kann daher auch Zustandsdichte des Streifens R auf der C-Reihe detektiert werden (vgl. Kap. 6.2). Befindet sich die Tunnelspitze in der Nähe einer Stufe, so ist unter Umständen der Abstand zwischen dem untersten Atom der Tunnelspitze und der Probe nicht der kleinste Abstand. Die Folge ist ein Spitzenartefakt, bei dem die Stufe zweimal, um wenige Ångström gegeneinander versetzt, in der STM-Aufnahme abgebildet wird. Dies wurde auf den nanofacettierten Proben häufig beobachtet. So könnte beispielsweise die B-Struktur in Abb. 5.2b ein Abbild des Streifens R sein. Durch die Analyse der Defekte kann dies überprüft werden. Der dunkle Kreis in Abb. 5.2b markiert einen Defekt auf B. Der Streifen R ist an dieser Probenposition defektfrei, so dass bei der B-Struktur ein Spitzenartefakt ausgeschlossen werden kann.

## Oberflächendefekte

Die Si(557):Au-Proben sind sehr reich an Oberflächendefekten. Auf dem Streifen R befinden sich helle Erhebungen H (vgl. Abb. 5.2b). Diese Erhebungen H ähneln den Erhebungen auf der Si(111)- $5 \times 2$ -Oberfläche, daher handelt es sich wahrscheinlich um zusätzliche Si-Atome [91]. In Abb. 5.2b lässt sich eine Unterstruktur von H erahnen, so dass es sich möglicherweise um einen Ring aus drei Si-Atomen handelt. Auf die Bedeckung der Proben mit den Erhebungen H wird im weiteren nochmals eingegangen. Der Streifen R wird z.B. durch als Fehlstellen erscheinende Defekte sowie durch helle Erhebungen H auf dem Streifen R unterbrochen (vgl. Abb. 5.2b). Bei frisch präparierten Proben beträgt der mittlere Abstand zwischen zwei Fehlstellen auf R bis zu 15 nm. Der mittlere Abstand der Fehlstellen nimmt zeitlich ab. Die Unterbrechungen des Streifens R betragen meist  $1-2 a_{[1\bar{1}0]}$ . Moleküle des Restgases verursachen vermutlich eine Alterung der Proben. Experimentell wurde dies durch kurzzeitiges Ausschalten der Ionengetterpumpen oder durch einen Transfer der Proben für einige 10 min in die Präparationskammer, die im allgemeinen einen um etwa eine Größenordnung höheren Restdruck hat, überprüft. Da Adsorptionsplätze oft an den Stufenkanten liegen, kann dies als Hinweis auf eine Zuordnung von R zur Stufenkante dienen. Eine zeitliche Zunahme der Fehlstellen bei ähnlicher Defektdichte wird ebenfalls für die Si(553):Au-Oberfläche berichtet [90], die ebenfalls das Strukturelement R aufweist. Unter Einbeziehung der

mit H bezeichneten Defekte beträgt die mittlere Länge der R-Segmente 3-10 nm. Da die Länge der R-Segmente in den besetzten und unbesetzten Zuständen sich immer um  $2 a_{[1\bar{1}0]}$  unterscheidet, erzeugen auch Adsorbate diese Längendifferenz. Unterschiede zwischen Adsorbaten und möglichen Fehlstellen wurden nicht beobachtet, so dass es sich bei den Defekten möglicherweise ausschließlich um Adsorbate handelt.

Die markierte Adatomkette C in Abb. 5.2 b weist zwei Defekte auf, zwischen denen der Abstand aufeinanderfolgender Erhebungen  $3a_{[1\bar{1}0]}$  anstatt  $2a_{[1\bar{1}0]}$  beträgt. Die Si(557):Au-Rekonstruktion besitzt zwei Domänen, die um  $a_{[1\bar{1}0]}$  gegeneinander versetzt sind. Die  $3a_{[1\bar{1}0]}$ -Defekte auf C können daher als Grenze zwischen zwei Domänen der Si(557):Au-Rekonstruktion angesehen werden. Die mittlere Länge einer solchen Domäne beträgt 10-20 nm. Das Auftreten von zwei Domänen auf der Nanometerskala erklärt auch, dass in räumlich mittelnden LEED-Messungen nicht die  $5 \times 2$ -Überstruktur, sondern eine  $5 \times 1$ -Periodizität gesehen wird (vgl. Abb. 4.6) [9, 19].

## Bedeckung mit Defekten vom Typ H

In Abb. 5.4a dargestellt ist die Bedeckung der Si(557):Au-Oberfläche mit den Erhebungen H in Abhängigkeit von der mit dem Schwingquarz bestimmten Goldbedeckung  $n_{Au}$ . Bestimmt man alternativ die Au-Bedeckung  $n$  aus der Rekonstruktion, so lassen sich Proben mit den Oberflächenphasen Si(557):Au und Si(111)- $7 \times 7$  (Dreiecke), die eine Bedeckung unterhalb der optimalen Bedeckung  $n_{opt} = 0.18$  ML der Si(557):Au-Rekonstruktion haben sowie Proben mit ausschließlich der Si(557):Au-Rekonstruktion bzw. der Si(557):Au-Rekonstruktion und der Si(335):Au-Rekonstruktion (Quadrate), die eine Bedeckung oberhalb  $n_{opt}$  haben, unterscheiden. Die Bedeckung mit H-Erhebungen steigt tendenziell mit der Au-Bedeckung an. Aufgrund der geringen Anzahl an Messpunkten und der Unsicherheiten in der Bestimmung der Aufdampftrate ist keine genaue Aussage über die Abhängigkeit von der Au-Bedeckung möglich. Proben unter- beziehungsweise oberhalb der optimalen Bedeckung deuten jedoch einen Sprung in der Bedeckung mit H-Erhebungen bei der optimalen Au-Bedeckung an. In Abb. 5.4b sind die Bedeckungen mit den H-Erhebungen bei (557)/ $7 \times 7$ -Proben (Dreiecke) sowie (557)/(335)-Proben (Quadrate) dargestellt. Zusätzlich zu Abb. 5.4a sind auch weitere Messungen, bei denen die nominelle Bedeckung mit dem Flussmeter bestimmt wurde, gezeigt. Die Zuordnung über die Rekonstruktionen der vizinalen Si(111):Au-Oberfläche ermöglicht eine eindeutige Unterscheidung von Si(557):Au-Proben mit Au-Bedeckungen ober- und unterhalb der optimalen Bedeckung  $n_{opt}$ .

Die Bedeckungen mit H-Erhebungen auf (557)/ $7 \times 7$ -Proben lag bei 0.0025-0.006 ML (vgl. Abb. 5.4b), also ein Defekt alle 15-40 Oberflächenelementarzellen. Bei (557)/(335)-Proben wurde eine Bedeckung von 0.007-0.025 ML festgestellt, also ein Defekt alle 4-15 Oberflächenelementarzellen.

Die Bedeckung der Si(557):Au-Oberfläche mit H-Erhebungen unterhalb der optimalen Goldbedeckung ist etwas geringer als die von Kirakosian et al. berichtete Bedeckung von 0.01 ML für die Si(557):Au-Rekonstruktion, wohingegen die höchste Defektdich-

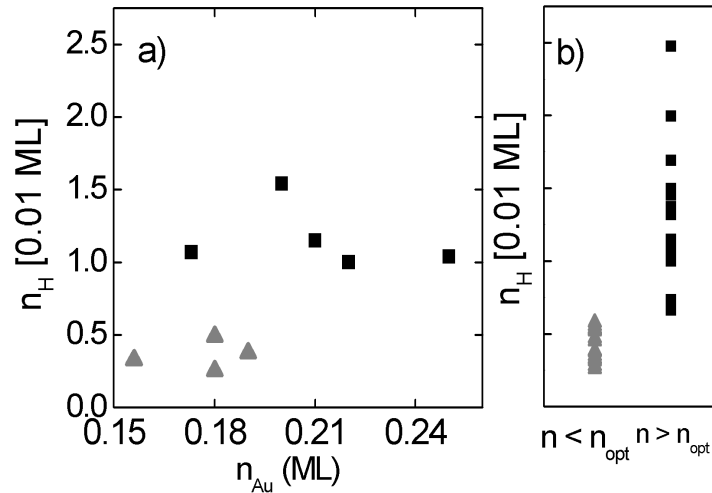


Abbildung 5.4: Bedeckung mit H-Erhebungen in STM-Messungen der Si(557):Au-Rekonstruktion :

$\blacktriangle$  - Si(557):Au-Proben mit Resten der Si(111)- $7 \times 7$ -Rekonstruktion, die aus der Rekonstruktion ermittelte Au-Bedeckung  $n$  liegt unterhalb der optimalen Goldbedeckung  $n_{opt} = 0.18$  ML der Si(557):Au-Rekonstruktion;

$\blacksquare$  - Si(557):Au-Proben mit ausschließlich Si:Au-Rekonstruktionen, die aus der Rekonstruktion ermittelte Au-Bedeckung  $n$  liegt oberhalb der optimalen Goldbedeckung  $n_{opt}$

a) Verteilung der H-Erhebungen in Abhängigkeit der nominellen Au-Bedeckung  $n_{Au}$  im Bereich  $0.2 \pm 0.05$  ML; b) Bedeckung mit H-Erhebungen für alle Si:Au-Proben mit einer Au-Bedeckung  $n < n_{opt}$  sowie  $n > n_{opt}$

te eher der für die Si(111)- $5 \times 2$ -Rekonstruktion berichteten Bedeckung von 0.025 ML entspricht [66]. Berechnungen von Erwin et al. für die Si(111)- $5 \times 2$ -Rekonstruktion ergeben [92], dass die H-Erhebungen eine Selbstdotierung bewirken und die optimale Bandfüllung der elektronischen Bänder einstellen [92–94]. Ein solcher Mechanismus ist auch für die Si(557):Au-Rekonstruktion denkbar. Verschiedene Defekte, darunter die H-Erhebungen, dotieren die Oberflächenbänder. Unterhalb der optimalen Bedeckung könnten fehlende Goldatome - Gold ist elektronegativer als Silizium - eine zusätzliche Dotierung der Si(557):Au-Rekonstruktion bewirken. Bei und oberhalb der optimalen Bedeckung fehlen diese Defekte. Eine höhere Bedeckung mit H-Erhebungen würde die optimale Bandfüllung einstellen.

## Position der Stufenkante

Bei den STM-Messungen der Si(557):Au-Rekonstruktion handelt es sich um eine Projek-

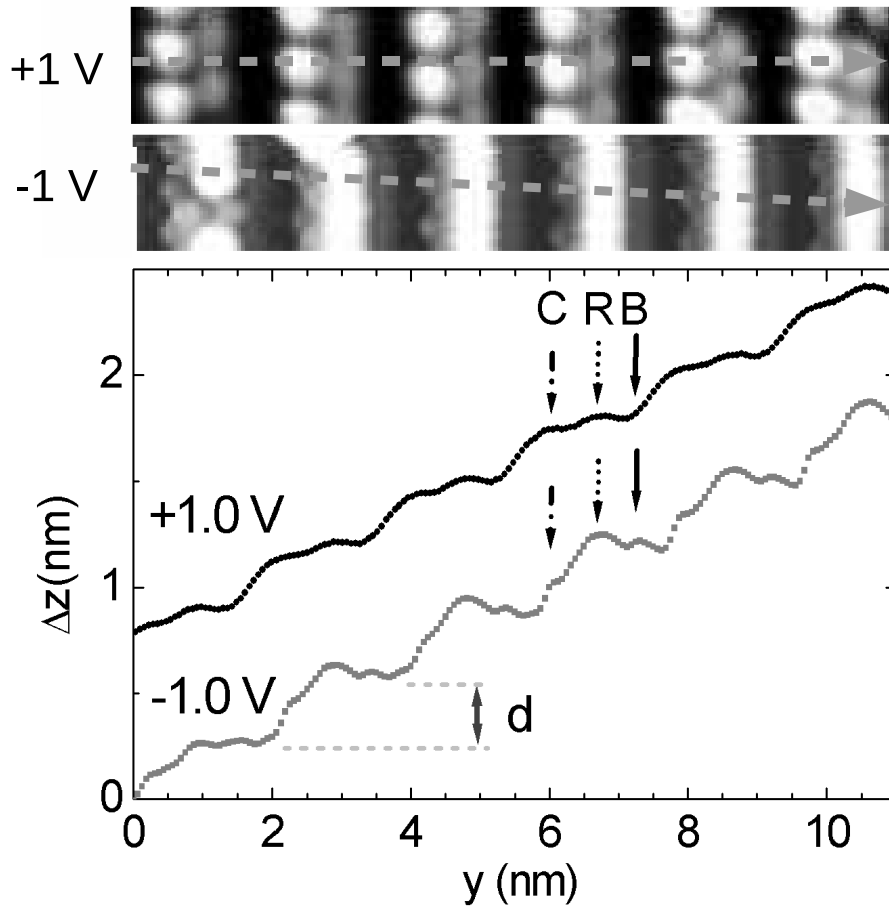


Abbildung 5.5: Oben: STM-Aufnahme der Si(557):Au-Rekonstruktion ohne Defekte bei  $U = +1$  V und  $U = -1$  V; Linienprofile wurde längs der gestrichelten Linie nahezu senkrecht zu den Stufen entnommen; Unten: Um  $9.45^\circ$  gedrehte Linienprofile, die Höhenachse zeigt in  $[111]$ , die y-Achse in  $[11\bar{2}]$ -Richtung; C,R und B: Position der entsprechenden eindimensionalen Strukturen der STM-Aufnahmen;  $d$ : Höhe einer monoatomaren Stufe

tion auf die (557)-Ebene. Aufgrund der Neigung des Substrats gegen die [111]-Richtung kann für die Si(557):Au-Rekonstruktion aus den STM-Aufnahmen keine direkte Aussage über die Zuordnung der Stufenkante zu einer der beobachteten eindimensionalen Strukturen getroffen werden.

In Abb. 5.5 sind um  $9.45^\circ$  gedrehte Linienprofile der Si(557):Au-Oberfläche in  $[11\bar{2}]$ -Richtung bei +1 V und -1 V zu sehen. Die Höhenachse zeigt hierdurch in [111]-Richtung. Die Linienprofile wurden den STM-Aufnahmen in Abb. 5.5 entnommen, wo die Oberfläche im Bereich des Linienprofils defektfrei war. Es wurde dabei versucht, das Linienprofil möglichst über die Maxima der Erhebungen auf C zu legen.

Die Stufenhöhe von  $d = 0.302$  nm bei  $U = +1$  V und  $d = 0.322$  nm bei  $U = -1$  V ist keine Messgröße, sondern ergibt sich durch die Drehung aus der kalibrierten Länge der ursprünglichen  $y$ -Richtung. Abweichungen von der nominellen Stufenhöhe in [111]-Richtung von  $d_{111} = 0.314$  nm ergeben sich aufgrund von Fluktuationen der gemessenen Stufenhöhe in der STM-Messung äquivalenter Punkte auf R.

Im Linienprofil bei -1 V in Abb. 5.5 beobachtet man auf einer Facette der Breite 1.92 nm eine Schulter (C), ein Hauptmaximum (R) sowie ein Nebenmaximum (B). Bei +1 V erkennt man zwei Schultern (R,C). R liegt dabei jeweils etwas höher als die nächstgelegene C-Kette, 70 pm bei +1 V, 180 pm bei -1 V. Betrachtet man die Sprunghöhe von einer Terrasse zur nächsten, so deuten die Daten bei +1 V auf die Stufenkantenposition bei C, bei -1 V auf R. Allerdings erscheinen die Erhebungen der C-Kette in den STM-Messungen bei +1 V in Abb. 5.2a als isolierte Erhebungen, zwischen C und R läßt sich ein dunkler Streifen beobachten. Im Bereich zwischen den Erhebungen der C-Kette wird eine starke Helligkeitsänderung erst bei der R-Reihe beobachtet. Daher befindet sich die Stufenkantenposition vermutlich bei R. Dies legt auch die zeitliche Zunahme der Fehlstellen auf R nahe. Shibata et al. ordnen die Stufenkante der Si(557):Au-Facette auf Proben mit  $2^\circ$ -Fehlschnitt ebenfalls R zu [5]. Die Zuordnung der Stufenkante zu R legt dann eine Interpretation der C-Kette als Adatomreihe nahe, wie im Strukturmodell von Sánchez-Portal et al. und anhand von Röntgendiffraktions-Messungen von Robinson et al. vorgeschlagen [15,77]. Eine Interpretation als Kette adsorbierter Au-Atome führt mit 0.1 ML zu einer zu geringen Bedeckung.

## 5.2 Rastertunnelmikroskopie unterhalb Raumtemperatur

Ein wesentlicher Antrieb für die Untersuchung der Si(557):Au-Rekonstruktion mittels STM ist die temperaturabhängige Untersuchung der lokalen elektronischen Zustände in bezug auf die eindimensionalen Bänder, die aus der Photoemission bestimmt wurden.

Eindeutig temperaturabhängige Änderungen werden in der elektronischen Struktur der Si(557):Au-Rekonstruktion nur auf der R-Kette detektiert [21]. Abb. 5.6a zeigt eine hochauflösende Messung der Si(557):Au-Rekonstruktion bei  $U = +1$  V und  $T = 77$  K, bei der die kreisförmigen Erhebungen der Raumtemperaturmessungen in zwei elliptische Strukturen aufspalten. Die Aufspaltung hängt nicht von der Segmentlänge von R ab.



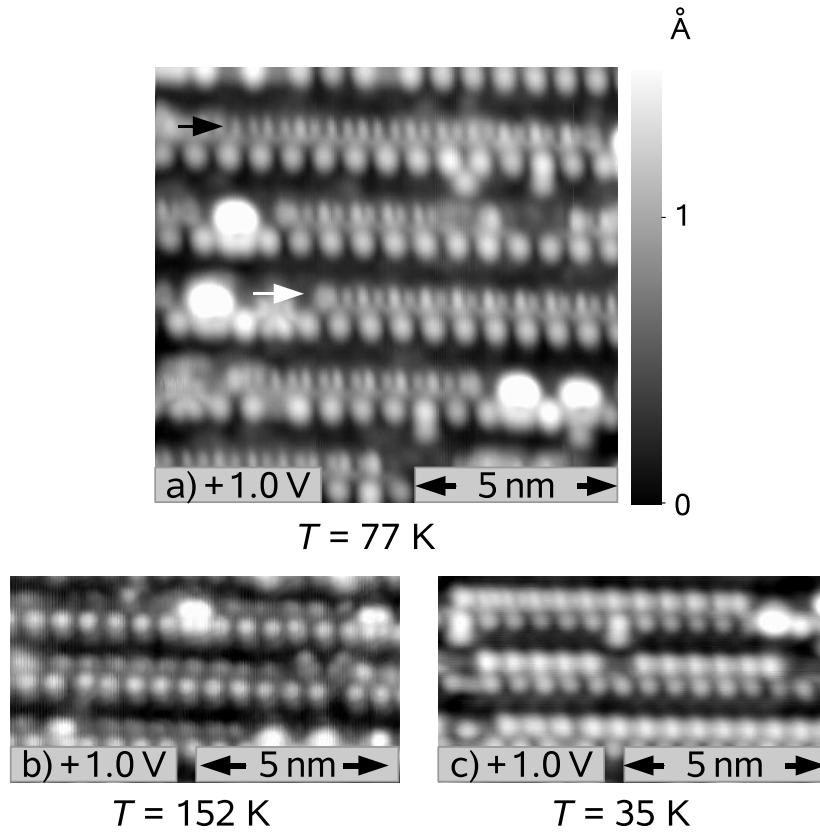


Abbildung 5.6: STM-Aufnahmen der Si(557):Au-Oberfläche unterhalb Raumtemperatur; a)  $U = +1 \text{ V}$ ,  $I = 1 \text{ nA}$ ,  $T = 77 \text{ K}$ ; b)  $U = +1 \text{ V}$ ,  $I = 1 \text{ nA}$ ,  $T = 152 \text{ K}$ ; c)  $U = +1 \text{ V}$ ,  $I = 0.05 \text{ nA}$ ,  $T = 35 \text{ K}$ ; abhängig von der Tunnelspitze werden auf der R-Reihe elliptische Erhebungen (a) oder kreisförmige (b,c) beobachtet; die elliptischen Erhebungen (a) besitzen entweder nahezu eine Periodizität von  $a_{[1\bar{1}0]}$  (schwarzer Pfeil) aufgrund von Defekten oder weisen eine Höhenmodulation mit  $2a_{[1\bar{1}0]}$  auf, sowie teilweise eine Dimerisierung (weißer Pfeil)

In ungestörten Probenbereichen liegt jedoch immer eine Periodizität von  $2a_{[\bar{1}\bar{1}0]}$  auf der R-Kette vor. In einem mit einem weißen Pfeil markierten defektfreien Probenbereich in Abb. 5.6a erkennt man abwechselnd höher und tiefer liegende elliptische Erhebungen auf der R-Kette. Teilweise kann eine Dimerisierung beobachtet werden [10, 20, 21]. Es zeigt sich bei  $T=77$  K wie bei Raumtemperatur, dass die Korrugation auf den R-Segmenten deutlich variiert. Es werden Unterschiede in der Höhendifferenz aufeinanderfolgender Erhebungen auf R von 0-40 pm beobachtet. Vielfach ist die Korrugation in der Mitte oder am Rand der R-Segmente erhöht (vgl. Kap. 5.1). Dies deutet auf einen Einfluss der endlichen Kettenlänge auf R hin. In Teilbereichen ist die periodische Höhenmodulation fast vollständig unterdrückt und es liegt ferner keine Dimerisierung vor (Abb. 5.6a, schwarzer Pfeil). Dies kann jedoch auf Defekte auf der gegenüberliegenden C-Kette zurückgeführt werden (vgl. Kap. 5.6).

Die Höhenmodulation auf R wird von Ahn et al. als Ladungsdichtewelle (CDW) interpretiert und die Temperaturabhängigkeit der in Photoemissionsmessungen gefundenen eindimensionalen metallischen Bänder wird auf einen Peierls-Übergang zurückgeführt [10, 21]. Ebenso kann damit die Dimerisierung erklärt werden. Eine periodische Höhenmodulation bei tiefen Temperaturen wird auch für die quasi-eindimensionalen metallischen Systeme Si(553):Au und Si(111)- $4\times 1$ :In beobachtet und als Ursache die Bildung einer CDW vorgeschlagen [7, 13, 81].

Eine alternative Erklärung für die temperaturabhängige Änderung in den STM-Bildern ergibt sich aus dem Strukturmodell von Sánchez-Portal et al. [15–17]. Aufeinanderfolgende Atome an der Stufenkante, die R zugeordnet wird, besitzen darin eine Höhendifferenz von 65 pm [17]. Dies ist damit etwas grösser als die Höhendifferenz aufeinanderfolgender elliptischer Erhebungen auf der R-Kette in den STM-Messungen von bis zu 40 pm.

Die deutlich geringere Korrugation bei Raumtemperatur wird auf thermische Fluktuationen zurückgeführt. Aufeinanderfolgende Stufenkantenatome springen zwischen einer hoch-tief- und einer tief-hoch-Anordnung. Da das STM zeitlich über beide Konfigurationen mittelt, wird nur eine kleine Höhenmodulation bei Raumtemperatur beobachtet. Die teilweise vorhandene Dimerisierung auf R wird im Strukturmodell nicht erwartet.

Um Information über die temperaturabhängige Änderung der Korrugation auf R zu gewinnen, wurden STM-Messungen bei  $T=152$  K (Abb. 5.6b) und bei  $T=35$  K (Abb. 5.6c) durchgeführt. Bei  $T=35$  K und  $T=152$  K wurden die Proben mit einem Heizer gegenüber dem Badkryostaten erwärmt, wodurch allerdings tendenziell die Auflösung der STM-Messung sank. Auf R werden kreisförmige Erhebungen auf der R-Kette sowohl bei  $T=152$  K als auch bei  $T=35$  K beobachtet. Eine Abschätzung für die Korrugation aus der Längskalibrierung ergibt jedoch Werte von etwa 20 pm für beide Temperaturen. Eine signifikante Temperaturabhängigkeit der Korrugation auf R im Temperaturbereich von  $T=35$ -152 K wird nicht festgestellt. Als einziger Unterschied in den Messungen bei  $T=152$  K und  $T=35$  K läßt sich eine Inversion im Helligkeitskontrast auf R und C feststellen, dieser wird jedoch auf Unterschiede der verwendeten Tunnelspitzen zurückgeführt.

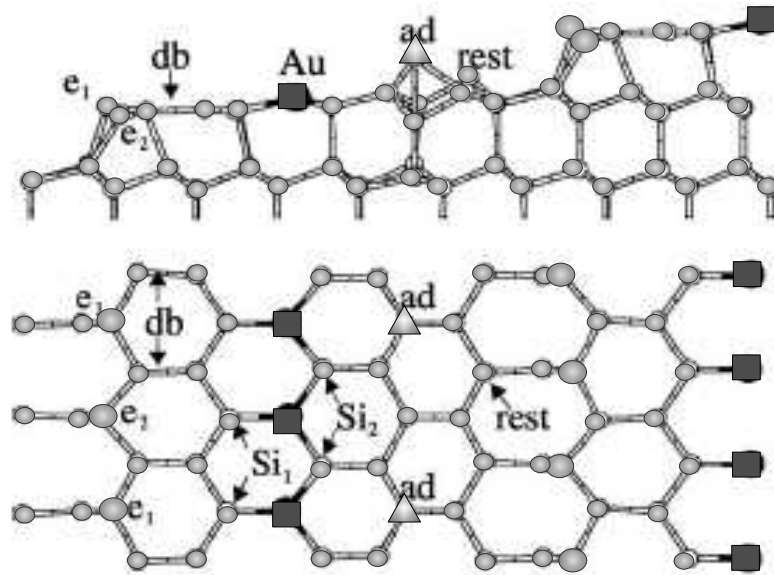


Abbildung 5.7: Strukturmodell der Si(557):Au aus DFT-Rechnungen [15]; Au-Atome – Quadrate, Si-Adatome – Dreiecke, Si-Atome – Kreise;  $e_1$ ,  $e_2$ : höher- und tieferliegendes Si-Stufenkantenatom, db: Si-Doppelbindungen, rest: Restatome

### 5.3 Strukturmodelle der Si(557):Au-Rekonstruktion

In Abb. 5.7 ist das Strukturmodell von Sánchez-Portal et al. dargestellt [15], welches mit DFT-Rechnungen in der LDA-Näherung ermittelt wurde unter Einbeziehung von STM-Messungen und dem von Robinson et al. in Röntgenbeugungsmessungen gewonnenen Strukturmodell [77]. Dieses Modell wurde in der Arbeit von Riikonen et al. verfeinert [17]. Ein weiteres ebenfalls aus DFT-Rechnungen gewonnenes Modell von Crain et al. hat eine leicht höhere Grundzustandsenergie und unterscheidet sich etwas in der Rekonstruktion der Stufenkante [11].

Wesentliche Elemente des Strukturmodells in Abb. 5.7 sind der rekonstruierte Bereich der Stufenkante (große Ellipsen), eine Au-Reihe mit der Periodizität  $a_{[1\bar{1}0]}$  (Quadrate) und eine Adatomreihe mit  $2 a_{[1\bar{1}0]}$ -Periodizität (Dreiecke). Alle drei genannten Modelle beinhalten eine Adatomreihe etwa vier Siliziumreihen neben der Stufenkante auf der (111)-Terrasse, sowie einen Gitterabstand  $a_{[1\bar{1}0]}$  versetzt ein etwas tiefer liegendes Restatom.

Die Si(557):Au-Oberfläche besitzt zwei Au-Atome pro  $5 \times 2$ -Einheitszelle. Robinson et al. ermitteln eine Au-Kette in der Mitte der Si(557)-Facette. Da XRD-Messungen insbesondere auf schwere Elemente wie Au sensitiv sind, kann dies als gut abgesichert gelten. Die Berechnungen von Sánchez-Portal et al. ergeben eine minimale Energie ebenfalls für die Au-Position zwei Siliziumreihen neben der Stufenkante [15], wobei ein Si-Atom der unrekonstruierten Oberfläche substituiert wird. Die Oberfläche bildet somit ein Goldsilizid. Insbesondere ergibt sich auch ein Energiegewinn von 0.5 eV/Au im Vergleich zu

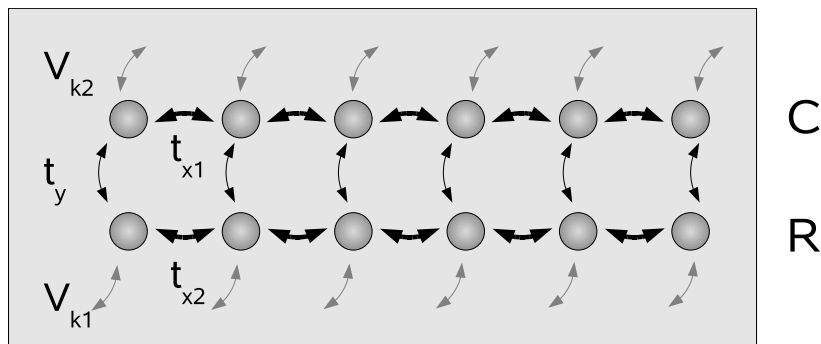


Abbildung 5.8: Tight-Binding-Modell für die elektronische Struktur von C und R der Si(557):Au [22]; Überlappintegrale innerhalb einer Kette  $t_{xi}$  und zwischen den Ketten  $t_y$ , sowie Wechselwirkung mit dem Substrat  $V_{ki}$  sind angedeutet

dem häufig bevorzugten Adsorptionsplatz an den Stufenkanten.

Für die Stufenkantenatome ermitteln Sánchez-Portal et al. eine Höhenmodulation von etwa 40 pm [15], abweichend von den XRD-Messungen von Robinson et al. [77]. Die Si-Reihe an der Stufenkante bildet mit der nächsten Si-Reihe Doppelbindungen aus. In den Modellen der Si(557):Au-Rekonstruktion fehlt, wie in XRD-Messungen von Robinson et al. ermittelt, die erste Si-Reihe der unrekonstruierten Si(557)-Oberfläche (vgl. Abb. 4.4). Unterschiede in den Modellen sind vor allem an der Stufenkanten denkbar. Die Atomzahl einer Facette ist in den DFT-Rechnungen vorgegeben. So sind beispielsweise Modelle mit einer weiteren Si-Reihe denkbar. In STM-Aufnahmen sollten insbesondere die Adatomkette und die Stufenkante abgebildet werden. Die Zustände der Goldatome liegen etwa 2 eV unterhalb der Fermikante und sollten daher nicht beobachtet werden.

Ein alternatives Modell zur Erklärung spannungsabhängiger STM-Aufnahmen wurde in Tight-Binding-Rechnungen von Krawiec et al. vorgeschlagen [22]. Die STM-Messungen bei Raumtemperatur sind vergleichbar denen dieser Arbeit. Das Modell ist in Abb. 5.8 dargestellt. Es basiert auf der Annahme, dass es sich bei den Ketten, mit R und C bezeichnet, um eindimensionale Drähte auf (557)-Facetten handelt. Die Atomabstände im Modell betragen  $a_{[1\bar{1}0]}$ . Durch eine Kurvenanpassung für die Parameter der Überlappintegrale  $t_{xi}$  und  $t_y$ , Bindungsenergien  $E_i$  sowie die Wechselwirkung mit dem Substrat  $V_{ki}$  kann die Spannungsabhängigkeit auf R gut beschrieben werden, auf C ist die Übereinstimmung moderat. Die Werte für die Überlappintegrale stimmen gut mit den Kurvenanpassungen von Crain et al. an die zwei eindimensionalen Bänder der Photoemission überein. Die mit C bezeichnete Kette wird den Goldatomen, R der Siliziumkette zugeordnet. Über die Position der Stufen wird in dem Modell keine Aussage gemacht.

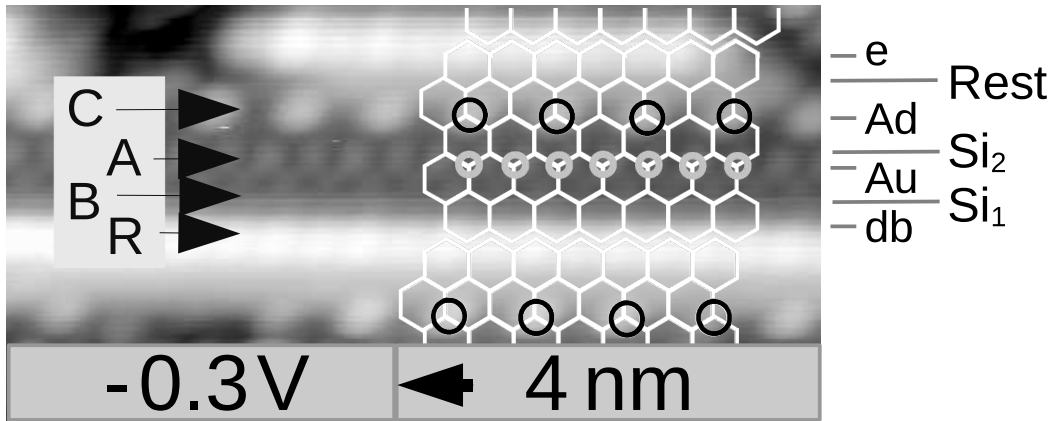


Abbildung 5.9: STM-Aufnahme der Si(557):Au-Rekonstruktion aus Abb. 5.3b; Pfeile markieren die vier eindimensionalen Strukturen C, A, B und R; das Si-Gitter auf den verschiedenen Terrassen ist durch Honigwaben (honeycomb) gekennzeichnet; schwarze Kreise markieren die Adatome und graue Kreise die Position des Goldes im Strukturmodell von Sánchez-Portal et al. [15], weitere Positionen des Modells - e: Stufenkante, Si<sub>1</sub>, Si<sub>2</sub>:Si-Atome mit Goldbindung, Au: Gold, Ad: Adatome, Rest: Restatome

## 5.4 Vergleich von Strukturmodellen mit STM-Messungen

In den spannungsabhängigen STM-Messungen konnten vier Strukturen identifiziert werden. Diese können mit den Modellen aus Kap. 5.3 verglichen werden.

Im Modell von Krawiec et al. werden die beiden Ketten einer Au-Kette auf der C-Reihe und einer Si-Kette auf der R-Reihe zugeordnet [22]. Der Hamilton des Modells weist mit  $a_{[1\bar{1}0]}$  eine andere Periodizität auf als die Wellenfunktionen auf der C-Kette von  $2a_{[1\bar{1}0]}$  der STM-Messungen. Dies widerspricht dem Bloch-Theorem. Nimmt man dennoch die C-Kette als Goldkette an, so erhält man mit 0.1 ML eine zu geringe Goldbedeckung. Nur eine Zuordnung von R als adsorbierte Goldkette liefert eine Goldbedeckung mit 0.2 ML. Allerdings ergeben DFT-Rechnung von Sánchez-Portal et al. [15], dass Adsorption des Goldes um 0.5 eV pro Au-Atom ungünstiger ist als die berechnete energetisch günstigste Struktur in Abb. 5.7. Daher wird vermutlich ein komplexeres Strukturmodell für die Si(557):Au-Oberfläche als eine adsorbierte Goldkette auf einem gestuften Siliziumsubstrat benötigt.

In Abb. 5.9 sind die wesentlichen Strukturelemente des Strukturmodell von Sánchez-Portal et al. [15] in der STM-Aufnahme der Si(557):Au-Rekonstruktion aus Abb. 5.3b markiert. Die grauen Kreise entsprechen den Goldatomen, die schwarzen Kreise den Adatomen und die Zick-Zack-Kette zwischen zwei Honigwaben der Stufenkante. Aufgrund der Linienprofile senkrecht zu den Ketten (Abb. 5.5) ist die Zuordnung der C-Reihe zu den Adatomen und der R-Reihe zur Stufenkante eindeutig. Die R-Reihe wird in den Linienprofilen etwas höher als die C-Kette abgebildet, das gleiche Verhalten sagt

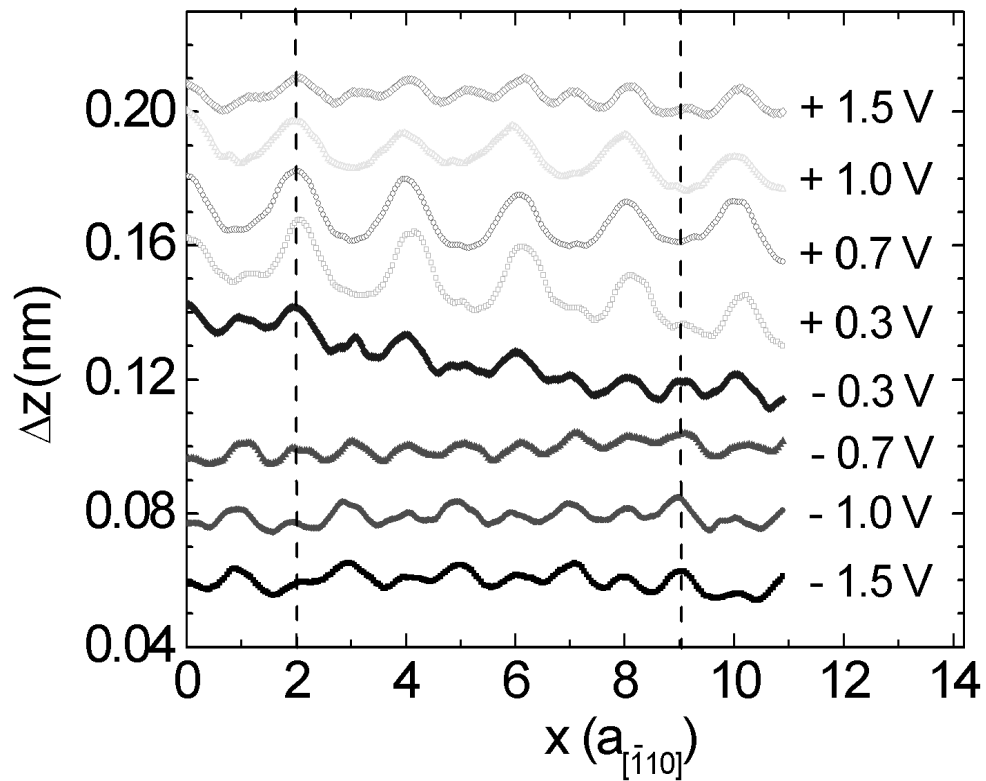


Abbildung 5.10: Linienprofile eines defektfreien Bereichs auf der R-Reihe der Si(557):Au-Rekonstruktion in Abb. 5.3 für verschiedene Tunnelspannungen

das Strukturmodell für die Stufenkante R und die Adatomkette C der tiefergelegenen Terrasse voraus. A liegt im Bereich der Goldatome und der Si<sub>2</sub>-Atome. Die elektronischen Zustände mit Au 6s-Charakter liegen jedoch etwa 2 eV unterhalb der Fermikante und sollten daher nicht in den STM-Aufnahmen abgebildet werden [15]. Den Si<sub>2</sub>-Au-Bindungen werden die eindimensionalen Bändern der Photoemission [16] und damit A zugeordnet. Im Bereich von B liegen Siliziumdoppelbindungen (db) und die Si<sub>1</sub>-Atome. Bei etwa  $U = -1$  V liegen die Si<sub>1</sub>-Zustände [15], so dass diese eventuell der B-Struktur in den STM-Aufnahmen in Abb. 5.2b bei dieser Spannung zugeordnet werden könnten.

In Abb. 7 in Ref. [17] sind simulierte STM-Aufnahmen des Strukturmodells mit dem Tunnelmodell nach Tersoff-Hamann bei  $U = +0.6$  V und  $U = -1$  V berechnet wurden [25, 26]. Die Stufenkante R der Simulation hat eine Periodizität von  $2a_{[1\bar{1}0]}$ , wobei die Korrugation bei  $U = -1$  V höher ist als bei  $U = +0.6$  V und die Position der Maxima und Minima um eine Gitterkonstante  $a_{[1\bar{1}0]}$  verschoben ist. Bei  $U = -1$  V ist die Stufenkante R topographisch am höchsten liegend abgebildet, bei  $U = +0.6$  V die Adatomreihe C. Bei  $U = -1$  V sollte noch neben der Adatomreihe Restatome zwischen der Adatomposition C und der Stufenkante R sichtbar sein. Ein Vergleich mit den STM-Aufnahmen der Si(557):Au-Rekonstruktion (Abb. 5.2) bei  $U = -1$  V und  $U = +1$  V ergibt kein eindeutiges Bild. Die Kontrastinversion zwischen der Stufenkante R und der Adatomposition C wird beobachtet, die Periodizitäten werden korrekt simuliert. In Abb. 5.10 dargestellt sind Linienprofile der Si(557):Au-Facette auf der R-Reihe. Die Linienprofile wurden den STM-Messungen bei  $T = 293$  K in Abb. 5.3 am unteren defektfreien R-Abschnitt entnommen. Bei negativen Tunnelspannungen werden höher und tiefergelegene Erhebungen im Abstand einer Gitterkonstanten  $a_{[1\bar{1}0]}$  beobachtet, bei positiven Tunnelspannungen Maxima bei verdoppeltem Abstand. Die Korrugation ist anders als in der Simulation der STM-Aufnahmen [17] in den unbesetzten Zuständen größer als in den besetzten. Bei etwa  $U = -0.7$  V vertauscht die Position des höher und des tiefer gelegenen Maximums. Ein Vertauschen der Maximumposition in den besetzten und unbesetzten Zuständen wird im Strukturmodell von Sánchez-Portal et al. vorhergesagt [15, 17]. Die Bandstrukturechnungen von Sánchez-Portal et al. ergeben an den Stufenkantenatomen nahezu lokalisierte Zustände mit einer Bandbreite von etwa 0.1 eV. Bei negativen Spannungen werden bevorzugt die besetzten Zustände der tiefergelegenen Stufenkantenatome abgebildet, während bei positiven Spannungen die teilweise unbesetzten Zustände der höhergelegenen Stufenkantenatome abgebildet werden. Ein solches Verhalten wird auch auf der Si(111)-2×1-Rekonstruktion beobachtet, bei der die Zustände der bindenden und antibindenden Oberflächenbänder eine Phasenverschiebung von  $\pi$  aufweisen [57, 95].

Abweichend von der Simulation beobachtet man eine deutlich kleinere Korrugation auf R bei  $U = -1$  V im Vergleich zu  $U = +1$  V (vgl. Abb. 5.10). Die hochaufgelösten STM-Messungen in Abb. 5.6a zeigen bei  $T = 77$  K eine elliptische Form der Orbitale auf der R-Reihe. In der Simulation bei  $U = +0.6$  V sind die Zustände an der Stufenkantenposition kreisförmig [17]. Deshalb kann die Form der Zustände nicht durch die Bandstrukturechnungen erklärt werden. Elliptische elektronische Zustände werden auch auf Si(111)-Oberflächen bei der Si(111)-2×1-Rekonstruktion beobachtet [57, 95]. Dies könnte ein Hinweis für eine von Crain et al. vorgeschlagene Rekonstruktion der Stufenkante ähnlich der Si(111)-2×1-Rekonstruktion sein [11].

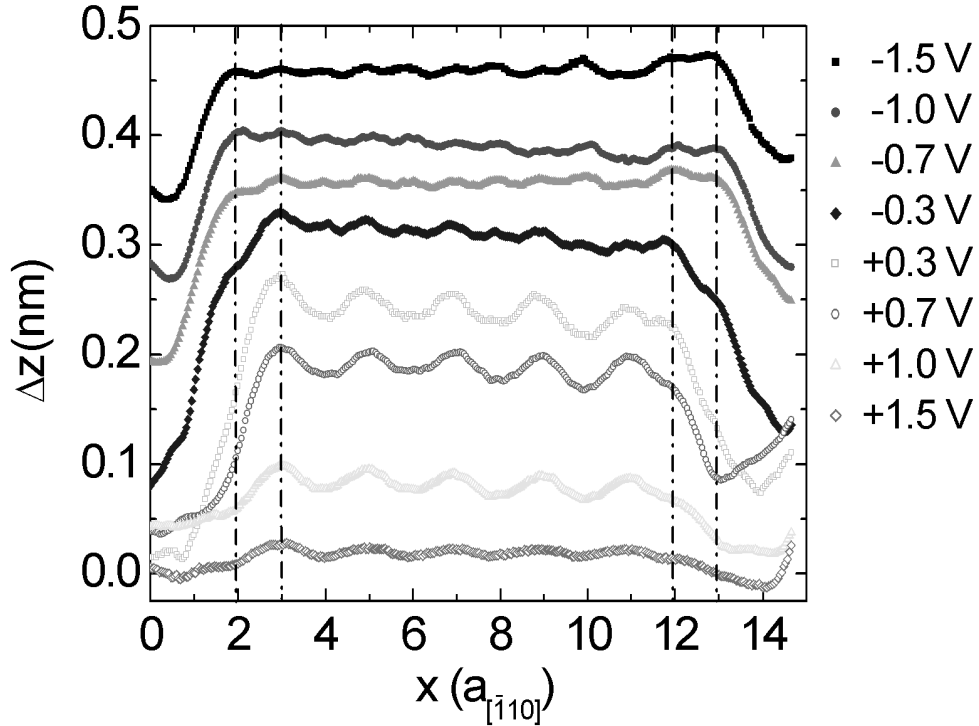


Abbildung 5.11: Linienprofile auf dem oberen R-Segment in Abb. 5.3 bei verschiedenen Tunnelspannungen; die R-Segmente sind bei negativen Spannungen an den Enden um  $a_{[1\bar{1}0]}$  länger

Eine weitere Abweichung vom Strukturmodell ergibt sich dadurch, dass die Restatome bei  $U = -1$  V nicht abgebildet werden (vgl. Abb. 5.2b). Anhand von molekulardynamischen Simulationen argumentieren Riikonen et al. [17], dass thermische Fluktuationen der Restatome zu einer Verschmierung des Restatombandes führen, sodass kein Restatomband beobachtet wird. Dies sollte jedoch nur Tunnelspektroskopiemessungen betreffen, denn auch Zustände eines etwas verbreiterten gemittelten Restatombandes sollten in den STM-Aufnahmen sichtbar sein. Allerdings wird auf der nominellen Restatombandposition R abgebildet, die C-Reihe ist nur zur Hälfte sichtbar. Die Restatome könnten also von den Stufenkantenzuständen R maskiert sein.

Insgesamt werden die STM-Aufnahmen in den unbesetzten Zuständen gut beschrieben, während es in den besetzten Zuständen deutliche Diskrepanzen gibt. Unterschiede zwischen den STM-Aufnahmen und der Simulation werden von Riikonen et al. auf Näherungen in der Berechnung zurückgeführt [17].



## 5.5 Endzustände

In Abb. 5.11 abgebildet sind Linienprofile des oberen R-Segments der STM-Messungen in Abb. 5.3 bei unterschiedlichen Tunnelspannungen, welches durch zwei Fehlstellen begrenzt ist. Während das R-Segment bei positiver Spannung  $9 a_{[1\bar{1}0]}$  lang ist, sind die Segmentenden bei negativen Spannungen jeweils um  $a_{[1\bar{1}0]}$  verlängert abgebildet, wie man anhand der gestrichelten Linien erkennt. Dieses Verhalten ist unabhängig davon, ob die Fehlstelle während der Probenpräparation entstanden ist oder durch Adsorbate aus dem Restgas verursacht wurde. In den Linienprofilen von  $U = -0.3$  V bis  $U = -1.0$  V wird ein gradueller Anstieg der abgebildeten Höhe des Endorbitals beobachtet. Die Längenänderung ist unabhängig davon, ob das letzte höher gelegene Maximum bei positiven oder negativen Spannungen beobachtet wird. Eine Beschreibung als abwechselnd besetzte und unbesetzte Orbitale der Zustände der Stufenkantenatome kann ausgeschlossen werden, da die "Verlängerung" der Segmente nur bei negativen Spannungen auftritt. Krawiec et al. berichten einen qualitativ ähnlichen Effekt [22].

Crain et al. sehen auf der Si(553):Au-Rekonstruktion, für die ebenfalls quasi-eindimensionale elektronische Bänder berichtet werden [10, 11], eine Abhängigkeit der Länge eindimensionaler Streifen von der Polarität der Tunnelspannung in STM-Messungen und führen dies auf elektronische Endzustände zurück. Solche Endzustände sind das null-dimensionale Analogon zu den Oberflächenzuständen auf einer Festkörperoberfläche [96]. Die STM-Messungen der eindimensionalen Streifen ähneln stark der R-Reihe der Si(557):Au-Oberfläche, auch die Tunnelspektroskopie weist wesentliche Übereinstimmungen auf, sodass eventuell das gleiche Strukturelement in beiden Rekonstruktionen vorhanden ist.

Crain et al. beschreiben den spannungsabhängigen Kontrast qualitativ in einem Tight-Binding-Modell [96]. Als Parameter werden die Bindungsenergie  $\epsilon$  sowie Überlappintegrale  $t_1$  und  $t_2$  mit dem nächsten und übernächsten Nachbarn berücksichtigt, wobei die Parameter für die elektronischen Zustände der Endatome und der Innenatome unabhängig sind. Das Band im Tight-Binding-Modell erstreckt sich ober- und unterhalb der Fermikante. Durch Anpassung der Parameter ergibt sich ein Transfer von elektronischer Zustandsdichte an den Endatomen in die besetzten Zustände. Dies erklärt die Änderung der Länge der Streifen abhängig von der Polarität um eine Oberflächengitterkonstante. Unter Annahme eines metallischen quasi-eindimensionalen Bandes auf der R-Kette lässt sich das Modell direkt zur Beschreibung der spannungsabhängigen Länge auf den R-Segmenten der Si(557):Au-Rekonstruktion übertragen.

Ein vergleichbares Modell lässt sich aber auch für lokalisierte Zustände formulieren, dabei müsste die Energie eines lokalisierten Zustandes an den Endatomen verglichen mit den Innenatomen unter die Fermikante absinken, um den Bildkontrast auf den R-Segmenten zu erklären. Die graduelle Änderung der Höhe der Endzustände bei negativen Tunnelspannungen deutet aber eher auf ein dispersives Band als Ursache hin und kann als Indiz für die Lokalisierung des metallischen Bandes der Photoemission auf der R-Kette gewertet werden.

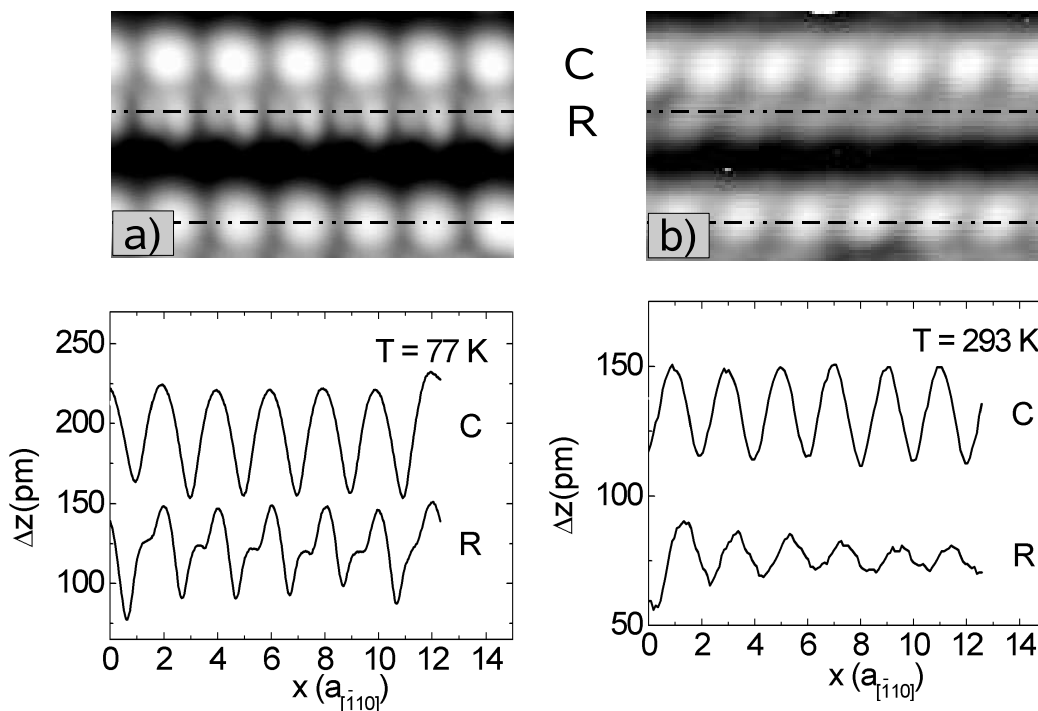


Abbildung 5.12: Linienprofile der Si(557):Au-Rekonstruktion an der R und C-Reihe bei  $T = 77\text{ K}$  (a) und  $T = 293\text{ K}$  (b); zugehörige STM-Aufnahme: a)  $U = +1\text{ V}$ ,  $I = 0.5\text{ nA}$ ,  $T = 77\text{ K}$ ; b)  $U = +1\text{ V}$ ,  $I = 0.1\text{ nA}$ ,  $T = 293\text{ K}$ ; die Linienprofile wurden entlang der punktgestrichelten Linien den STM-Aufnahmen entnommen

## 5.6 Kurzreichweitige Ordnung der Si(557):Au-Rekonstruktion

Für die Stufenkante R der Si(557):Au-Rekonstruktion wurde ein Peierlsübergang mit der Ausbildung einer Ladungsdichtewelle vorgeschlagen [10]. Daher sind Untersuchungen möglicher struktureller Korrelationen wichtig, um Aussagen über eventuell vorhandene Wechselwirkungen zu gewinnen. Auch bezüglich des Strukturmodells der Si(557):Au-Oberfläche erscheint eine Untersuchung angebracht, da die Orientierung der höhergelegenen Stufenkantenatome R relativ zur Adatomreihe C festgelegt ist. Bei positiven Spannungen sollten diese auf einer Linie mit den Adatomen in  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung liegen. In fluktuierenden Systemen wird ebenfalls Störstellenpinning beobachtet, beispielsweise beim Ordnungs-Unordnungsübergang von Si(001)- $2 \times 1$  nach Si(001)- $4 \times 2$  [97], sodass der Einfluss von Defekten auch für die Überprüfung des Strukturmodells wichtig ist [17]. Wie bereits in Kap. 5.1 beschrieben, bildet die Si(557):Au-Oberfläche zwei Domänen, welche die Ausbildung langreichweitiger Ordnung unterdrücken. Daher wurden die kurzreichweitigen Korrelationen sowie eine eventuell induzierte Ordnung durch Störstellenpinning untersucht.

In Abb. 5.12 abgebildet sind Linienprofile auf R und C bei  $T = 77\text{ K}$  (a) und  $T = 293\text{ K}$

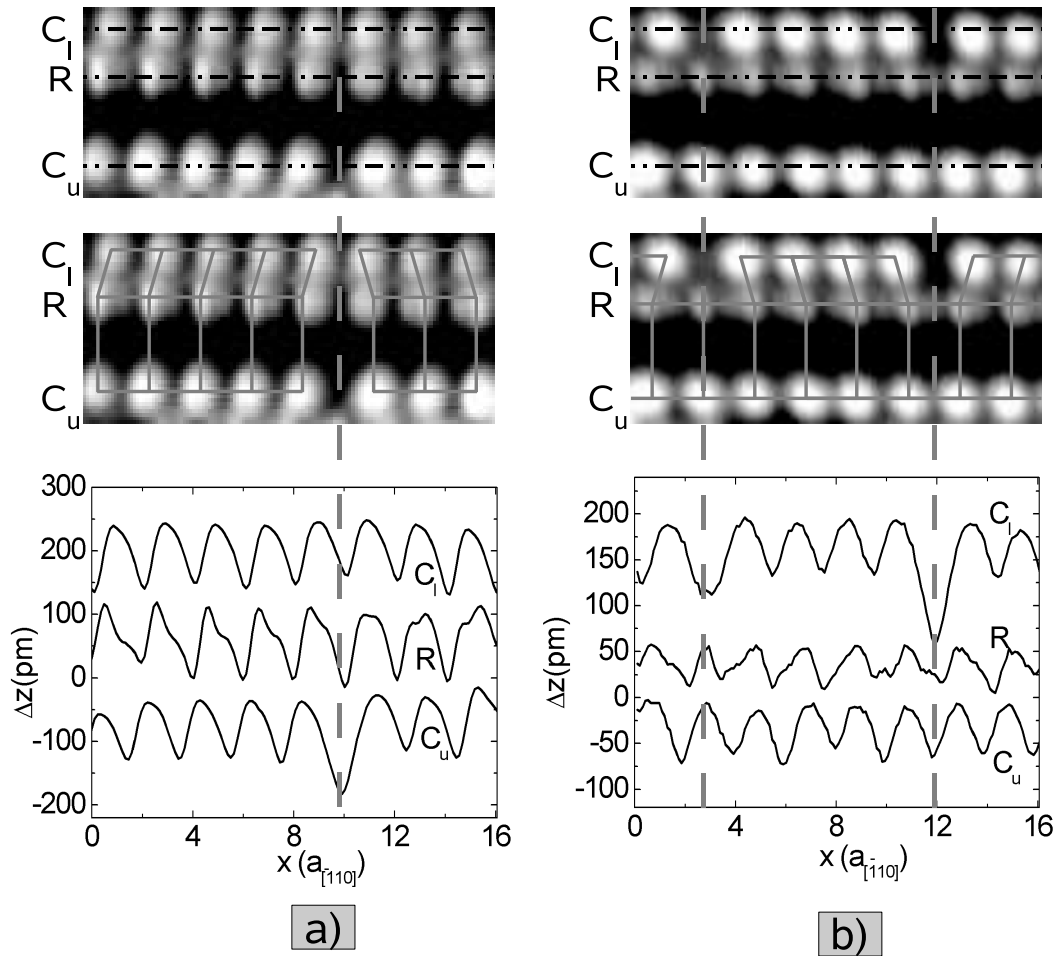


Abbildung 5.13: STM-Aufnahmen und zugehörige Linienprofile der Si(557):Au-Rekonstruktion an der Stufenkante R, der  $C_L$ -Kette auf der tiefergelegenen Terrasse und der  $C_U$ -Kette auf der gleichen Terrasse wie R bei  $T=77$  K; die Linienprofile wurden entlang der punktgestrichelten Linie entnommen; a) Maxima auf R und  $C_U$  sind korreliert, ein  $3a_{[1\bar{1}0]}$ -Defekt auf  $C_U$  führt zu einer Störung auf R; gestrichelte Linie zeigt lokale Spiegelsymmetrie;  $U=+1$  V,  $I=0.05$  nA; b)  $3a_{[1\bar{1}0]}$ -Defekte auf  $C_L$  bewirken ein Springen von einer Minimum-Schulter-Maximum in eine Minimum-Maximum-Schulter-Anordnung auf R; die starke Korrelation zwischen R und  $C_U$  bleibt unbeeinflusst;  $U=+1$  V,  $I=0.1$  nA

(b). Wie bereits in Kap. 5.1 beschrieben, beobachtet man bei  $T=77$  K eine  $2a_{[\bar{1}\bar{1}0]}$ -Periodizität. Bei guter Auflösung werden die Orbitale auf R als elliptische Strukturen abgebildet. In den Linienprofilen erkennt man auf R eine Minimum-Schulter-Maximum-Abfolge. Bei  $T=293$  K, also oberhalb der berichteten Temperatur des Metall-Isolator-Übergangs  $T_p=260$  K, besteht weiterhin eine  $2a_{[\bar{1}\bar{1}0]}$ -Periodizität. Die für den Peierls-übergang zu erwartende Periodizitätsverdopplung wird nicht beobachtet. Im Linienprofil in Abb. 5.12b entspricht die Position  $x=0$  der Position einer Fehlstelle auf R. Man erkennt, dass die ersten drei Erhebungen eine erhöhte Korrugation aufweisen, Yeom et al. berichten von einem exponentiellen Abfall innerhalb der ersten 3-5 Erhebungen ab der Fehlstelle und machen den Einfluss der Fehlstellen auf R für die endliche Korrugation bei Raumtemperatur verantwortlich [21], wobei aufgrund der unterschiedlichen Form der Erhebungen bei  $T=77$  K und Raumtemperatur kein Zusammenhang mit der Ausbildung einer Ladungsdichtewelle und damit kein Störstellenpinning angenommen wird. In Abb. 5.12b erkennt man, dass die Korrugation normalerweise auch außerhalb des Einflussbereiches des Defekts endlich bleibt. Dies zeigen auch Messungen anderer Gruppen [19,22,54]. Die teilweise fehlende Korrugation in den STM-Messungen bei Raumtemperatur auf der R-Kette könnte, wie in Kap. 5.1 beschrieben, auf eine unterschiedliche Auflösung zurückgeführt werden. In Abb. 5.2b beobachtet man weiterhin, dass nicht jede Fehlstelle eine Erhöhung der Korrugationsamplitude bewirkt. Der Einfluss von Störstellen auf die Stufenkante R kann daher nicht ausreichend die Höhenmodulation auf R bei Raumtemperatur erklären. Ob durch bestimmte Defekte auf der Stufenkante R lokal Störstellenpinning der CDW verursacht wird, oder ob es sich eher um einen exponentiell abklingenden Defektzustand am Rand eines Segments handelt, kann allein aus den STM-Aufnahmen nicht festgestellt werden.

In den STM-Aufnahmen in Abb. 5.13 sind zwei benachbarte C-Ketten sowie die dazwischenliegende Stufenkante R bei  $T=77$  K dargestellt [98]. Die mit  $C_L$  bezeichnete, näherliegende C-Kette liegt auf der tieferliegenden (111)-Terrasse, die  $C_U$ -Kette auf der gleichen Terrasse wie die Stufenkante R. Hier wird der Einfluss der  $3a_{[\bar{1}\bar{1}0]}$ -Defekte auf C auf die Stufenkante R untersucht. In Abb. 5.13a befindet sich der Defekt auf  $C_U$ . Das in der mittleren STM-Aufnahme in Abb. 5.13a eingezeichnete Gitter zeigt die relative Orientierung der Maxima auf R,  $C_U$  und  $C_L$ . Im defektfreien Bereich sind die drei Strukturen in Phase. Der  $3a_{[\bar{1}\bar{1}0]}$ -Defekt auf  $C_U$  bewirkt eine Verschiebung des Maximums auf R, sodass die Maxima auf R und auf  $C_U$  immer die gleiche Orientierung zueinander haben. In Abb. 5.13b befinden sich zwei  $3a_{[\bar{1}\bar{1}0]}$ -Defekte auf  $C_L$ . Man erkennt, dass die Maxima auf R durch Defekte auf  $C_L$  unbeeinflusst bleiben und damit weiterhin in Phase mit  $C_U$  sind. Die korrelierten Maxima auf  $C_U$  und R liegen sich immer senkrecht zur Stufenkante gegenüber wie durch die grauen Linien in den STM-Aufnahmen in Abb. 5.13 angedeutet.

In Abb. 5.13b befindet sich der Defekt auf  $C_L$ . Die Aufspaltung auf R kann nicht mehr deutlich auflöst werden, man erkennt aber eine Asymmetrie der Erhebungen mit einer steilen und einer flachen Flanke. Der  $3a_{[\bar{1}\bar{1}0]}$ -Defekt auf  $C_L$  auf R verändert die Form der Erhebungen. Vor und nach dem Defekt vertauscht die steile Flanke mit der flachen Flanke. Die Korrelation von  $C_U$  und R bleibt davon unbeeinflusst. Dies legt nahe, dass

die Wechselwirkung mit der tiefergelegenen Terrasse zu einer Dimerisierung der Erhebungen auf der Stufenkante R führt.

Während die Dimerisierung nur an einem Teil der Probenpositionen beobachtet wird (vgl. Kap. 5.2), ist die Orientierung der Maxima auf R und  $C_U$  an allen untersuchten Probenpositionen die gleiche. Daher ist die Wechselwirkung innerhalb einer Si(557):Au-Facette sicherlich stärker als die Wechselwirkung mit den Nachbarketten. Da die angedeutete Wechselwirkung mit den näher an R liegenden  $C_L$ -Ketten kleiner ist als die Wechselwirkung mit den um  $3\frac{2}{3}$ -Siliziumreihen etwas weiter entfernt liegenden  $C_U$ -Ketten, scheint die Wechselwirkung durch die Stufenkanten deutlich unterdrückt zu werden. Dies steht im Einklang mit Photoemissionmessungen der eindimensionalen Bänder, welche nur eine geringe Wechselwirkung mit den Nachbarketten beobachten [9, 11].

Im Strukturmodell von Sánchez-Portal et al. (vgl. Kap. 5.7) liegen die den Adatomen senkrecht zur Stufenkante gegenüberstehenden Atome an der Stufenkante topographisch höher und gleichzeitig sind die eher lokalisierten elektronischen Zustände an dieser Position unbesetzt [15]. Die beobachtete Anordnung der Maxima auf der Stufenkante R und der Kette  $C_U$  in Abb. 5.13 stimmt damit mit der im Strukturmodell erwarteten Anordnung überein. Die Messungen bei  $T=77$  K ergeben für die Abbildung als kreisförmige Erhebungen auf R Korngattungen von etwa 20-60 pm, bei Raumtemperatur liegt der Häufungswert der Korngattung im Bereich von 5-10 pm. Diese Korngattung gibt die Höhendifferenz zwischen den "höher" gelegenen elektronischen Zuständen der Stufenkante und dem Minimum zwischen den Zuständen wieder und ist damit kein Maß für die Höhendifferenz benachbarter Atome. Die erhebliche Variation zeigt den wesentlichen Einfluss der Tunnelspitze auf die Korngattung. Eine Abschätzung für das Höhenverhältnis der Korngattung der Messungen bei Raumtemperatur und  $T=77$  K liefert einen Wert von 4. Nimmt man Fluktuationen als Ursache für unterschiedlichen Höhen bei Raumtemperatur und  $T=77$  K an, wie es im Strukturmodell der Fall ist, so ist eine grobe Abschätzung mittels eines Zwei-Niveau Systems mit der Energiedifferenz  $\Delta E$  unter der Annahme einer thermischen Besetzung möglich. Für ein fluktuierendes Zweiniveausystem erscheinen Werte für die Energiedifferenz von 10-20 meV realistisch. Die Energiedifferenz aus LDA-Berechnungen des Strukturmodells beträgt 11 meV und scheint damit in Einklang mit den Messdaten [17]. Für das Verhältnis der Höhendifferenz in STM-Messungen bei Raumtemperatur und  $T=77$  K ergibt sich für  $\Delta E=10$  meV ein Wert von 3.4 und für  $\Delta E=20$  meV ein Wert von 2.6. Werte oberhalb 20 meV ergeben eine zu hohe Korngattung für die Raumtemperaturmessung. Die Messungen bei  $T=35$  K und  $T=152$  K deuten auf eine geringe Energieabhängigkeit der Korngattung in diesem Temperaturintervall. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen sollte daher größer als etwa 10 meV sein. Aufgrund der eingeschränkten Datenbasis bei diesen Temperaturen ist ein genauere Vergleich bezüglich des Temperaturverlaufes nicht möglich. Das für ein Zweiniveausystem abgeschätzte Verhältnis der Korngattungen von 3 liegt im Bereich der Messwerte. Der temperaturabhängige Verlauf der Korngattung auf R ist damit mit dem Modell thermischer Fluktuationen der Stufenkantenatome vereinbar.

Von Sauter et al. [98] wurde argumentiert, dass die fehlende Periodizitätsänderung bei

der berichteten Übergangstemperatur von  $T_P = 260$  K, für ein halbgefülltes Band würde eine Periodizitätsverdopplung erwartet, in den STM-Messungen bei Raumtemperatur und bei  $T = 77$  K einen Peierlsübergang ausschließt. In einem Peierlssystem existieren im kommensurablen Fall mehrere Domänen, im inkommensurablen Fall kann die CDW-Phase beliebige Werte annehmen. Bei Temperaturen oberhalb  $T_P$  sollten im Falle eines dreidimensionalen Ordnungsmechanismus Fluktuationen in CDW-Zustände unterschiedlicher Phase stattfinden. Nur in der Umgebung von Defekten wäre die Phase fixiert. Bei einer STM-Messung findet eine zeitliche Mittelung der elektronischen Zustände über einige Millisekunden statt. Daher wird über CDW-Fluktuationen unterschiedlicher Phase gemittelt. In den STM-Messungen sollte daher die Periodenlänge des unverzerrten Gitters beobachtet werden. Nur in der Umgebung von Defekten würde man die Periodizität der CDW sehen. In den STM-Messungen bei Raumtemperatur wird meist eine merkliche Korrugation gesehen auch außerhalb des Einflussbereichs von Defekten. Weiterhin lässt sich die beobachtete Korrelation zwischen  $C_U$  und R mit einem Pinning der CDW an Defekten nicht erklären. Eine dreidimensionale Ordnung einer CDW als Folge der Wechselwirkung mit Defekten kann daher ausgeschlossen werden.

Die beobachteten Korrelationen stehen vermutlich im Zusammenhang mit einem periodischen Potential, das auf die Stufenkanten Zustände wirkt. Ein solches periodisches Potential kann zur Ausbildung des Ladungsdichtewellezustandes führen, weiterhin würde die Phase einen festen Wert annehmen. Damit kann ein Mechanismus, der einen Peierlsübergang in einem quasi-eindimensionalen Metall bewirken kann, identifiziert werden. Unter der Annahme eines Peierlsübergangs erzeugt die Wechselwirkung mit dem periodischen Potential der C-Erhebungen bei Temperaturen unterhalb  $T_P$  einen Phasenübergang. Die Höhenmodulation auf R bei Raumtemperatur kann aufgrund der durch das periodische Potential fixierten Phase der CDW auf Fluktuationen der Ladungsdichtewelle oberhalb der Übergangstemperatur  $T_P$  zurückgeführt werden. Dies erklärt auch die fehlende Periodizitätsverdopplung beim Durchschreiten von  $T_P$ .

In Abb. 5.6a ist mit einem schwarzen Pfeil ein R-Bereich markiert, bei dem zwei aufeinanderfolgende  $3a_{[1\bar{1}0]}$ -Defekte auf  $C_U$  vorliegen. Die abwechselnde Hoch-Tief-Anordnung der Erhebungen auf R ist nahezu komplett unterdrückt, es wird auch keine Dimerisation beobachtet. Die fehlende Dimerisation liefert ein Indiz für die geringere Wechselwirkung mit den Nachbarketten. Die Energieskala der Wechselwirkung mit der  $2a_{[1\bar{1}0]}$ -periodischen Oberflächenstruktur sollte daher tendenziell größer sein als der Energiegewinn durch die Gitterverzerrung.

In Photoemissionsmessungen wird von zwei quasi-eindimensionalen Bändern berichtet [9–11]. Losio et al. und Crain et al. berichten von zwei eindimensionalen metallischen Bändern mit Bandfüllungen von 0.42 und 0.49 bzw. 0.46 und 0.54 [9, 11]. Ahn et al. berichten von einem metallischen Band mit einer Bandfüllung von etwa 0.57 [10], für das zweite Band wird eine Bandlücke an der Fermikante berichtet. Die Ursachen für die unterschiedlichen Bandfüllungen sind nicht bekannt, Crain et al. vermuten Dotiereffekte durch Defekte [11]. Nur in den Photoemissionsmessungen von Ahn et al. wird sowohl die Bandfüllung beschrieben, als auch das Öffnen einer Bandlücke unterhalb  $T = 260$  K beobachtet. Daher wird im folgenden nur ein metallisches Band an der Fermifläche bei Raumtemperatur zugrundegelegt. Dieses besitzt einen Nestingvektor von  $q = 1.14\pi/a_{[1\bar{1}0]}$ .

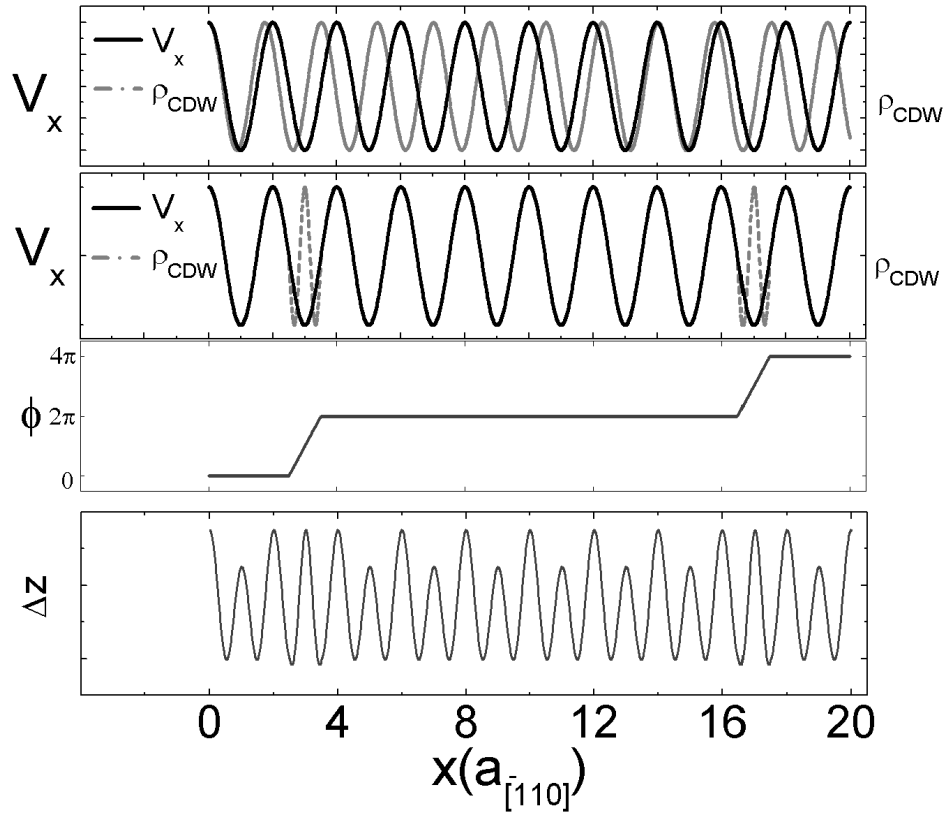


Abbildung 5.14: a) Gitterpotential (schwarz) und inkommensurable CDW (grau) sind außer Phase; b) eine periodische Phasenmodulation erlaubt einer inkommensurablen CDW meist in Phase mit dem Gitterpotential zu sein; c) Periodische Phasenmodulation der CDW in b); d) erwartetes Höhenprofil in STM-Aufnahmen für phasenmodulierte CDW aus b)

Die Periodizität in den STM-Messungen der Si(557):Au-Rekonstruktion auf R beträgt  $2a_{[1\bar{1}0]}$ . Daher sollte sich eine Bandlücke auf dem metallischen Band bei dem Wellenvektor  $k_1 = 0.5\pi/a_{[1\bar{1}0]}$  öffnen. Die Ladungsdichtewelle wäre kommensurabel. Damit besteht eine Diskrepanz zwischen dem Nestingvektor  $q$  aus den Photoemissionsmessungen und dem Wellenvektor  $k_1 = \pi/a_{[1\bar{1}0]}$  aus den STM-Messungen.

In CDW-Systemen kann es zu einem Übergang von inkommensurablen zu kommensurablen CDW kommen [48, 49]. Während die elastische Energie des Gitters eine kommensurable Gitterverzerrung begünstigt, erfährt das elektronische System bei einer inkommensurablen Anordnung einen Energiegewinn. Durch eine Amplituden- und Phasenmodulation der Ladungsdichtewelle kann die freie Energie des Gesamtsystems verringert werden. Im Modell von McMillan et al. [49] gelingt eine Minimierung der freien Energie durch eine Phasenmodulation der Ladungsdichtewelle, welche gegenüber einer Amplitudenmodulation vorteilhaft ist. Durch periodische Phasensprünge ist ein Großteil der inkommensurablen Ladungsdichtewelle mit einer kommensurablen Anordnung in Phase. In Abb. 5.14 ist dies für eine mögliche CDW auf der R-Reihe der Si(557):Au-Oberfläche skizziert. Abb. 5.14a zeigt das periodische Gitterpotential  $V(x) = V \cos(k_1x)$  mit einer Periode von  $2a_{[1\bar{1}0]}$  und die Ladungsdichtewelle  $\rho(x) = \rho \cos(qx)$ . Die CDW ist teils in Phase und teils außer Phase, es ergibt sich insgesamt kein Energiegewinn. Abb. 5.14b zeigt wiederum das periodische Potential  $V(x) = V \cos(k_1x)$  und die phasenmodulierte Ladungsdichtewelle  $\rho(x) = \rho \cos(k_1x + \Phi(x))$ . Die Phasenmodulation der Ladungsdichtewelle ist in Abb. 5.14c dargestellt. Im Mittel beträgt die Phase  $qx$ . Dies führt auf einer Längenskala von  $a_{[1\bar{1}0]} q/(k_1 - q) \approx 14a_{[1\bar{1}0]}$  zu einem Phasensprung von  $2\pi$ . In nichtphasenmodulierten Bereichen besitzt die CDW eine Periode des Gitters von  $2a_{[1\bar{1}0]}$ , daher ist ein Großteil der CDW in Phase mit dem periodischen Potential und gewinnt dadurch Energie, während der phasenmodulierte Bereich, auch als Diskommensuration bezeichnet, außer Phase und damit energetisch ungünstig ist. In Abb. 5.14d ist das Höhenprofil der phasenmodulierten CDW skizziert, wie man es in einer STM-Aufnahme erwarten würde. Im Abstand von etwa  $14a_{[1\bar{1}0]}$  wird periodisch ein zusätzliches Maximum anstatt eines Minimums beobachtet. Eine solche Abweichung von der periodischen Anordnung auf R, der einem Phasensprung um  $2\pi$  entspricht, wurde nicht in ungestörten Bereichen beobachtet. Daher gibt es keine direkten Hinweise auf eine Abweichung von einer Periode von  $2a_{[1\bar{1}0]}$  durch eine Phasenmodulation.

Neben einer Phasenmodulation kann auch eine Amplitudenmodulation der inkommensurablen CDW eine Energieabsenkung bewirken. CDW-Abschnitte, die in Phase mit dem Potential sind, haben eine erhöhte CDW-Amplitude, Bereiche, die außer Phase sind eine verringerte, so dass in der Summe ein Energiegewinn entsteht. Die Modulationslänge sollte wie bei der Phasenmodulation  $14a_{[1\bar{1}0]}$  betragen. In STM-Messungen der Si(557):Au-Rekonstruktion werden Amplitudenmodulationen auf einem Teil der R-Segmente beobachtet (vgl. Abb. 5.12). Diese treten bevorzugt am Rand oder in der Mitte eines R-Segmentes auf. Es wurden aber keine periodische Modulation gefunden, sodass es keine Anzeichen auf eine durch eine inkommensurable CDW ausgelöste Amplitudenmodulation auf R gibt.

In den STM-Messungen der Si(557):Au-Rekonstruktion bei  $T = 77$  K wurden ungestörte



Probenbereiche nur bis etwa  $20a_{[1\bar{1}0]}$  auf R beobachtet. Daher lassen sich Aussagen für unendliche Kettenlängen nur schwer übertragen. Schätzt man die Phasendifferenz entlang eines R-Segments kleiner  $2\pi$  ab, so ergibt sich ein Intervall für die Nestingvektoren der CDW von  $q_1 = (1 \pm 0.1)k_1$ . Möglicherweise wirken daher die Defekte auf R als Diskommensurationen. Es ist auch denkbar, dass die modulierten Bereiche nicht gepinnt sind, sondern auf Zeitskalen kleiner als die Messdauer der STM-Aufnahmen fluktuieren und daher nicht detektiert werden können.

Die kurzreichweitige Ordnung auf der Si(557):Au-Oberfläche ist im Einklang mit einem CDW-Szenario. Die fehlende Periodizitätsänderung in den STM-Messungen ober- und unterhalb  $T_P$  auf der R-Kette kann auf eine lokale Wechselwirkung mit der  $C_U$ -Kette zurückgeführt werden. Auch Abweichungen der aus den Photoemissionsmessungen zu erwartenden Nestingvektoren  $q$  mit den in STM-Messungen gemessenen schließen ein CDW-Szenario nicht aus.

## 5.7 Si(335):Au

Die Si(335):Au-Rekonstruktion ist wie die Si(557):Au-Rekonstruktion eine eindimensionale Oberflächenphase auf vizinalen Si(111)-Substraten. Die (335)-Facette ist  $14.4^\circ$  gegen die (111)-Ebene in  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung geneigt. In ARPES-Messungen der Si(335):Au-Rekonstruktion werden zwei quasi-eindimensionale elektronische Bänder beobachtet [11]. Ein Strukturmodell, das sich an dem Modell für die Si(557):Au-Oberfläche orientiert wurde von Crain et al. erstellt, allerdings sind noch keine LDA-Berechnungen dieser Struktur veröffentlicht [11].

Die untersuchte Si(335):Au-Rekonstruktion entsteht, wie in Kap. 4.3 beschrieben, bei

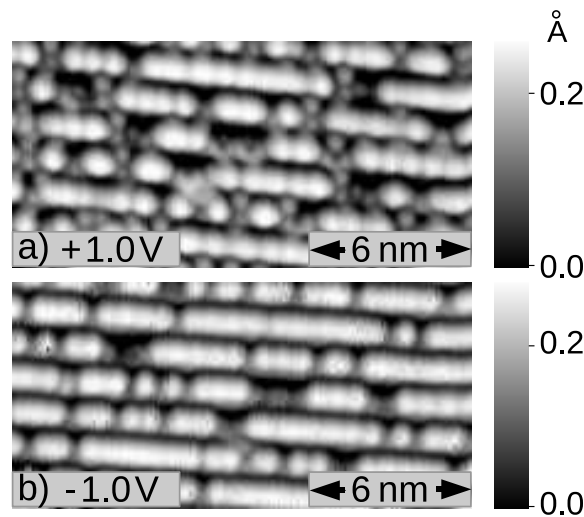


Abbildung 5.15: STM-Messungen der Si(335):Au-Rekonstruktion bei Raumtemperatur; a)  $U = +1$  V,  $I = 1$  nA; b)  $U = -1$  V,  $I = 1$  nA

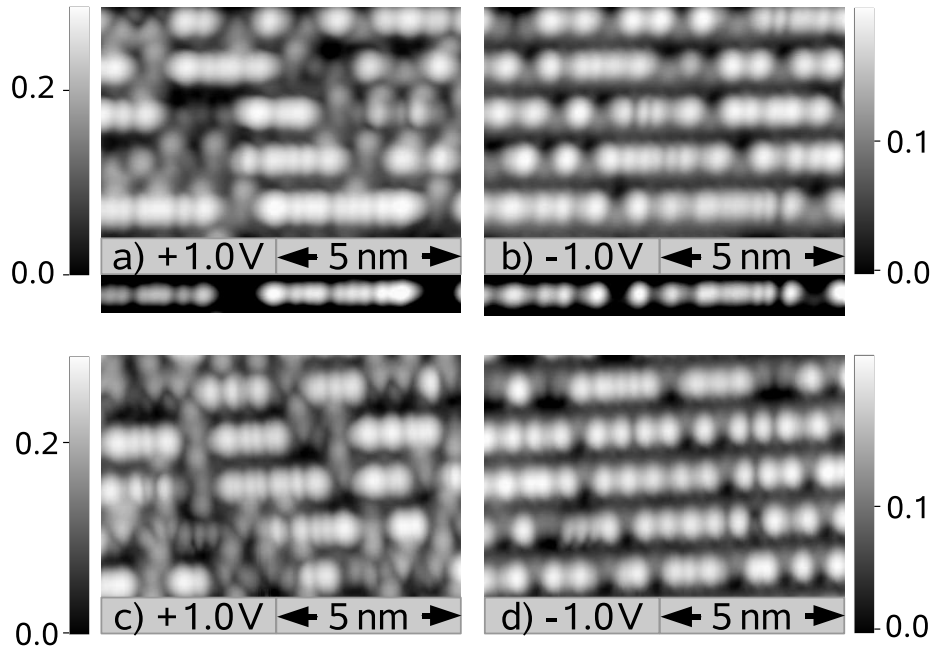


Abbildung 5.16: STM-Messungen der Si(335):Au-Rekonstruktion bei  $T = 77$  K; a)  $U = +1$  V,  $I = 0.5$  nA; b)  $U = -1$  V,  $I = 0.5$  nA; c)  $U = +1$  V,  $I = 0.5$  nA; d)  $U = -1$  V,  $I = 0.5$  nA; die STM-Messungen a) und b) sowie c) und d) erfolgten jeweils simultan

nominellen Bedeckungen oberhalb etwa 0.21 ML auf vizinalen Si(111)-Oberflächen mit  $10^\circ$ -Fehlschnitt in  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung. Der Literaturwert für die optimale Bedeckung beträgt 0.27 ML [11, 23]. Auf der Oberfläche findet eine Trennung in verschiedene Oberflächenphasen statt (vgl. Kap. 4.3), allerdings ist die Bestimmung der optimalen Bedeckung nur schwer zu überprüfen. Eine Abschätzung der Goldbedeckung ergab Abweichungen zwischen der nominellen Bedeckung und der aus den beobachteten Oberflächenphasen berechneten Bedeckung. Die Breite der Si(335):Au-Bereiche senkrecht zu den Stufen betrug meist zwischen 4-10 nm auf den untersuchten Proben.

In Abb. 5.15 sind STM-Messungen der Si(335):Au-Rekonstruktion bei Raumtemperatur dargestellt. Sowohl bei  $U = +1$  V als auch bei  $U = -1$  V erkennt man wiederholt kurze helle Ketten, welche in  $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung angeordnet sind. Da diese in der Projektion der STM-Aufnahmen auf die (335)-Ebene am höchsten liegen, ist eine Zuordnung als Stufenkante der Si(335):Au-Rekonstruktion naheliegend. In Abb. 5.15 haben die Kettensegmente eine Länge von bis zu etwa 10 nm. Die mittlere Länge liegt im Bereich von 1-2 nm, variiert dabei aber auf unterschiedlichen Probenpositionen erheblich. Der Abstand der Streifen entspricht  $3\frac{2}{3}$ -Siliziumreihen in  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung, entsprechend 1.26 nm. In den STM-Aufnahmen bei  $U = -1$  V in Abb. 5.15 wird teilweise eine leichte Höhenmodulation erkannt, Abstände mit  $2a_{[\bar{1}\bar{1}0]}$  treten gehäuft auf, allerdings liegt keine eindeutige Periodizität vor. Krawiec et al. berichten für STM-Messungen bei Raumtemperatur der Si(335):Au-Oberfläche eine Periode von  $2a_{[\bar{1}\bar{1}0]}$  [23]. Die Segmentlänge der am wenigsten

gestörten Si(335):Au-Probenbereiche ist vergleichbar mit den Messungen anderer Gruppen, so dass die hohe Defektdichte vermutlich probenspezifisch ist [11, 23]. Insbesondere kann ausgeschlossen werden, dass Alterungseffekte durch Verunreinigungen wie auf der Si(557):Au-Oberfläche eine wesentliche Ursache sind.

In Abb. 5.16 sind STM-Messungen der Si(335):Au-Rekonstruktion bei  $T = 77$  K abgebildet. Die STM-Messungen Abb. 5.16a und Abb. 5.16b sowie Abb. 5.16c und Abb. 5.16d wurden simultan durchgeführt. Wie in den Raumtemperaturaufnahmen werden die STM-Aufnahmen bei  $T = 77$  K bei den Tunnelspannungen  $U = +1$  V und  $U = -1$  V von hellen Kettensegmenten dominiert. Man erkennt jedoch deutlich eine Höhenmodulation auf den hellen Kettensegmenten. In den STM-Messungen zeigen diese entweder eine Periodizität von  $2a_{[\bar{1}\bar{1}0]}$  wie in Abb. 5.16d oder eine unregelmäßige Folge großer und kleiner Abständen (vgl. Abb. 5.16a-c), welche auch keine Symmetrien wie etwa eine Spiegelebene aufweist. Anhand der simultanen STM-Messungen in Abb. 5.16 erkennt man weiterhin, dass die hellen Streifen auf der Si(335):Au-Oberfläche bei  $U = -1$  V länger sind als bei  $U = +1$  V. Die Verlängerung beträgt etwa ein Gitterabstand des Si-Substrats  $a_{[\bar{1}\bar{1}0]}$  an den Enden der hellen Streifen. Dies wird wie auf der Si(553):Au und der Si(557):Au-Rekonstruktion auf Endzustände zurückgeführt (vgl. Kap. 5.5).

Winkelaufgelöste Photoemissionsmessungen zeigen zwei quasi-eindimensionale elektronische Bänder [11]. Diese weisen eine deutliche Verbreiterung im reziproken Raum auf und stehen im Einklang mit den sehr kurzen eindimensionalen Strukturen in den STM-Aufnahmen. Die Dispersion der quasi-eindimensionalen Bänder weist eine große Ähnlichkeit mit den zwei Bändern der Si(557):Au-Oberfläche auf [11]. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Oberflächenbänder auf das gleiche Oberflächenstrukturelement zurückzuführen sind. Aufgrund der kurzen Segmentlänge von R erscheint eine Beschreibung als quasi-eindimensionales Metall zweifelhaft, eher liegt eine Beschreibung der Zustände in der Photoemission als Zustände eindimensionaler Cluster nahe. Die Photoemissionsdaten auf der Si(335):Au-Oberfläche weisen eine deutliche Verbreiterung in  $k$ -Raum auf. Möglicherweise ergeben sich die quasi-eindimensionalen Bänder der Photoemission als Mittelung über die Zustände verschiedener Cluster. Die großen Ähnlichkeiten in der Abbildung und die jeweils beobachtete Temperaturabhängigkeit in STM-Messungen der Stufenkante R auf der Si(557):Au-Oberfläche und der hellen Kettensegmente auf der Si(335):Au-Oberfläche legen eine Zuordnung der Zustände eines der elektronischen Bänder der Photoemission auf der Si(335):Au zu den hellen Streifen nahe. Für die Si(553):Au-Oberfläche wurde ebenfalls eine solche Zuordnung vorgeschlagen [13]. Als Erklärung für die Temperaturabhängigkeiten in den STM-Messungen auf der Si(335):Au-Rekonstruktion sind, wie auf der Si(557):Au-Rekonstruktion, sowohl die Ausbildung einer CDW als auch thermische Fluktuationen auf den hellen Kettensegmenten möglich.



# 6 Lokale Tunnelspektroskopie

## 6.1 Schottky-Kontakt

Wie bereits in Kap. 2.1 erwähnt fällt in Tunnelspektren, abhängig von der Größe des Tunnelwiderstands, ein Teil der angelegten Spannung an den Zuleitungskontakten ab. Dies ist kritisch, wenn die Zuleitungskontakte kein Ohmsches Verhalten  $I \propto U$  zeigen. In Abb. 6.1a sind Tunnelkennlinien bei Tunnelwiderständen dargestellt, bei denen der Kontaktwiderstand dominiert. Die Form der Tunnelkennlinien wird nahezu unabhängig von der lokalen Probenposition und zeigt gleichrichtendes Verhalten. Ein starker Anstieg des Stromes wird oberhalb  $U = +0.5$  V beobachtet, gleichzeitig zeigen alle Tunnelkennlinien ein Abflachen nahe  $U = 0$ . Da bei kleinen Tunnelwiderständen und damit großen Strömen der Kontaktwiderstand nicht mehr vernachlässigbar ist, und ein wesentlicher Teil der Spannung an den Kontakten abfällt, ist eine Interpretation der Tunnelkennlinien als lokale Zustandsdichte nicht eindeutig möglich.

In Abb. 6.2a ist schematisch die Kontaktgeometrie der Tunnelstrommessungen dargestellt. Die Si:Au-Probe wird über Tantalspangen auf die Tantalbodenplatte angedrückt, eine der Tantalbodenplatten besitzt einen Kontakt zur Masse. Die Tunnelspannung wird an die Tunnelspitze angelegt.

Beim Tempern der Si:Au-Proben, wobei Temperaturen bis  $T = 1200$  C° erreicht werden, bildet sich vermutlich ein Tantalasilizid aus [99]. Inwieweit sich dabei eine Schicht der stabilen Verbindung  $\text{TaSi}_2$  bildet, oder ob durch Interdiffusion eine inhomogene  $\text{TaSi}_x$ -Schicht entsteht, würde eine genauere Untersuchung der Kontakte erfordern. Tantalasilizide zeigen wie viele Metall-Silizidverbindungen metallisches Verhalten, in amorphen  $\text{TaSi}_x$ -Schichten wird dies unterhalb  $x = 6$  beobachtet [100].  $\text{TaSi}_2$  bildet auf Si Schottky-Kontakte mit  $\Phi = 0.58$  eV Barrierenhöhe aus [101]. Um dennoch niederohmige Kontakte zu realisieren, ist eine genügend hohe Dotierung notwendig, welche die Breite der Verarmungsschicht an der Metall-Halbleitergrenzfläche und damit den Kontaktwiderstand reduziert.

In Abb. 6.2b ist ein Ersatzschaltbild für die Tunnelstrommessungen skizziert. Neben dem Tunnelwiderstand  $R_T$  ist der Kontaktwiderstand durch eine Diode  $R_{\text{Ta1}}$  und einen parallel geschalteten nichtlinearen Widerstand  $R_{\text{Ta2}}$  modelliert.  $R_{\text{Ta1}}$  beschreibt Leckströme. Durch eine ideale Schottkydiode mit einer Barrierenhöhe von  $\Phi = 0.58$  eV bei  $T = 77$  K wäre der Stromfluss gemäß der Richardsgleichung in Sperrrichtung bei negativen Spannungen verschwindend gering.

Das gleichrichtende Verhalten in STS-Messungen bei hohen Tunnelströmen kann daher auf einen Schottkykontakt zurückgeführt werden. In Abb. 6.1d sind typische Kennlini-

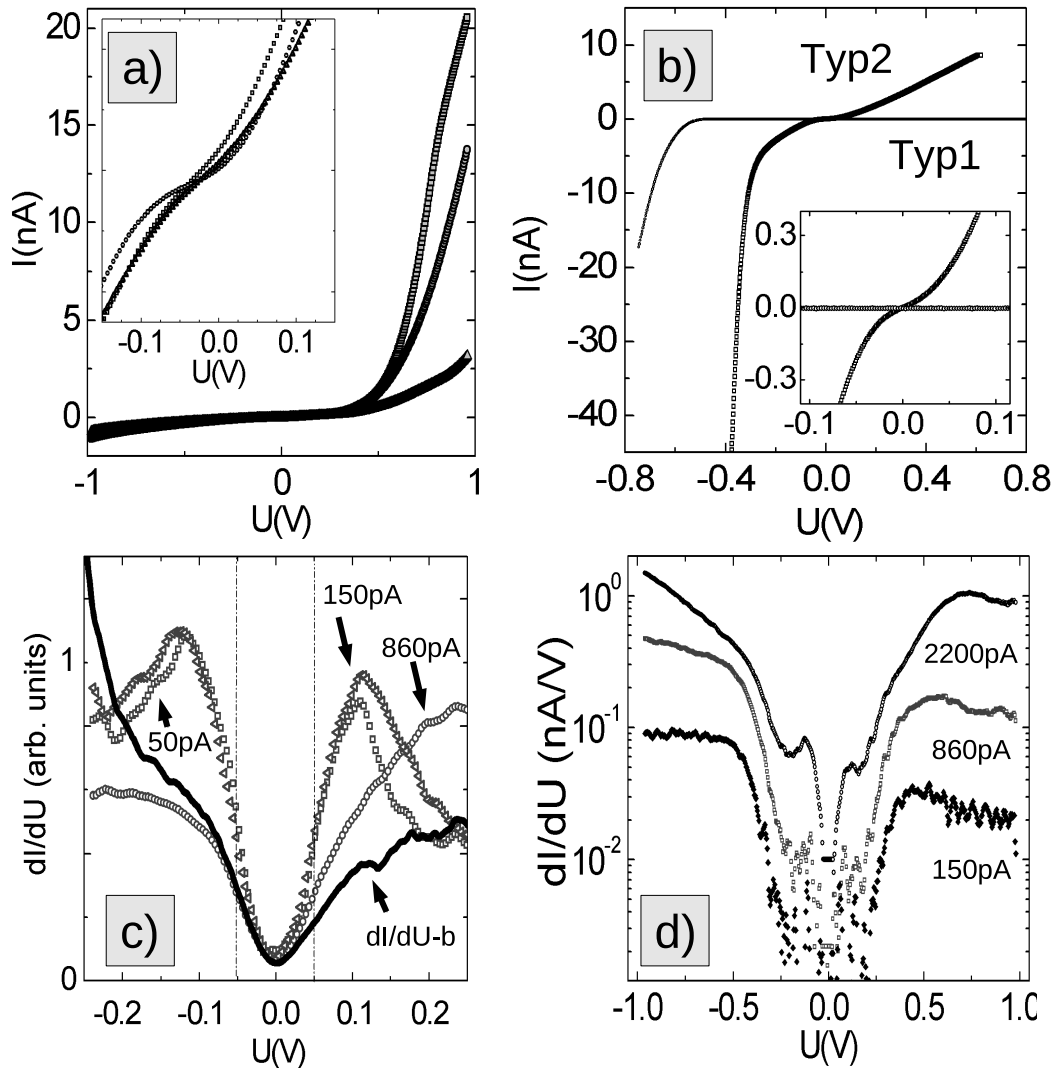


Abbildung 6.1: a) Tunnelkennlinien auf der Si(557):Au-Rekonstruktion bei  $T = 77$  K und hohen Tunnelströmen, Inset zeigt Verlauf nahe  $U = 0$ ; b) Strom-Spannungs-Charakteristiken (2-Punkt-Geometrie) von W/Si:Au/TaSi<sub>x</sub>-Kontakten bei  $T = 77$  K, es werden Kennlinien von Typ1 oder Typ2 beobachtet; Inset zeigt Verhalten nahe  $U = 0$ ; c) 50 pA, 150 pA, 860 pA: skalierter differentieller Leitwert bei  $T = 77$  K von Tunnelkennlinien unterschiedlicher Tunnelwiderstände mit Setzpunkt  $U_S = +0.5$  V;  $dI/dU$ -b: differentieller Leitwert der 2-Punkt-Messung aus b); gestrichelte Linien deuten Breite des Minimums im differentiellen Leitwert der verschiedenen Kennlinien an; d) Tunnelspektren der Si(557):Au-Rekonstruktion bei  $T = 77$  K auf der R-Kette bei unterschiedlichen Tunnelwiderständen mit Setzpunkt  $U_S = +1$  V

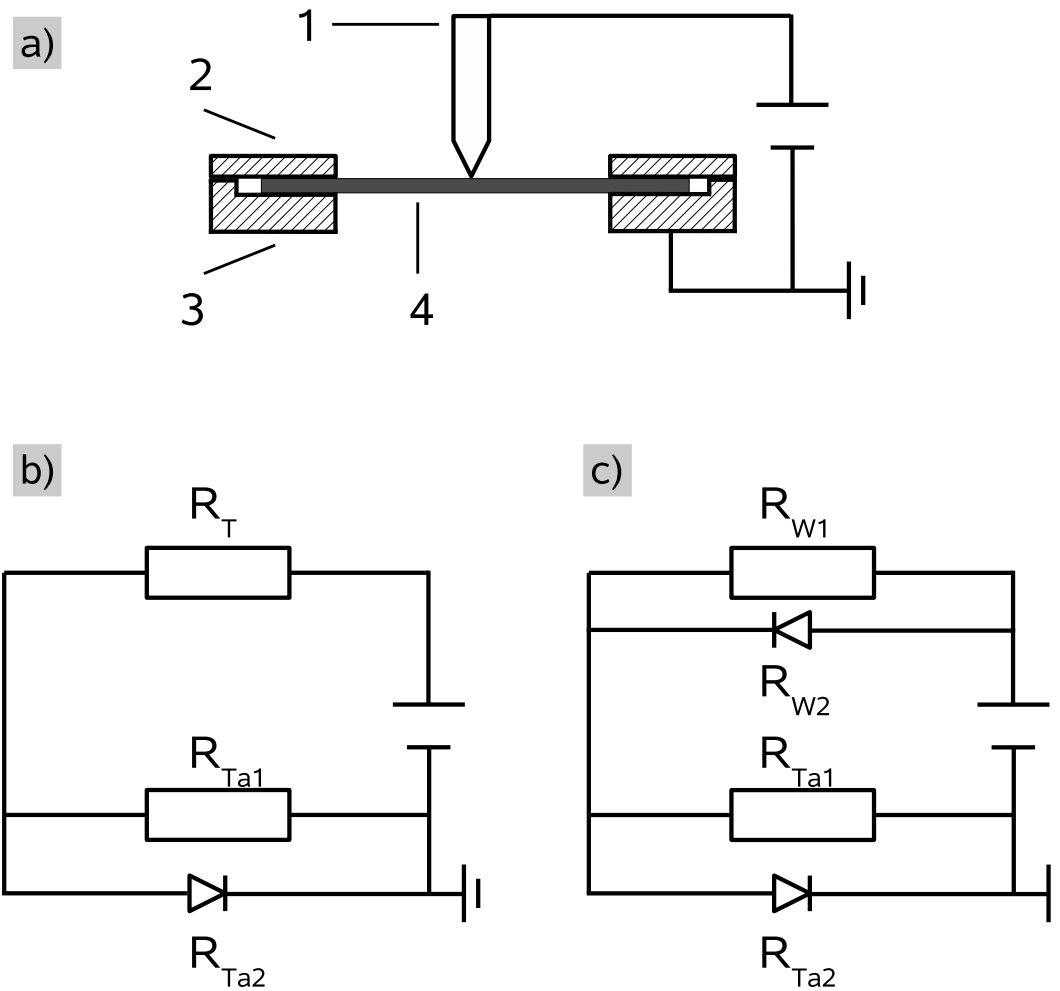


Abbildung 6.2:

a) schematische Messgeometrie - 1: Tunnelspitze, 2: Tantalspange, 3: Tantalbodenplatte, 4: Probe ; b) Ersatzschaltbild in STM-Messungen bei tiefen Temperaturen; c) Ersatzschaltbild der direkten  $I$ - $U$ -Messungen

en des differentiellen Leitwerts für Tunnelströme bis etwa 2 nA bei  $T=77$  K auf einer Si(557):Au-Oberfläche gezeigt. Der Tunnelstrom wurde jeweils bei  $U=1$  V eingestellt. Die Variation des Tunnelstroms entspricht dann einer Variation des Tunnelwiderstands. Im Tunnelspektrum bei  $I=0.15$  nA besitzt der differentielle Leitwert ein Maximum bei  $U=+0.45$  V, dieses Maximum verschiebt sich kontinuierlich mit zunehmendem Tunnelstrom nach  $U=+0.7$  V bei  $I=2.2$  nA. Bei absolut größeren Tunnelströmen und damit kleineren Tunnelwiderständen fällt ein größerer Teil der Tunnelspannung an den Kontaktwiderständen ab, hierdurch verschiebt sich das Maximum.

Maxima in der Zustandsdichte sollten dagegen von der Temperatur unbeeinflusst bleiben, sofern keine wesentliche temperaturabhängige Änderung der Bandstruktur vorliegt. Da die Maxima im differentiellen Leitwert in Raumtemperaturmessungen der Si(557):Au-Oberfläche und in STS-Messungen bei  $T=77$  K und kleinen Tunnelströmen bei nahezu identischen Spannungen beobachtet werden (vgl. Kap. 6.2), ist hier eine Interpretation als Zustandsdichte möglich. Der Spannungsabfall bei  $T=77$  K in Tunnelspektren bei kleinen Tunnelströmen findet im wesentlichen am Tunnelwiderstand statt. Anzeichen für gleichrichtendes Verhalten wird in diesen Messungen nicht beobachtet.

Zur Untersuchung der Ta/Si-Kontakte wurden auch direkte  $I$ - $U$ -Messungen durchgeführt, bei denen die Wolframtunnelspitze auf eine in-situ präparierte Probenoberfläche gedrückt wurde, welche in STS-Messungen Anzeichen für einen Schottky-Kontakt zeigte. Eine ohmsche Kontaktierung der Si:Au-Proben anstatt eines W/Si:Au-Kontaktes ist mit einer in-situ Präparation nicht vereinbar. Die Kontaktgeometrie entspricht jener der STM-Messungen (vgl. Abb. 6.2), wobei der Tunnelkontakt durch den W/Si:Au-Kontakt ersetzt ist. Abb. 6.1b zeigt die Strom-Spannungs-Charakteristik des W/Si:Au-Si:Au-TaSi<sub>x</sub>-Kontaktes. Bei der Messung wurde der Vorverstärker der STM-Messungen (Fa. Omicron) benutzt, als Spannungsquelle die Elektronik der STM-Messungen (SPM CU, Fa. Omicron).

An unterschiedlichen Probenpositionen lassen sich zwei Kennlinientypen unterscheiden. Kennlinien vom Typ 1 besitzen eine Schottky-artige Strom-Spannungscharakteristik mit einem nahezu exponentiellen Anstieg unterhalb  $U=-0.5$  eV und mit Sperrverhalten bei positiven Spannungen (vgl. Abb. 6.1b). Kennlinientyp 2 zeigt ebenfalls gleichrichtendes Verhalten mit einem starken Anstieg des Stromes unterhalb  $U=-0.35$  V und einem nahezu linearen Verlauf bei positiven Spannungen. Ein Ersatzschaltbild, das den Einfluss des W/Si:Au- und des Si:Au-TaSi<sub>x</sub>-Kontaktes berücksichtigt, ist in Abb. 6.2c abgebildet. Die beiden Metall-Halbleiterkontakte werden jeweils durch eine Schottkydiode und einen parallelen nichtlinearen Widerstand modelliert.

In Gegensatz zu den Tunnelkennlinien in Abb. 6.1a wird in den Strom-Spannungskennlinien in Abb. 6.1b bei negativen Spannungen kein Sperrverhalten beobachtet. Ein Schottkykontakt am Ta/Si-Kontakt, der in der den Tunnelspektren in Abb. 6.1a beobachtet wird, kann aus den direkten Strom-Spannungskennlinien nicht bestätigt werden. Möglicherweise verbessert das Anpressen der W-Spitze auf die Si:Au-Proben den Ta/Si-Kontakt. Die Form der Kennlinien in Abb. 6.1c wird daher im wesentlichen vom W/Si-Kontakt bestimmt. Abhängig von der Größe der Leckströme, im Ersatzschaltbild in Abb. 6.2c durch den Widerstand  $R_{W2}$  modelliert, wird bei positiven Spannungen entweder Sperrverhalten (Typ 1, Abb. 6.1b) oder eine lineare Stromspannungscharakteristik



beobachtet (Typ 2, Abb. 6.1b).

Sowohl in den Tunnelspektren in Abb. 6.1a als auch in der Strom-Spannungscharakteristik in Abb. 6.1b wird bei endlichen Strömen ein Abflachen im Strom-Spannungsverlauf nahe  $U=0$  beobachtet. Abb. 6.1c zeigt den Vergleich des differentiellen Leitwerts von drei Tunnelkennlinien (Symbole), die bei unterschiedlichen Tunnelwiderständen auf der identischen Probenposition aufgenommen wurden, mit dem differentiellen Leitwert, der aus der 2-Punkt-Messung in Abb. 6.1b berechnet wurde (Linie). Die Leitwerte der unterschiedlichen Messungen wurden auf die gleiche Größenordnung normiert, da nur der relative Verlauf betrachtet wird. Man erkennt in allen Kennlinien in Abb. 6.1c ein Minimum bei  $U=0$ . Sowohl in der 2-Punkt-Messung als auch in den Tunnelspektren liegt die Breite des Minimums bei etwa 100 mV. Die Breite des Minimums im differentiellen Leitwert wurde dabei bei halber Höhe des Wertes außerhalb des Minimums bestimmt. In den Tunnelkennlinien wird nur eine geringe Abhängigkeit dieser Breite vom Tunnelwiderstand beobachtet. Bei einem endlichen Tunnelstromsignal nahe  $U=0$  zeigt sich im differentiellen Leitwert unabhängig von der lokalen Position auf der Probe eine Signalform, die auf eine Bandlücke von etwa 100 mV hindeutet. Dies legt einen Zusammenhang mit dem Minimum des differentiellen Leitwerts der 2-Punkt-Messung des Metall-Halbleiterkontakts nahe.

In den Tunnelspektren in Abb. 6.1d wird ein starker Anstieg im differentiellen Leitwert bei etwa  $U= \pm 0.25$  V beobachtet, der auf eine Bandlücke in diesem Spannungsbereich hindeutet. In Gegensatz zu den Maxima im differentiellen Leitwert scheint die Position der Bandkanten nicht signifikant von der absoluten Größe des Tunnelstroms abzuhängen. Dies legt zunächst nahe, dass eine Interpretation als Zustandsdichte für kleine Spannungen uneingeschränkt zulässig ist. Da das Minimum im differentiellen Leitwert bei  $U=0$  in Abb. 6.1c auf die Zuleitungskontakte zurückgeführt wird und gleichzeitig keine Anzeichen für einen Einfluss der Zuleitungskontakte auf die Position der Bandkanten vorliegt, lässt sich auf ein varistorartiges Verhalten des Widerstandes der Zuleitungskontakte bei  $U=0$  schließen. Dies legt nahe die Spannungswerte um etwa 50 mV, entsprechend dem Abfall an den Zuleitungskontakten, bei beiden Polaritäten zu reduzieren.

Für die Tunnelspektroskopiemessungen bei  $T=77$  K kann daher gefolgert werden, dass nur Spektren bei Tunnelwiderständen, die deutlich größer als die Kontaktwiderstände sind, als lokale Zustandsdichte interpretiert werden können. Weiterhin sollte in den Tunnelspektren die Spannungsskala bei positiven und negativen Spannungen um etwa 50 mV reduziert werden. Durch eine solche Korrektur der Messdaten sind die Daten nahe  $U=0$  allerdings nur noch bedingt aussagekräftig.

Für STM-Messungen bei  $T=77$  K kann es zu einer von der angelegten Spannung abweichenden Spannung am Tunnelkontakt kommen, die Aussagekraft der STM-Messungen wird dadurch nur geringfügig beeinflusst. Möglicherweise werden aber die Tunnelspannungen um bis zu 0.2 V zu groß angenommen.

## 6.2 Rastertunnelspektroskopie auf der Si(557):Au-Rekonstruktion

In Abb. 6.3 und Abb. 6.4 sind Tunnelspektren der Si(557):Au-Rekonstruktion auf der R und der C-Reihe bei  $T= 293$  K,  $T= 152$  K und  $T= 77$  K im Spannungsbereich von  $U= -1$  V bis  $U= +1$  V abgebildet. Die Tunnelspannung  $U$  kann dabei auch als Energieskala  $eU$  relativ zur Fermienergie interpretiert werden. Die Messungen bei  $T= 77$  K erfolgten wie in Kap. 6.1 beschrieben bei ausreichend hohen Tunnelwiderständen. Der Spannungsbereich von  $U= -1$  V bis  $U= +1$  V ist insbesondere in Bezug auf die Bandstrukturrechnungen von Sanchez-Portal et al. [15, 17] sowie die Diskussion der Temperaturabhängigkeit der Zustände auf R von Interesse [8, 10, 21].

Spektren auf der A und B-Reihe enthalten keine zusätzliche Information über die elektronische Struktur. Nimmt man Spektren entlang einer Linie in  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung von R nach nach C auf, so weist der Verlauf der Spektren einen graduellen Übergang von R-artigen zu C-artigen Spektren auf.

Parallel zur Aufnahme der Tunnelkennlinien wurde immer eine STM-Messung durchgeführt, sodass eine genaue Lokalisierung in der Einheitszelle der Si(557):Au-Rekonstruktion für jedes einzelne Spektrum möglich ist. Die gezeigten Tunnelspektren wurden aus den gemittelten Tunnelkennlinien von etwa 20-50 äquivalenten Messpunkten, wie in Kap. 2.1 beschrieben, ermittelt. Maxima im differentiellen Leitwert können als Maxima in der lokalen elektronischen Zustandsdichte interpretiert werden, wobei bei gleicher Energie im wesentlichen Zustände am  $\Gamma$ -Punkt zum Tunnelstrom beitragen.

Zunächst wird der experimentell gemessene Verlauf des differentiellen Leitwerts diskutiert. Dieser ist im Einklang mit anderen Messungen auf der Si(557):Au-Rekonstruktion [19, 21, 89]. Während die Messungen bei positiven Spannungen mit verschiedenen Tunnelspitzen reproduziert werden konnten, wurde eine große Variation in den Tunnelspektren bei negativen Spannungen beobachtet. Messungen bei negativen Spannungen werden wesentlich von der Zustandsdichte der Tunnelspitze beeinflusst (s. Abb. 2.1). Die beobachteten Variationen können daher als Spitzenartefakt betrachtet werden. Allgemein müssen Strukturen im differentiellen Leitwert bei negativen Spannungen sorgfältig auf den Einfluss der Tunnelspitze überprüft werden.

In Abb. 6.3a wird auf R bei Raumtemperatur und  $T= 77$  K in den unbesetzten Zuständen ein Maximum bei  $U= +0.45$  V beobachtet. Bei  $T= 152$  K ist das Maximum bei  $U= +0.45$  V nur schwach ausgeprägt. Die Lage des Maximums ist unabhängig von der Temperatur. Es wird in 80-90 % der Tunnelspektren auf R beobachtet, ansonsten erscheint ein Plateau. Die Messung bei  $T= 152$  K deutet möglicherweise auf ein weiteres Maximum bei  $U= +0.75$  V. Dieses Maximum wurde in einer weiteren Raumtemperaturmessung (nicht gezeigt) sowie auch von Yeom et al. bei  $T= 77$  K beobachtet [21]. Aufgrund der geringen Reproduzierbarkeit des Maximums bei 0.75 eV handelt es sich vermutlich eher um einen Effekt der Tunnelspitze. Für negative Spannungen zeigt die Messung bei  $T= 293$  K ein Maximum im differentiellen Leitwert bei  $U= -0.6$  V [19, 21, 89]. Dieses wird jedoch nur in etwa 30 % der Messungen auf R gesehen, wie auch in den Messungen von Schöck [19]. In Messungen bei negativen Spannungen werden Strukturen der

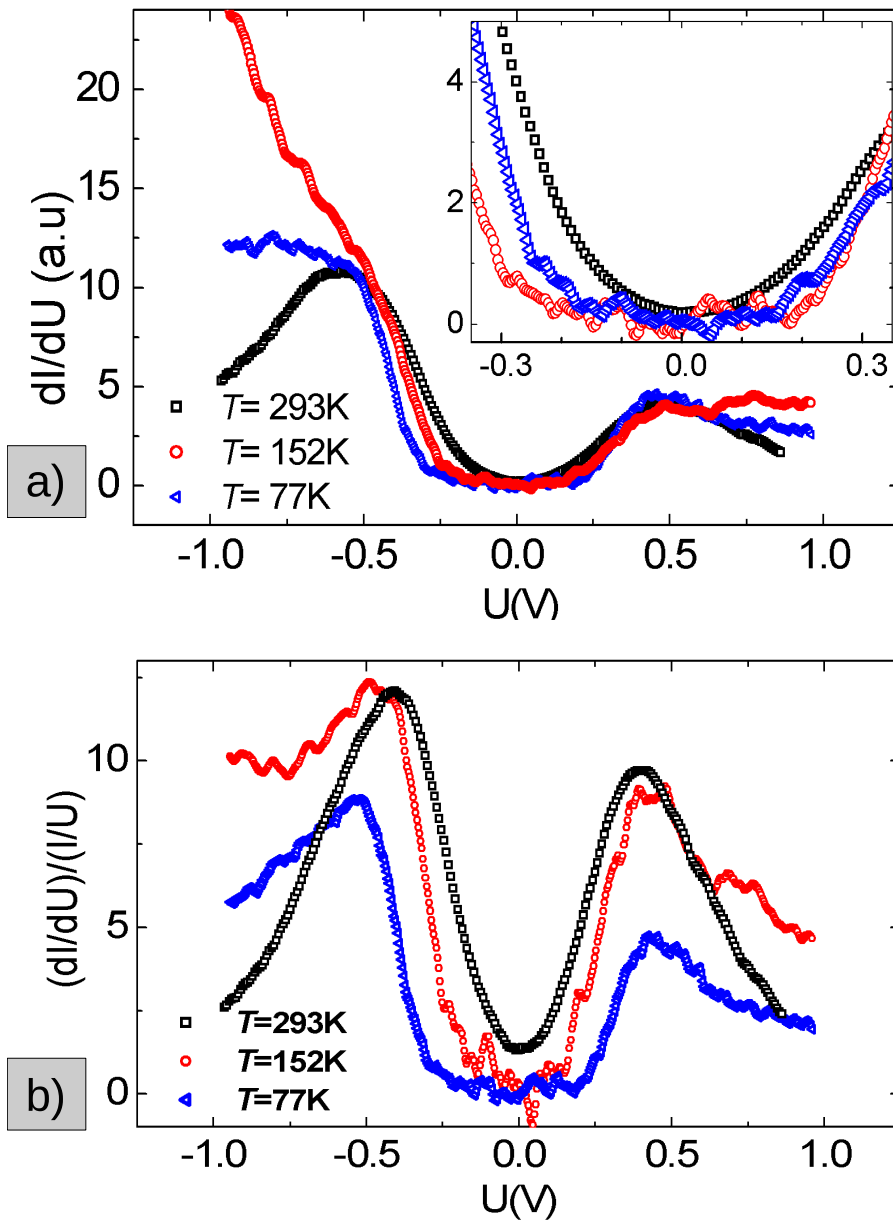


Abbildung 6.3: a) differentieller Leitwert auf der R-Kette bei  $T= 293\text{ K}$  (offene Quadrate);  $T= 152\text{ K}$  (offene Kreise);  $T= 77\text{ K}$  (offene Dreiecke), Inset zeigt den Verlauf nahe  $U= 0$ ; b) normierter differentieller Leitwert auf R bei  $T= 293\text{ K}$  (offene Quadrate);  $T= 152\text{ K}$  (offene Kreise);  $T= 77\text{ K}$  (offene Dreiecke)

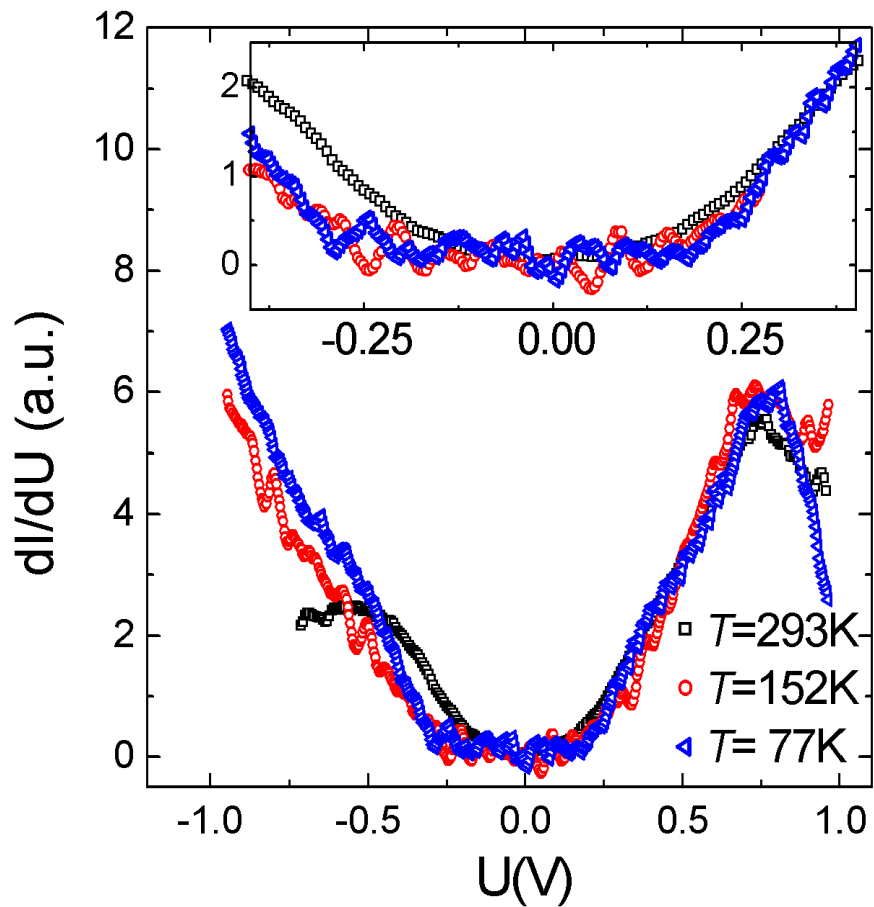


Abbildung 6.4: differentieller Leitwert auf der C-Kette bei  $T = 293$  K (offene Quadrate);  $T = 152$  K (offene Kreise);  $T = 77$  K (offene Dreiecke)

Zustandsdichte der Tunnelspitze deutlicher abgebildet als solche der Probe. Daher ist nicht ausgeschlossen, dass es sich um eine Zustandsdichtemaximum einer Tunnelspitzenkonfiguration handelt. Auf der R-Kette kann somit nur das Maximum bei  $U \approx 0.45$  V als gesichert gelten.

In Abb. 6.4 ist der differentielle Leitwert auf der C-Reihe abgebildet. Hier wird temperaturunabhängig immer bei  $U \approx +0.75$  V ein Maximum im differentiellen Leitwert beobachtet.

Aus Messungen der winkelaufgelösten inversen Photoemission und 2-Photonen-Photoemission (2-PPE) sind die Positionen einiger Oberflächenbänder bekannt und können daher mit den Maxima der LDOS in den Tunnelspektren verglichen werden [88]. Winkelaufgelöste inverse Photoemissionsmessungen von Lipton-Duffin et al. zeigen ein vermutlich quasi-eindimensionales Band mit negativer Krümmung. Der  $\Gamma$ -Punkt liegt bei  $0.4 \pm 0.4$  eV [87]. Da bei einem eindimensionalen Band die Zustandsdichte am  $\Gamma$ -Punkt an den Bandkanten divergiert und die Tunnelspektroskopie auf diese Zustände sensitiv ist, ließe sich das Maximum auf R bei  $U = +0.4$  eV diesem Oberflächenband zuordnen (vgl. Abb. 6.3a).

Rügheimer et al. beobachten in 2-PPE-Messungen drei elektronische Bänder am  $\Gamma$ -Punkt auf der Si(557):Au-Oberfläche [88]. Für das Band bei  $E = +0.25$  eV findet sich keine Entsprechung in der Tunnelspektroskopie. Es scheint energetisch zu niedrig zu liegen, um mit dem Band der inversen Photoemission identisch zu sein. Ein weiteres Band mit negativer Krümmung am  $\Gamma$ -Punkt wird in den 2-PPE-Messungen bei  $E = -0.45$  eV beobachtet. Dieses Band könnte die Struktur im differentiellen Leitwert bei  $U = -0.6$  V verursachen. Als drittes Band beobachtet die 2-PPE einen Zustand bei  $+0.75$  eV. Dieser entspricht energetisch dem Maximum im differentiellen Leitwert bei  $+0.75$  V, allerdings ist das 2-PPE-Band bei  $E = +0.75$  eV aufgrund von Symmetrieeigenschaften der elektronischen Zustände zumindest nicht mit einem Adatomband auf C vereinbar [88], welches anhand der STM-Aufnahmen die naheliegendste Beschreibung wäre (vgl. Kap. 5.1). Für das quasi-eindimensionale Band der inversen Photoemission findet sich eine Entsprechung in den Tunnelspektroskopiemessungen. Die 2-PPE-Messungen sind vermutlich auf andere elektronische Zustände als die Tunnelspektroskopie sensitiv. Die Bänder der 2-PPE-Messungen zeigen nur eine schlechte Übereinstimmung mit den Maxima in den Tunnelspektren.

In Abb. 6.3b ist die logarithmische Ableitung  $d \ln I / d \ln U$  der  $I$ - $U$ -Kennlinie aufgetragen. Die Ermittlung erfolgte wie in Kap. 2.1 beschrieben. Im Vergleich zu dem differentiellen Leitwert in Abb. 6.3a erkennt man, dass das Maximum bei  $U = +0.4$  V reproduziert wird. Bei etwa  $U = -0.5$  V wird im Gegensatz zum differentiellen Leitwert immer ein Maximum beobachtet. Bei diesem Maximum handelt es sich um ein Artefakt der Berechnung aufgrund der Divergenz des normierten differentiellen Leitwerts an den Bandkanten, welches durch die Verbreiterung von  $I/U$  nicht vollständig behoben werden konnte. Der Bereich nahe der Fermienergie wird durch die Verbreiterung von  $I/U$  gefaltet und ist daher für die Diskussion der Temperaturabhängigkeit der Zustandsdichte ungeeignet. Insgesamt ergibt sich, dass die Auftragung  $d \ln I / d \ln U$  bei den vorliegenden Daten den Verlauf der

Zustandsdichte nur schlecht wiedergibt.

Die STS-Messungen in Abb. 6.3a und Abb. 6.4 im Spannungsbereich nahe der Fermienergie zeigen eine deutliche Temperaturabhängigkeit. Ein Vergleich der Absolutwerte des differentiellen Leitwerts von unterschiedlichen Tunnelspektroskopiemessungen hängt wesentlich von der gewählten Normierung der Tunnelkennlinie ab. Naheliegender wäre eine Normierung auf den gleichen Tunnelwiderstand. Allerdings unterscheidet sich der Verlauf von Tunnelspektren, die mit unterschiedlichen Spitzen aufgenommen wurden, erheblich. Eine Auftragung der Messungen in Abb. 6.3a, die bei einem konstanten Tunnelwiderstand bei einem Setzpunkt von  $U_S = -1$  V aufgetragen wird, unterscheidet sich wesentlich von einer Messung bei einem Setzpunkt von  $U_S = +1$  V. Daher wurden die reproduzierbaren Maxima auf R und C auf die gleiche Höhe skaliert, um eine möglichst gute Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

In Abb. 6.3a ist im Bereich von  $U = -0.25$  V bis  $U = +0.25$  V der differentielle Leitwert auf R deutlich reduziert. Bei  $T = 293$  K wird ein endlicher differentieller Leitwert nahe  $U = 0$  beobachtet, bei  $T = 77$  K und  $T = 152$  K wird ein nahezu verschwindendes Signal im Bereich  $U = +0.2$  V bis  $U = -0.15$  V beobachtet. Die endliche LDOS in der Raumtemperaturmessung deutet auf metallisches Verhalten hin, die Messungen bei  $T = 152$  K und  $T = 77$  K deuten auf eine Bandlücke von etwa 250 mV hin, wenn man 100 mV Spannungsabfall an den Zuleitungskontakten annimmt (vgl. Kap. 6.1). Yeom et al. beobachten qualitativ die gleiche Temperaturabhängigkeit [21].

In den Messungen auf C (Abb. 6.4) erkennt man in den Raumtemperaturdaten nahe der Fermienergie einen ähnlichen temperaturabhängigen Verlauf wie auf R, insbesondere bei negativen Spannungen. Bei  $T = 152$  K und  $T = 77$  K ist die Bandlücke etwa 0.2 eV größer als auf R. In den STM-Messungen auf der C-Kette bei  $U = -1$  V wird teilweise die R-Kette abgebildet (vgl. Kap. 5.1). Vermutlich stammt daher ein Teil des Tunnelstromes bei negativen Spannungen auf C von Zuständen der R-Reihe. Daher bildet der Verlauf der Raumtemperaturdaten auf C nahe  $E_F$  eher die Tunnelkennlinie auf R ab als auf C.

In Abb. 6.5 ist die elektronische Bandstruktur abgebildet, wie sie auf Grundlage des Strukturmodells der Si(557):Au-Rekonstruktion (Abb. 5.7) von Sánchez-Portal et al. mittels LDA berechnet wurde. Die Oberfläche besitzt mehrere Bänder, die von Oberflächenzuständen herrühren [15]. Am  $\Gamma$ -Punkt sind dies bei  $U = +0.8$  V ein Band der Si-Doppelbindungen (“db”), bei  $U = +0.5$  V ein Band der Adatomreihe C (“ad”), bei  $U = 0$  und  $U = -0.4$  V Bänder der Stufenkantenatome (“ $e_1, e_2$ ”) und bei  $U = -0.3$  V ein Band, das von den Restatomen hervorgerufen wird (“rest”). Weiterhin wird eine Bandlücke von etwa 0.4 eV oberhalb der Fermikante erwartet.

Die Berechnungen sind denen von Rikkonen et al. sehr ähnlich [17], welche einen größeren Basissatz an Ansatzfunktionen benutzen. Allerdings sind in jener Arbeit von Rikkonen et al. nicht alle Bänder explizit beschriftet. Die Autoren fokussieren sich auf den Einfluss von Fluktuationen auf die Bandstruktur.

Die Ergebnisse der beiden Bandstrukturrechnungen [15, 17] können mit der gemessenen LDOS aus den STS-Messungen in Abb. 6.3a und Abb. 6.4 verglichen werden. Die Bänder der Stufenkantenreihe R bei  $U = 0$  und  $U = -0.4$  V werden nicht beobachtet.

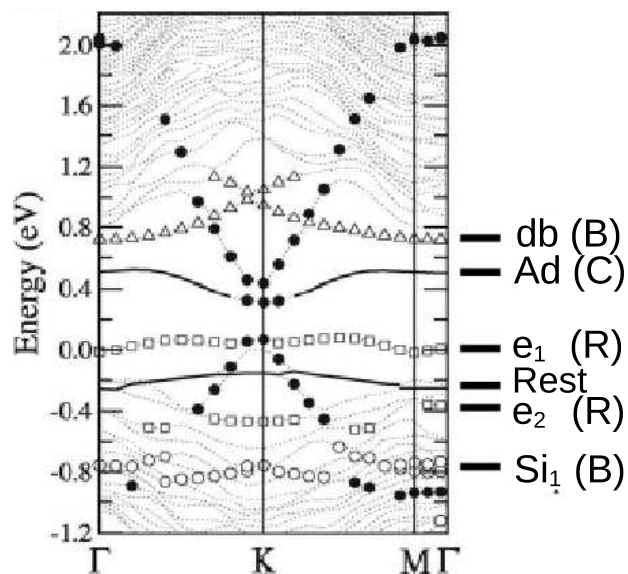


Abbildung 6.5: Mittels LDA berechnete elektronische Bandstruktur auf Grundlage des Strukturmodells der Si(557):Au-Rekonstruktion von Sánchez-Portal et al. [15]; schwarze Linien markieren den  $\Gamma$ -Punkt verschiedener elektronischer Bänder der Berechnungen - db: Si-Doppelbindungen; ad: Adatome; e<sub>1</sub>, e<sub>2</sub>: Stufenkantenatome; rest: Restatome; Si<sub>1</sub>: Si-Au-Bindungen; schwarze Kreise: Si<sub>2</sub>-Au-Band, dieses wird den metallischen Bändern der Photoemission zugeordnet; die den in den STM-Aufnahmen zuzuordnende Reihe R,B und C wurde in Klammern angegeben, das aus den Si<sub>2</sub>-Au-Bindungen entstandene Band wird der A-Kette zugeordnet

Die Bandstrukturrechnungen von Rikkonen et al. ergeben für unterschiedliche Höhendifferenzen aufeinanderfolgender Stufenkantenatome eine energetische Verschiebung der entsprechenden Bänder [17]. Das Band bei  $U=0$  verschiebt sich bei fehlender Höhenmodulation der Stufenkantenatome um etwa 0.2 eV zu höheren Energien, während sich das Band bei  $U=-0.4$  V nach  $U=-0.8$  V verschiebt. Die Berechnungen für die beiden möglichen Anordnungen der Stufenkantenatome ergeben eine Energiedifferenz von 11 meV, dazwischen liegt eine Energiebarriere von 130 meV, welche der Atomanordnung ohne Höhendifferenz entspricht. Rikkonen et al. argumentieren [17], dass thermische Fluktuationen der Stufenkantenatome und der damit verbundenen elektronischen Bänder die zu erwartenden Maxima in der lokalen Zustandsdichte verschmieren. Da STS-Aufnahmen über die Zustände aller Konfigurationen zeitlich mitteln, können diese nicht beobachtet werden. Gleichzeitig führen die Fluktuationen zu einer metallischen  $dI/dU$ -Kennlinie bei Raumtemperatur in der Tunnelspektroskopie. Ein ähnliches Modell wird auch von Gonzáles et al. zur Erklärung des Temperaturverhaltens der quasi-eindimensionalen metallischen Bänder der Si(111)- $4\times 1$ :In-Oberfläche vorgeschlagen [102]. Allerdings erscheint für die Si(557):Au-Rekonstruktion die berechnete Energiebarriere von 130 meV zu groß zu sein, als dass schwach höhenmodulierte Anordnungen bei einer thermischen Besetzung merklich zur Zustandssumme beitragen können. Somit wird die Zustandsdichte von der Grundzustandsstruktur dominiert sein und damit Maxima der lokalisierten Zustände auf der Stufenkante beobachtet werden. Ein solches Modell ist allenfalls für deutlich kleinere Energiebarrieren in der Lage, das Fehlen von Maxima der lokalisierten Bänder, ein metallisches Verhalten in den Tunnelspektren auf R sowie das Fehlen einer Bandlücke auf R oberhalb der Fermikante zu erklären [17]. Allerdings liefern die Bandstrukturrechnungen keine Erklärung für das Maximum auf der Stufenkantenreihe R, welches bei  $U=+0.5$  eV in den STS-Messungen in Abb. 6.3a beobachtet wird, da in diesem Energiebereich nur Zustände von den Adatomen C erwartet werden. In den Tunnelspektren in Abb. 6.4 wird auf der C-Reihe ein Maximum bei etwa  $U=+0.75$  eV beobachtet. Dieses Maximum könnte dem Adatomband bei  $U=+0.5$  eV zugeschrieben werden (Abb. 6.5), im Einklang mit den STM-Bildern der Oberfläche (vgl. Kap. 5.1).

Die Temperaturabhängigkeit der Tunnelspektren der Si(557):Au-Oberfläche zwischen  $T=300$  K und  $T=77$  K auf der R-Position kann nicht durch die thermische Verbreiterung der Fermiverteilung erklärt werden, da hier allenfalls ein Effekt in der Größenordnung von maximal  $2 k_B \Delta T$  im Bereich starker Änderungen der Zustandsdichte zu erwarten ist. Die Änderung der thermische Verbreiterung beträgt maximal 40 meV zwischen  $T=300$  K und  $T=77$  K. Dies erklärt insbesondere nicht die Änderungen nahe der Fermienergie.

Yeom et al. interpretieren die Temperaturabhängigkeit der Tunnelspektroskopie auf der R-Kette der Si(557):Au-Rekonstruktion mit metallischem Verhalten bei  $T=300$  K und einer abgeschätzten Bandlücke von  $2\Delta=80$ -100 meV bei  $T=77$  K als Peierlsübergang der metallischen quasi-eindimensionalen Bänder der Photoemissionsmessungen mit  $\Delta=40$  meV [10]. Der normierte differentielle Leitwert in Abb. 4b von Ref. 21 ist allerdings ebenfalls über ein Spannungsintervall von etwa 200-300 mV im Bereich der Fermienergie nahezu konstant. Werte für die Bandlücke von 250 mV in STS-Messungen auf R,



wie sie sich auch aus den Tunnelspektren auf R ergeben (Abb. 6.3a), erscheinen daher realistisch. Diese Bandlücke ist somit etwa dreimal größer als die aus Photoemissionsmessungen ermittelte [10].

Es werden für zwei weitere metallinduzierte Oberflächenrekonstruktionen auf Si(111) quasi-eindimensionale metallische Bänder bei Raumtemperatur berichtet, für die bei tiefen Temperaturen das Öffnen einer Bandlücke beobachtet und ein Peierlsübergang vorgeschlagen wird. Die Si(553):Au-Rekonstruktion zeigt in STS-Messungen eine Bandlücke von etwa  $2\Delta = 150$  meV bei  $T = 40$  K [81], in der Photoemission werden zwei Bänder mit  $\Delta_1 = 20$  meV und  $\Delta_2 = 30$  meV beobachtet [13]. Für die Si(111)-4×1:In-Rekonstruktion wird in STS-Messungen eine Bandlücke  $2\Delta = 160$  meV beobachtet [7], in der Photoemission bei tiefen Temperaturen zwei Bänder mit  $\Delta_1 = 40$  meV und  $\Delta_2 = 320$  meV [12]. Nur das Band mit der Energielücke  $\Delta_1 = 40$  meV besitzt Zustände bei  $U = \pm 80$  meV, daher ist eine Zuordnung dieses Bandes zu den STS-Daten naheliegend. Für metallische quasi-eindimensionale Oberflächenrekonstruktionen auf Si(111)-Substraten, für die ein Peierlsübergang vorgeschlagen wurde, sind also die Energielücken in der Tunnelspektroskopie systematisch größer als in der Photoemission.

In anderen quasi-eindimensionalen CDW-Systemen wird dies nicht beobachtet, wobei sich die Wechselwirkungen und Bandstrukturen in den Einzelsystemen allerdings erheblich unterscheiden. Im Ladungstransfersalz TTF-TCNQ wird in der Tunnelspektroskopie eine Bandlücke von  $2\Delta = 400$  meV beobachtet [103], in der Photoemission wird ein Pseudogap von  $\Delta_1 = 120$  meV [104], welches vermutlich aufgrund von Elektron-Elektron-Wechselwirkung entsteht. Die CDW-Bildung verursacht eine Vergrößerung der Energielücke von 20 meV. Berücksichtigt man die unterschiedliche Bestimmung der Größe der Energielücke, zeigt sich eine gute Übereinstimmung von Photoemission und STS-Daten. NbSe<sub>3</sub> besitzt zwei CDW-Übergänge auf zwei quasi-eindimensionalen Bändern, allerdings findet kein Peierlsübergang statt, da ein Teil der Fermioberfläche intakt bleibt. In der Tunnelspektroskopie werden Bandlücken von  $2\Delta_1 = 70$  meV und  $2\Delta_2 = 202$  meV [105] beobachtet, in der Photoemission  $\Delta_1 = 45$  meV und  $\Delta_2 = 110$  meV [106]. Die Messungen an verschiedenen quasi-eindimensionalen Systemen zeigen, dass das Verhältnis  $\Delta(\text{PES})/\Delta(\text{STS})$  nicht exakt 1 ist, sondern es kann, abhängig von der detaillierten Bandstruktur, sowohl größer als auch kleiner 1 sein.

Das Temperaturverhalten auf der R-Reihe der Si(557):Au-Rekonstruktion legt einen Peierlsübergang nahe. Aufgrund der im Vergleich zur Photoemission zu großen Energielücke ist eine direkte Interpretation der Tunnelspektren auf R als Zustandsdichte des quasi-eindimensionalen Bandes nicht möglich, so dass die Ausbildung einer CDW bei tiefen Temperaturen nicht direkt bestätigt werden kann. Die Ausbildung eines Pseudogaps aufgrund von Fluktuationen liefert ebenfalls keine Erklärung für die Unterschiede der beiden Messmethoden, da sich das Pseudogap nur innerhalb der Bandlücke der CDW ausbilden sollte und in der Photoemission nicht gesehen wird [8–10].

Das eindimensionale Band der inversen Photoemissionsmessung schneidet die Fermikante bei nahezu dem identischen Wellenvektor wie die zwei Bänder der Photoemission [87]. Es ist daher naheliegend, dass hierbei das gleiche Oberflächenband gemessen wird [87]. Die zwei eindimensionalen Bänder sind damit von etwa  $U = -1$  V bis  $U = +0.4$  V ausgedehnt.

Ein solcher Bandverlauf unterstützt das Peierlsszenario. Das Maximum bei  $U = +0.4$  V kann dem  $\Gamma$ -Punkt des Bandes zugeordnet werden, die kleine Zustandsdichte nahe der Fermikante lässt sich ebenfalls mit diesem Bandverlauf erklären. Der Anstieg unterhalb  $U = -0.25$  V kann aber nicht auf das eindimensionale Band zurückgeführt werden, da hier eine nahezu lineare Dispersion des Bandes gesehen wird und eine deutliche Änderung des Transmissionskoeffizienten unwahrscheinlich erscheint. Bei diesen Zuständen könnte es sich damit um Volumenzustände handeln. Die Valenzbandkante läge damit im Bereich von 0.3-0.4 eV unterhalb der Fermikante.

### 6.3 Probleme der Interpretation

Bedingt durch die festgestellten Kontaktierungsprobleme sind die STS-Messungen nur bedingt aussagekräftig. Die Messungen fanden in einem Übergangsbereich statt, in dem Tunnelwiderstand und Kontaktwiderstand ähnliche Größenordnungen hatten, so dass die Probleme zunächst übersehen wurden. Messungen mit höher dotierten Siliziumsubstraten waren aus Zeitgründen nicht mehr möglich.

Ein Teil der Resultate wurde daher verworfen. STS-Messungen bei tiefen Temperaturen und kleinen Tunnelströmen wurden in die Auswertung mit einbezogen. Allerdings ist nicht geklärt, ob die Korrekturen der Daten aufgrund der Kontaktwiderstände bei kleinen Tunnelspannungen vollständig richtig sind.

Um genauere Aussagen mittels STS über die quasi-eindimensionalen Bänder der Photoemission treffen zu können, sind Messungen mit höheren Tunnelströmen notwendig. Die Bandlücke in der Photoemission beträgt etwa 100 meV. Jedoch wird bei hohen Tunnelströmen positionsunabhängig eine Bandlücke von etwa 100 meV beobachtet, so dass eine Untersuchung der lokalen elektronischen Eigenschaften in diesem Bereich nicht möglich war. Daher ist auch keine experimentelle Aussage zur Vorhersage der LDA-Berechnung von metallischen Bändern im Bereich der A-Kette möglich [15].

Für die Temperaturabhängigkeit der R-Kette wurden einerseits thermische Fluktuationen, andererseits die Ausbildung einer CDW vorgeschlagen. Die Energiedifferenz der unterschiedlichen Zustände bei thermischen Fluktuationen sollte nur schwach von der Temperatur abhängen, wohingegen sich bei einer CDW die Energiedifferenz von metallischer Phase und CDW-Phase temperaturabhängig ändert. Daher sollte die temperaturabhängige STM-Messung der Korrugation auf der R-Kette eine Unterscheidung der beiden Modelle erlauben. Mit dem LT-STM sind temperaturabhängige Messungen allerdings sehr zeitaufwendig und können nicht an einer identischen Probenposition durchgeführt werden. Es war daher nicht möglich, eine ausreichende Anzahl an Messungen durchzuführen, die eine Unterscheidung beider Modelle erlauben würde. Hier sind weitere Messungen wünschenswert.

# 7 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden vizinale Si(111)-Oberflächen mit  $10^\circ$  Fehlschnitt in  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung bei Au-Bedeckungen von 0.1-0.4 ML mittels Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie untersucht. Unterhalb 0.18 ML Au-Bedeckung wurde die Phasentrennung in Si(111)- $7\times 7$ -Bereiche und Si(557):Au-Bereiche bestätigt, zwischen etwa 0.18-0.22 ML wird ausschließlich die Si(557):Au-Rekonstruktion beobachtet, oberhalb etwa 0.22 ML wurden Si(557):Au und Si(335):Au-Bereiche beobachtet, Proben bei nominell 0.3 ML zeigten zusätzlich kleinere Si(111)- $5\times 2$ -Bereiche.

STM-Messungen der Si(557):Au-Rekonstruktion wurden bei Raumtemperatur,  $T= 152$  K,  $T= 77$  K und  $T= 35$  K durchgeführt. Es konnten vier Strukturen, mit R, C, A und B bezeichnet, identifiziert werden. Eine Zuordnung von R zur Stufenkante und C zu einer Adatomkette wird durch die STM-Messungen unterstützt. Eine Temperaturabhängigkeit wird nur auf der R-Kette mit der Aufspaltung in elliptische Erhebungen beobachtet. Die Bedeckung mit als H-Erhebungen bezeichneten Defekten auf den Ketten steigt erheblich oberhalb der optimalen Goldbedeckung.

Die zwei Domänen der Si(557):Au-Rekonstruktion verhindern langreichweitige Ordnung. Durch eine Untersuchung der lokalen Korrelationen konnte nachgewiesen werden, dass die Erhebungen der Stufenkante R und der Adatomkette C auf der gleichen Terrasse korreliert sind. Die Adatomkette C auf der tiefergelegenen Terrasse bewirkt eine Dimerisierung der Erhebungen auf der R-Kette. An den Endatomen von Segmenten der R-Kette werden Endzustände beobachtet.

STS-Messungen auf der Si(557):Au-Oberfläche bei Raumtemperatur,  $T= 152$  K und  $T= 77$  K ergeben eine temperaturabhängige Änderung auf der R-Kette. Es wird metallisches Verhalten bei Raumtemperatur und halbleitendes Verhalten bei  $T= 152$  K und  $T= 77$  K mit einer abgeschätzten Energielücke von  $2\Delta= 250$  meV beobachtet.

Ein Vergleich mit dem Strukturmodell aus DFT-Rechnungen zeigt insgesamt keine gute Übereinstimmung. Während in den STM-Messungen die unbesetzten Zustände sowie die lokalen Korrelationen des Modells gut beschrieben werden, ergibt sich für die besetzten Zustände eine zu geringe Korrugation, die beobachtete Dimerisierung der Stufenkantenatome wird nicht erwartet. Die Temperaturabhängigkeit und der Verlauf des differentiellen Leitwerts kann anhand der vorliegenden Bandstrukturrechnungen nicht erklärt werden, Anzeichen für die lokalisierten Bänder nahe der Fermikante auf der Stufenkante werden nicht beobachtet. Das aktuelle Strukturmodell scheint daher keine abschließende Beschreibung der Si(557):Au-Rekonstruktion darzustellen, es sind weitere DFT-Untersuchungen wünschenswert. Ein alternatives Modell, das thermische Fluktuationen als Ursache für die Temperaturabhängigkeit auf der R-Kette annimmt, kann nicht

ausgeschlossen werden. Durch eine systematische Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Korrugation auf der R-Kette sollte eine Unterscheidung zwischen dem CDW-Szenario oder thermischen Fluktuationen möglich sein.

Die STM- und STS-Messungen stützen eher das CDW-Szenario und lassen einen Peirlsübergang eines Bandes auf der Stufenkante R plausibel erscheinen. Hierdurch finden die Aufspaltung in elliptische Erhebungen auf der Stufenkante R sowie die beobachtete Dimerisierung auf R eine natürliche Erklärung. Aufgrund der fehlenden Korrelation senkrecht zu den Stufenkanten gibt es keine Anzeichen für eine durch Interbandtunneln hervorgerufene dreidimensionale Ordnung. Die strukturellen Korrelationen deuten aber ein periodisches Potential des Gitters an, in das die CDW-Phase kondensieren kann. Da die senkrecht zur Stufenkante sich gegenüberliegende Anordnung der Erhebungen auf der R und C-Reihe energetisch günstiger ist, lässt sich die endliche Korrugation mit einer fehlenden Periodenverdopplung als Folge von Fluktuationen zwischen der metallischen und der CDW-Phase deuten. Die beobachtete kommensurable Periodizität stimmt allerdings nicht exakt mit dem aus der Photoemission zu erwartenden Nestingvektor überein. Daher ist die Annahme von Komensurabilitätseffekten notwendig, welche möglicherweise die kurzen Segmentlängen auf R bedingen. In der Tunnelspektroskopie auf der R-Kette wird unterhalb der Übergangstemperatur  $T_p$  das Öffnen einer Bandlücke von etwa  $2\Delta = 250$  meV beobachtet. Diese ist allerdings etwa dreimal größer als die Bandlücke in der Photoemission, sodass eine direkte Interpretation als Zustandsdichte eines eindimensionalen Bandes nicht möglich ist. Weitere quasi-eindimensionalen Rekonstruktionen auf Silizium, für die eine Ladungsdichtewelle vorgeschlagen wurde, zeigen ein ähnliches Verhalten. Eine Lokalisierung des zweiten Bandes der Photoemission innerhalb der Einheitszelle ist im CDW-Bild nicht möglich.

Weiterhin wurden STM-Messungen auf der Si(335):Au-Rekonstruktion bei Raumtemperatur und bei  $T = 77$  K durchgeführt. Es wurden streifenartige stark defektbehaftete Strukturen beobachtet, die große Ähnlichkeiten mit der Stufenkante R der Si(557):Au-Oberfläche aufweist. Daher ist eine Interpretation als Stufenkante der Si(335):Au-Oberfläche naheliegend. Auch in der Temperaturabhängigkeit ergaben sich Übereinstimmungen, so wurde bei  $T = 77$  K eine Erhöhung der Korrugation beobachtet, allerdings konnte aufgrund der kurzen Segmentlängen keine eindeutige Periode identifiziert werden. Es werden ebenfalls Endzustände an den Segmentenden beobachtet, so dass es sich hierbei vermutlich um ein allgemeines Phänomen an den Stufenkanten von Goldrekonstruktionen auf vizinalen Si(111)-Oberflächen handelt. Die große Ähnlichkeit mit anderen quasi-eindimensionalen Goldrekonstruktionen legt ebenfalls eine Zuordnung der Zustände eines metallischen Bandes der Photoemission auf der Stufenkante nahe.

Bis jetzt sind nur quasi-eindimensionale Systeme mit diskreten Bandfüllungen bei einigen Substraten unterschiedlicher Fehlschnitte verfügbar. Um genauere Informationen über die quasi-eindimensionalen Si:Au-Systeme zu erhalten, wäre eine kontinuierliche Änderung der Eigenschaften der quasi-eindimensionalen Oberflächen hilfreich. Möglicherweise kann dies durch Dotierung der Si:Au-Oberflächen mit Fremdatomen erreicht werden. Ein anderer Ansatz wäre die Herstellung verdünnter quasi-eindimensionaler Strukturen an den Stufenkanten von Proben mit Fehlschnitten deutlich unterhalb  $9.45^\circ$ , welche eine Untersuchung der eindimensionalen Si(557):Au-Rekonstruktion in einer ver-

änderten Umgebung erlauben würden. Die bisherigen Untersuchungen gehen von quasi-eindimensionalen Bändern aus. Möglicherweise kommt es auf den kurzen eindimensionalen Segmenten zur Ausbildung diskreter Zustände. Dies bedarf weiterer systematischer Untersuchungen sowohl experimenteller als auch theoretischer Natur.



# Literaturverzeichnis

- [1] T. Nakagawa, H. Okuyama, M. Nishijima, T. Aruga, H. W. Yeom, E. Rotenberg, B. Krenzer, S. D. Kevan, *Phys. Rev. B* **67**, 241401 (2003).
- [2] V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zozov, *Surface Phases on Silicon* (Wiley, Chichester, 1994).
- [3] D. Jeon, T. Hashizume, T. Sakurai, R. F. Willis, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1419 (1992).
- [4] A. A. Saranin, V. G. Lifshits, K. V. Ignatovich, R. Kayser H. Bethge, H. Goldbach, A. Klust, J. Wollschläger, M. Henzler, *Surf. Sci.* **448**, 87 (2000).
- [5] M. Shibata, I. Sumita, M. Nakajima, *Phys. Rev. B* **57**, 1626 (1998).
- [6] F. Palmino, E. Ehret, L. Mansour and J.-C. Labrune, G. Lee, H. Kim, J.-M. Themlin, *Phys. Rev. B* **67**, 195413 (2003).
- [7] S. J. Park, H. W. Yeom, S. H. Min, D. H. Park, I.-W. Lyo, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 106402 (2004).
- [8] P. Segovia, D. Purdie, M. Hengsberger, Y. Baer, *Nature* **402**, 504 (1999).
- [9] R. Losio, K. N. Altmann, A. Kirakosian, J.-L. Lin, D. Y. Petrovykh, F. J. Himpsel, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4632 (2001).
- [10] J. R. Ahn, H. W. Yeom, H. S. Yoon, I.-W. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 196403 (2003).
- [11] J. N. Crain, J. L. McChesney, F. Zheng, M. C. Gallagher, P. C. Snijders, M. Bissen, C. Gundelach, S. C. Erwin, F. J. Himpsel, *Phys. Rev. B* **69**, 125401 (2004).
- [12] J. R. Ahn, J. H. Byun, H. Koh, E. Rotenberg, S. D. Kevan, H. W. Yeom, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 106401 (2004).
- [13] J. R. Ahn, P. G. Kang, K. D. Ryang, H. W. Yeom, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 196402 (2005).
- [14] J. R. Ahn, H. W. Yeom, E. S. Cho, C. Y. Park, *Phys. Rev. B* **69**, 233311 (2004).
- [15] D. Sánchez-Portal, R. M. Martin, *Surf. Sci.* **532**, 655 (2003).
- [16] D. Sánchez-Portal, S. Riikonen, R. M. Martin, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 146803 (2004).
- [17] S. Riikonen, D. Sánchez-Portal, *Phys. Rev. B* **76**, 035410 (2007).

- [18] I. Barke, F. Zheng, T. K. Rügheimer, F. J. Himpsel, Phys. Rev. Lett. **97**, 226405 (2006).
- [19] M. Schöck, *Rastertunnelmikroskopie und elektrischer Widerstand von vizinalen Si-Oberflächen mit Au-Bedeckung im Submonolagenbereich*, Dissertation, 2002, Physikalisches Institut, Universität Karlsruhe.
- [20] M. Sauter, Diplomarbeit, Fakultät für Physik, Universität Karlsruhe, 2004.
- [21] H. W. Yeom, J. R. Ahn, H. S. Yoon, I.-W. Lyo, H. Jeong, S. Jeong, Phys. Rev. B **72**, 035323 (2005).
- [22] M. Krawiec, T. Kwapiński, M. Jałochowski, Phys. Rev. B **73**, 075415 (2006).
- [23] M. Krawiec, T. Kwapiński, M. Jałochowski, Phys. stat. sol.(b) **242**, 332 (2005).
- [24] J. Bardeen, Phys. Rev. Lett. **6**, 57 (1961).
- [25] J. Tersoff, D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **50**, 1998 (1983).
- [26] J. Tersoff, D. R. Hamann, Phys. Rev. B **31**, 805 (1985).
- [27] C. J. Chen, Phys. Rev. B **42**, 8841 (1990).
- [28] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy* (Cambridge University Press, Cambridge, 1994).
- [29] R. J. Hamers, Ann. Rev. Phys. Chem. **40**, 531 (1989).
- [30] G. Hörmandinger, Phys. Rev. B **49**, 13897 (1994).
- [31] R. M. Feenstra, J. A. Stroscio, A. P. Fein, Surf. Sci. **181**, 295 (1987).
- [32] N. D. Lang, Phys. Rev. B, **34**, 5947 (1986).
- [33] P. Mårtensson, R. M. Feenstra, Phys. Rev. B **39**, 7744 (1989).
- [34] R. M. Feenstra, Phys. Rev. B **50**, 4561 (1994).
- [35] J. Voit, J. Phys.: Condens. Matter **5**, 8305 (1993).
- [36] D. Baeriswyl, L. Degiorgi, *Strong Interaction in Low Dimensions* (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004).
- [37] S. Kagoshima, H. Nagasawa, T. Sambongi, *One-Dimensional Conductors* (Springer-Verlag, Berlin, 1988).
- [38] G. Grüner, *Density Waves in Solids* (Addison Wesley, Reading, 1994).
- [39] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, Philadelphia, 1976).



- [40] A. H. MacDonald, J. Phys. C **18**, 1003 (1985).
- [41] R. Peierls, *Quantum Theory of Solids* (Clarendon, Oxford, 1955), s. 108-111.
- [42] W. Kohn, Phys. Rev. Lett. **2**, 393 (1959).
- [43] E. J. Woll, W. Kohn, Phys. Rev. **126**, 1693 (1962).
- [44] B. Renker, H. Rietschel, L. Pintschovius, W. Gläser, P. Brüesch, D. Kuse, M. J. Rice, Phys. Rev. Lett. **30**, 1144 (1973).
- [45] P. A. Lee, T. M. Rice, P. W. Anderson, Solid State Communications **14**, 703 (1974).
- [46] H. Fröhlich, Proc. R. Soc. London **296** (1954).
- [47] L. Bartosch, P. Kopietz, Phys. Rev. B **62**, (2000).
- [48] D. E. Moncton, J. D. Axe, F. J. DiSalvo, Phys. Rev. Lett. **34**, 734 (1975).
- [49] W. L. McMillan, Phys. Rev. B **14**, 1496 (1976).
- [50] N. D. Mermin, H. Wagner, Phys. Rev. Lett. **17**, 1133 (1966).
- [51] Y. Imry, S. Ma, Phys. Rev. Lett. **35**, 1399 (1975).
- [52] P. A. Lee, T. M. Rice, P. W. Anderson, Phys. Rev. Lett. **31**, 462 (1973).
- [53] T. Becker, H. Hövel, M. Tschudy, B. Reihl, Appl. Phys. A **66**, (1998).
- [54] K. N. Altmann, J. N. Crain, A. Kirakosian, J.-L. Lin, D. Y. Petrovykh, F. J. Himpsel, R. Losio, Phys. Rev. B **64**, 035406 (2001).
- [55] H. Minoda, T. Shimakura, K. Yagi, F.-J. Meyer zu Heringdorf, M. Horn von Hoenen, Surf. Sci. **432**, 69 (1999).
- [56] *Landolt-Börnstein New Series IV/5, Online Ausgabe*, (Springer Verlag, Berlin) .
- [57] T. Trappmann, *Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie an phosphordotiertem Silizium und an dünnen Gadolinium-Schichten*, Dissertation, 1996, Fakultät für Physik, Universität Karlsruhe (TH).
- [58] Z. Gai, W. S. Yang, R. G. Zhao, T. Sakurai, Phys. Rev. B **59**, 15230 (1999).
- [59] A. A. Baski, L. J. Whitman, Phys. Rev. Lett. **74**, 956 (1995).
- [60] W. Mönch, *Semiconductor Surfaces and Interfaces, 3.Auflage* (Springer Verlag, Berlin, 2001).
- [61] R. J. Phaneuf, E. D. Williams, Phys. Rev. B **41**, 2991 (1990).

- [62] B. Z. Olshanetsky, V. I. Mashanov, Surf. Sci. **111**, 414 (1981).
- [63] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi, S. Takahashi, Surf. Sci. **164**, 367 (1985).
- [64] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **50**, 120 (1983).
- [65] J. Viernow, J.-L. Lin, D. Y. Petrovykh, F. M. Leibsle, F. K. Men, F. J. Himpsel, Applied Physics Letters **72**, 948 (1998).
- [66] A. Kirakosian, R. Bennewitz, J. N. Crain, Th. Fauster, J.-L. Lin, D. Y. Petrovykh, F. J. Himpsel, Appl. Phys. Lett. **79**, 1608 (2001).
- [67] K. Yagi, H. Minoda, M. Degawa, Surf.Sci. Rep. **43**, 45 (2001).
- [68] Y.-N. Yang, E. S. Fu, E. D. Williams, Surf. Sci. **356**, 101 (1996).
- [69] K. Mortensen, D. M. Chen, P. J. Bedrossian, J. A. Golovchenko, F. Besenbacher, Phys. Rev. B **43**, 1816 (1991).
- [70] M. Henzler, R. Zhachuk, Thin Solid Films **428**, 129 (2003).
- [71] R. J. Hamers, R. M. Tromp, J. E. Demuth, Phys. Rev. Lett. **56**, 1972 (1986).
- [72] Y. Wang, T. T. Tsong, Phys. Rev. B **53**, 6915 (1996).
- [73] J. Knall, J. B. Pethica, J. D. Todd, J. H. Wilson, Phys. Rev. Lett. **66**, 1733 (1991).
- [74] J. Nogami, A. A. Baski, C. F. Quate, Phys. Rev. Lett. **65**, 1611 (1990).
- [75] J. D. O'Mahony, J. F. McGilp, C. F. J. Flipse, P. Weightman, F. M. Leipsle, Phys. Rev. B **49**, 2527 (1994).
- [76] M. Jałochowski, M. Stróżak, R. Zdyb, Surf. Sci. **375**, 203 (1997).
- [77] I. K. Robinson, P. A. Bennett, F. J. Himpsel, Phys. Rev. Lett. **88**, 96104 (2002).
- [78] A. A. Baski, K. M. Saoud, K. M. Jones, Applied Surface Science **182**, 216 (2001).
- [79] L. Seehofer, S. Huhs, G. Falkenberg, R. L. Johnson, Surf. Sci. **329**, 157 (1995).
- [80] M. C. Gallagher L. J. Pedri, W. Wu, J. Phys. Conf. Ser. **61**, 322 (2007).
- [81] P. C. Snijders, S. Rogge, H. H. Weitering, Phys. Rev. Lett. **96**, 076801 (2006).
- [82] G. Le Lay, M. Manneville, R. Kern, Surface Science **65**, 261 (1977).
- [83] R. Losio, K. N. Altmann, F. J. Himpsel, Phys. Rev. Lett. **85**, 808 (2000).
- [84] I. Matsuda, M. Hengsberger, F. Baumberger, T. Greber, H. W. Yeom, J. Osterwalder, Phys. Rev. B **68**, 195319 (2003).

- [85] S. LaShell, B. A. McDougall, E. Jensen, Phys. Rev. Lett. **77**, 3419 (1996).
- [86] T. Nagao, S. Yaginuma, T. Inaoka, T. Sakurai, Phys. Rev. Lett. **97**, 116802 (2006).
- [87] J. A. Lipton-Duffin, J. M. MacLeod, A. B. McLean, Phys. Rev. B **73**, 245418 (2006).
- [88] T. K. Rügheimer, T. Fauster, F. J. Himpsel, Phys. Rev. B **75**, 121401 (2007).
- [89] M. Schöck, C. Sürgers, H. v. Löhneysen, Europhys. Lett. **74**, 473 (2006).
- [90] J. N. Crain, M. D. Stiles, J. A. Stroscio, D. T. Pierce, Phys. Rev. Lett. **96**, 156801 (2006).
- [91] I. G. Hill, A. G. McLean, Phys. Rev. B **55**, 15664 (1997).
- [92] S. C. Erwin, Phys. Rev. Lett. **91**, 206101 (2003).
- [93] H. S. Yoon, S. J. Park, J. E. Lee, C. N. Whang, I.-W. Lyo, Phys. Rev. Lett. **92**, 096801 (2004).
- [94] J. L. McChesney, J. N. Crain, V. Pérez-Dieste, F. Zheng, M. C. Gallagher, M. Bissen, C. Gundelach, F. J. Himpsel, Phys. Rev. B **70**, 195430 (2004).
- [95] J. A. Stroscio, R. M. Feenstra, A. P. Fein, Phys. Rev. Lett. **57**, 2579 (1986).
- [96] J. N. Crain, D. T. Pierce, Science **307**, 703 (2005).
- [97] T. Yokoyama, K. Takayanagi, Phys. Rev. B **56**, 10483 (1997).
- [98] M. Sauter, R. Hoffmann, C. Sürgers, H. v. Löhneysen, Phys. Rev. B **75**, 195436 (2007).
- [99] M. Peikert, R. Bhandari, E. Wieser, D. Lipp C. Wenzel, H. Reuther, A. Mücklich, Thin Solid Films **449**, 187 (2004).
- [100] T. Wright, B. Pepescu, C. J. Adkins, E.A. Davis, J. Phys. : Condens. Matter **8**, 6737 (1996).
- [101] F. Neppel, F. Fischer, U. Schwabe, Thin Solid Films **120**, 257 (1984).
- [102] C. González, F. Flores, J. Ortega, Phys. Rev. Lett. **96**, 136101 (2006).
- [103] Z. Z. Wang, J. C. Girard, C. Pasquier, D. Jérôme, J. Phys. IV (France) **114**, 91 (2004).
- [104] F. Zwick, D. Jérôme, G. Margaritondo, M. Onellion, J. Voit, M. Grioni, Phys. Rev. Lett. **81**, 2974 (1998).
- [105] Z. Dai, C. G. Slough, R. V. Coleman, Phys. Rev. B **45**, 9469 (1992).

- [106] J. Schäfer, M. Sing, R. Claessen, E. Rotenberg, X. J. Zhou, R. E. Thorne, S. D. Kevan, Phys. Rev. Lett. **91**, 066401 (2003).

# Danksagung

Ich hoffe sie haben die einleitenden 80 Seiten mit Gewinn gelesen oder gleich übersprungen, um zum für sie wesentlichen Teil zu gelangen. An dieser Stelle möchte ich mich recht herzlich bei allen bedanken, die mich während meiner Promotion begleitet und zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Professor von Löhneysen danke ich für die Möglichkeit in seiner Arbeitsgruppe eine interessante Themenstellung zu bearbeiten sowie die Betreuung der Arbeit. Professor Weiß danke ich für die Übernahme des Korreferats. Ein herzliches Dankeschön an Christoph für die Diskussionen und die Unterstützung in experimentellen Fragen. Regina danke ich für vielfältige Hilfe, insbesondere bei Fragen der besten Präsentation der Daten und für die moralische Unterstützung, wenn ich mal wieder am Zweifeln ob der Daten war. Der Feinmechanischen Werkstatt unter Herrn Dehm und der Elektronikwerkstatt unter Herrn Aydin danke ich für die Bearbeitung zahlreicher Aufträge. Den verschiedenen Systemadministratoren während meiner Zeit am Institut, insbesondere Lars und Richard, danke ich, dass die Rechner wie von alleine liefen.

Ein Dank auch an meine Kollegen Carmen, Dominik und Tihi im Doktorzimmer, für die Gespräche - wenn ich auch die gelegentliche mangelnde Ernsthaftigkeit der Gespräche rügen muss. An Carmen, ohne dich hätte diese Arbeit frühzeitig aufgrund von Skorbüt geendet. Dominik und Tihi als Leidensgenossen in Labor, wir haben es geliebt, das Prachtstück. Den Stammtischmitgliedern für das gemeinsame Bier in entspannten Umfeld. Natürlich danke auch allen weiteren nicht namentlich genannten Kollegen am Physikalischen Institut für die Hilfe und Unterstützung und die angenehme Atmosphäre. Meinen Eltern und Schwestern danke ich herzlich, dass sie meine Entscheidung zum Studium der Physik und zur Promotion mitgetragen haben und immer für mich da waren.