

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6492

**Rastertunnelmikroskopie und
-spektroskopie an Sr_2RuO_4**

Daniel Ade

Institut für Festkörperphysik

**Von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Dissertation**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
2000**

Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie an Sr_2RuO_4

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

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl. Phys. Daniel Ade
aus Waldshut

Tag der mündlichen Prüfung: 12.5.2000

Referent: Prof. Dr. Th. Schimmel
Korreferent: Prof. Dr. H. v. Löhneysen

Zusammenfassung

Sr_2RuO_4 ist bislang der einzige bekannte kupferfreie Supraleiter, der zu einem Hochtemperatursupraleiter (HTSL) isostrukturell ist. Die elektronische Struktur nahe E_F leitet sich jedoch im wesentlichen von $\text{Ru}4d\text{-}t_{2g}$ -Zuständen ab und unterscheidet sich daher stark von jener der HTSL. Bandstrukturrechnungen ergeben drei Bänder (α , β , γ), die E_F kreuzen. Dies ist konsistent mit experimentellen Ergebnissen aus winkelaufgelöster Photoemission (ARUPS). Die energetische Lage des γ -Bandes und damit der Charakter der Ladungsträger stehen hier allerdings im Widerspruch zu den theoretischen Vorhersagen und auch zu Messungen von Quantenoszillationen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die räumliche Struktur der Oberfläche und die elektronische Struktur nahe E_F mit Hilfe von Rastertunnelmikroskopie (STM) und Rastertunnelspektroskopie (STS) untersucht. In STM-Aufnahmen kann die (001)-Oberfläche atomar aufgelöst werden. Sowohl für negative als auch für positive Tunnelspannung wird ein einzelnes Atom pro Elementarzelle abgebildet. STS-Messungen zeigen, dass die Position des abgebildeten Atoms unabhängig vom Vorzeichen der Tunnelspannung ist. Mit Hilfe der Ergebnisse von Bandstrukturrechnungen und STS ist eine Identifizierung der Atome möglich: während bei negativer Polarität der direkt in der Spaltfläche liegende Apexsauerstoff abgebildet wird, zeigen Aufnahmen bei positiver Polarität das 3 Å unter der Oberfläche unmittelbar unterhalb des Apexsauerstoff liegende Ru-Atom.

Auf frisch gespaltenen Oberflächen werden verschiedene Arten von intrinsischen Defekten beobachtet, die eine charakteristische Abhängigkeit von der Tunnelspannung besitzen. Bei Defekten auf dem Ru-Platz handelt es sich vermutlich um Verunreinigungen mit Al bzw. Si, während sich Defekte auf dem Sr-Platz auf Verunreinigungen mit Ba bzw. Al zurückführen lassen. Einigen Stunden nach der Präparation der Proben ist eine charakteristische Degradation der Oberfläche festzustellen, die mit einer Zunahme der Defektkonzentration einhergeht. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um eine Adsorption von Wasserstoff aus dem Restgas.

In einem Spannungsintervall $-1\text{ V} < U < 1\text{ V}$ wurden spektroskopische Untersuchungen an Sr_2RuO_4 durchgeführt. Die Zustandsdichte in diesem Bereich ist stark strukturiert. Die auffälligste Struktur ist ein breites und stark ausgeprägtes Maximum, das sich von -600 mV bis E_F erstreckt. Bei diesem Maximum handelt es sich um das α -Band, das eine erhebliche Zustandsdichte am Apexsauerstoff besitzt. Unmittelbar oberhalb der Fermienergie ist bei $+70\text{ mV}$ eine sehr schwache Struktur zu erkennen, die von einer van Hove-Singularität (vHS) des β -Bandes herrührt. Bei höherer positiver Spannung ist die Flanke des ersten vollständig unbesetzten Bandes zu beobachten, welches sich von $\text{Ru}4d\text{-}e_g$ -Zuständen ableitet. Das γ -Band kann in STS nicht nachgewiesen werden, da es nur eine geringe Dispersion entlang der c -Achse besitzt und sich die entsprechenden Zustände weit unterhalb der Oberfläche befinden.

Die energetische Lage der Strukturen nahe E_F (also des α - und β -Bandes) ist gegenüber Bandstrukturrechnungen stark renormiert, was als ein Hinweis auf deutliche Elektron-Elektron-Korrelationen interpretiert wird. Dies ist konsistent mit aktuellen LDA+U-Rechnungen, welche explizit den Effekt von Korrelationen berücksichtigen. Die Renormierung führt zu einer erheblichen Erhöhung der Zustandsdichte des α -Bandes direkt unterhalb von E_F . Diese Zustände sind möglicherweise für das ungewöhnliche Verhalten der c -Achsen-Leitfähigkeit σ_c verantwortlich, die oberhalb von 130 K ein thermisch aktiviertes Verhalten zeigt.

Die spektroskopischen Ergebnisse an Sr_2RuO_4 werden mit entsprechenden Ergebnissen an dem HTSL $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (BSCCO 2212) verglichen. Für letzteren wurde in ARUPS ähnlich zu Sr_2RuO_4 eine vHS nahe E_F beobachtet. Während jedoch für Sr_2RuO_4 die mit einer vHS verbundene hohe Zustandsdichte in STS deutlich zu erkennen ist, ergeben die Spektren für BSCCO 2212 keinen Hinweis auf eine solche vHS.

Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy of Sr₂RuO₄

Summary

The perovskite-related compound Sr₂RuO₄ is so far the only known superconductor that is isostructural to a high-temperature superconductor (HTSC) but does not contain copper. Its electronic structure close to E_F is mainly derived from Ru 4d t_{2g} states and is therefore quite different from that of the HTSCs. In bandstructure calculations three bands (α , β , γ) are observed to cross E_F , consistent to experimental results from angle-resolved (ultraviolet) photoemission (ARUPS). However, the character of the charge carriers of the γ band in ARUPS is in contradiction to the theoretical results and to measurements of quantum oscillations. By the same token, the energetic position of this band still remains controversial.

In the present work the lateral surface structure and the electronic structure of Sr₂RuO₄ close to E_F in the normal state is investigated by means of scanning tunneling microscopy (STM) and scanning tunneling spectroscopy (STS). In STM images the structure of the (001) surface is resolved atomically. For both negative and positive bias voltage a single atom per unit cell can be seen. STS measurements reveal that the atomic position imaged remains constant when switching polarity. By comparing with results from bandstructure calculations and STS the atomic character of the observed structure can be identified: While at negative bias it is the apical oxygen located directly within the cleavage plane that is imaged, at positive bias the images show Ru atoms which lie 3 Å below the surface and right beneath the apical oxygen.

On freshly cleaved surfaces various kinds of intrinsic defects can be resolved atomically and some show very different spectroscopic behavior. Defects on the Ru site can be assigned to Al or Si impurities while defects on the Sr site are probably caused by Ba or Ca impurities. After several hours a degradation of the surface is observed and the number of characteristic defects increases, most likely due to hydrogen adsorption from the residual gas.

Spectroscopic investigations have been carried out in the voltage range between $-1 \text{ V} < U < 1 \text{ V}$. They show a highly structured density of states. The most prominent feature is a broad and intense peak that extends from -600 mV up to E_F and can be identified as the α band with its significant contribution from apical oxygen. A very weak feature is resolved directly above E_F at 70 mV . This structure is associated with the van-Hove singularity (vHS) of the β band. At higher positive bias the spectra show the edge of the first fully unoccupied band which is derived from Ru 4d e_g states. Features related to the γ band are not resolved in STS as this band both is located far below the surface and has little dispersion along the c axis.

The position of the two features close to E_F (corresponding to the α and β bands) is strongly renormalized with respect to bandstructure calculations, thus indicating significant electron-electron correlations. This is consistent with recent LDA+U bandstructure calculations that explicitly include correlation effects. The same renormalization leads to a substantial increase in the density of states of the α band immediately below E_F . These states may be responsible for the unusual behavior of the c -axis conductivity σ_c which is thermally activated above 130 K.

The results obtained by STS on Sr₂RuO₄ are compared with those of the HTSC Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ (BSCCO 2212). For the latter, ARUPS has revealed a vHS close to E_F similar to Sr₂RuO₄. But while on Sr₂RuO₄ the high density of states associated with a vHS can clearly be resolved in STS similar investigations on BSCCO 2212 do not show any evidence for a vHS.

1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie	4
2.1 Tunnelbarriere in einer Dimension	5
2.2 Tunnelspektroskopie	7
2.3 Tunnelproblem in drei Dimensionen	10
3 Experimentelles	14
3.1 Versuchsstand	14
3.1.1 Das Mikroskop	15
3.1.2 Die Schwingungsisolierung	16
3.1.3 Der Kryostat	20
3.1.4 Die Positioniereinheit	21
3.2 Versuchssteuerung	24
3.2.1 Messverfahren	25
3.3 Darstellung und Bearbeitung von STM-Bildern	26
3.4 Spitzenpräparation	30
4 Sr₂RuO₄	33
4.1 Kristallstruktur	33
4.2 Magnetische Eigenschaften	34
4.3 Transporteigenschaften	35
4.4 Elektronische Eigenschaften	36
4.5 Bandstrukturrechnungen	37
4.6 Experimente zur Bestimmung der elektronischen Struktur von Sr ₂ RuO ₄	40
5 STM und STS auf Sr₂RuO₄	45
5.1 Messungen zur Struktur der Oberfläche	45
5.2 Beobachtungen an Stufen	51
5.3 Beobachtungen an Defekten	52
5.4 Beobachtungen zu Adsorbaten	56
5.5 Tunnelspektroskopie	57
5.6 Ortsaufgelöste Messungen der differentiellen Leitfähigkeit	62
5.7 „Anomale“ STM-Bilder	64
6 Diskussion	67
Anhang A: Bi₂Sr₂CaCuO_{8+d}	73
Anhang B: Rastereinheit	77
Literaturverzeichnis	79

1 Einleitung

Ausgehend von der Beobachtung von Supraleitung in $(\text{LaBa})_2\text{CuO}_4$ durch Bednorz und Müller [1] wurde in den vergangenen Jahren eine ganze Stoffklasse strukturell ähnlicher Verbindungen gefunden, die sich durch eine sehr hohe Übergangstemperatur T_c auszeichnet. Die auffälligste Gemeinsamkeit dieser Hochtemperatursupraleiter (HTSL) ist eine schichtartige Kristallstruktur mit einem planaren CuO_2 -Netzwerk. Mittlerweile besteht Konsens, dass die Supraleitung in diesen CuO_2 -Ebenen stattfindet und die Ebenen somit Voraussetzung für Hochtemperatursupraleitung sind. Daher ist es naheliegend nach strukturell ähnlichen, aber kupferfreien supraleitenden Verbindungen zu suchen. Durch einen Vergleich der Eigenschaften erhofft man sich Aufschlüsse über den noch immer ungeklärten Mechanismus der Hochtemperatursupraleitung. Trotz intensiver Suche wurde mit Sr_2RuO_4 bisher aber erst ein kupferfreier Supraleiter gefunden, der isostrukturell zu einem HTSL ist. Die Verbindung Sr_2RuO_4 ist eigentlich schon längere Zeit bekannt und wurde erstmals 1959 von Randall und Ward beschrieben [2]. Erst die Herstellung von Einkristallen durch Lichtenberg *et al.* [3] ermöglichte jedoch Maeno *et al.* 1994 die Beobachtung eines Übergangs zum Supraleiter bei 0,86 K [4]. Neben einer ähnlichen Struktur besitzt Sr_2RuO_4 noch weitere Gemeinsamkeiten mit den HTSL. Auch bei Sr_2RuO_4 gibt es Anzeichen für erhebliche Elektron-Elektron-Korrelationen: die effektive Elektronenmasse im de-Haas-van-Alphen-Effekt (kurz dHvA-Effekt) ist gegenüber Bandstrukturechnungen um einen Faktor 3 - 4 erhöht, und in winkelaufgelöster Photoemission (ARUPS) ist eine „Renormierung“ der Bänder erkennbar. Die Bedeutung der Korrelationen beim Metall-Isolator-Übergang im System $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{RuO}_4$ wird gegenwärtig kontrovers diskutiert [5,6,7]. Eine antiferromagnetische (AFM) Phase von Ca_2RuO_4 bei tiefen Temperaturen lässt vermuten, dass es sich um einen Mott-Hubbard-Übergang handelt.

Sr_2RuO_4 weist aber auch einige erhebliche Unterschiede zu den HTSL auf. Da die verwandte Verbindung SrRuO_3 ein Ferromagnet ist, wird vermutet, dass in Sr_2RuO_4 ferromagnetische Fluktuationen eine Rolle spielen. Aus diesem Grund wurde von Rice und Sigrist schon kurz nach der Beobachtung der Supraleitung in Analogie zu ^3He einen Spin-Triplett-Paarungsmechanismus ungerader Parität vorgeschlagen [8]. Neuere Messungen bestätigen einen unkonventionellen Supraleitungsmechanismus: in Myon-Spin-Relaxations-Experimenten (μSR) ist mit Einsetzen der Supraleitung eine spontane Magnetisierung zu beobachten, die auf eine Verletzung der Zeitumkehr-Symmetrie hindeutet [9]. Die ^{17}O -Knight-Shift zeigt beim Einsetzen der Supraleitung keinen Hebel-Slichter-Peak, wie er bei BCS-Supraleitern auftritt [10]. Außerdem führen schon kleinste nichtmagnetische Verunreinigungen zu einer drastischen Abnahme von T_c [11]. Das ungewöhnliche Verhalten im supraleitenden Zustand lässt sich nicht im Rahmen der BCS-Theorie erklären und wird als Hinweis auf p-Wellen-Supraleitung interpretiert. Damit wäre das zu einigen HTSL isostrukturelle Sr_2RuO_4 in Bezug auf seine supraleitende Eigenschaften mit dem Schwer-Fermion-System UPt_3 vergleichbar.

Grundlage für ein Verständnis des ungewöhnlichen Verhaltens von Sr_2RuO_4 im normalleitenden und supraleitenden Zustand ist eine detaillierte Kenntnis der

elektronischen Struktur. Bisher durchgeführte Experimente liefern hierzu allerdings widersprüchliche Ergebnisse: während der dHvA-Effekt [12] und winkelaufgelöste Messungen von Magnetowiderstand-Oszillationen (AMRO) [13] in Übereinstimmung mit Bandstrukturrechnungen [14] eine aus zwei elektronenartigen und einem lochartigen Zylinder bestehende Fermioberfläche ergeben, werden in ARUPS bei *niedrigen* Photonenenergien eine elektronenartige und zwei lochartige Fermioberflächen beobachtet [15,16]. Neuere ARUPS-Messungen bei *höherer* Photonenenergien zeigen Fermioberflächen, die mit den Bandstrukturrechnungen und dem dHvA-Effekt übereinstimmen [17]. Die Ursache für die Abhängigkeit der ARUPS-Ergebnisse von der Photonenenergie ist gegenwärtig noch unklar. Ein ähnliches Verhalten wurde in letzter Zeit aber auch bei verschiedenen HTSL festgestellt; es liegt daher nahe, nach einer gemeinsamen Erklärung zu suchen.

Im Rahmen dieser Dissertation wurde mit Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie (STM bzw. STS) ein alternativer Zugang zur Untersuchung der elektronischen Struktur von Sr_2RuO_4 im normalleitenden Zustand gewählt. Mit einem Rastertunnel*mikroskop* kann die Oberfläche von Metallen mit atomarer Auflösung abgetastet und damit ein räumliches Abbild der lokalen Zustandsdichte (LDOS) an der Oberfläche gewonnen werden. Oft ist schon in den Bildern eine Identifikation von Atomen möglich, so dass allein mit den STM-Aufnahmen der Charakter der Zustände an der Festkörperoberfläche bestimmt werden kann.

Mit *Tunnelspektroskopie* dagegen ist es möglich, die Energieabhängigkeit der Zustandsdichte unter- und oberhalb der Fermienergie mit einer sehr hohen Energieauflösung zu messen. Mit STS ist zwar im Gegensatz zu ARUPS keine k -Auflösung möglich - insofern sind die Untersuchungsergebnisse eher mit winkelintegrierter Photoemission (UPS) vergleichbar -, die Kombination der beiden Untersuchungsmethoden STM und STS in einem Experiment gestattet aber oft eine Zuordnung von Strukturen der Zustandsdichte zu Atomen oder Bindungen. Damit kann in einem Experiment eine makroskopische elektronische Eigenschaft - nämlich die Bandstruktur - mit der entsprechenden mikroskopischen Größe, der LDOS verknüpft werden. Ortsaufgelöste Messungen der differentiellen Leitfähigkeit (CITS) erlauben zusätzlich eine Untersuchung der Proben im Hinblick auf Oberflächenzustände, wie sie im Kontext der ARUPS-Messungen diskutiert werden [17].

Ein Nebenaspekt bei der Untersuchung von Sr_2RuO_4 ist dessen mögliche Anwendung als metallisches Substrat für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Die gute Übereinstimmung der Gitterparameter und die Tatsache, dass vergleichsweise große Einkristalle mit hervorragender Qualität hergestellt werden können, machen Sr_2RuO_4 in dieser Hinsicht interessant. STM-Bilder ermöglichen hier eine Beurteilung der Oberflächenbeschaffenheit direkt im Ortsraum.

In Kapitel 2 wird eine Einführung in die theoretischen Grundlagen der Tunnelmikroskopie und Tunnelspektroskopie gegeben. In der Tunnelspektroskopie nehmen schichtartige und supraleitende Systeme eine herausgehobene Stellung ein, weshalb sie in diesem Zusammenhang ausführlicher behandelt werden. STM/STS-Messungen erfordern eine sehr hohe mechanische und thermische Stabilität während des Experiments. Um diese zu erreichen, waren umfangreiche Modifikationen an einer bestehenden STM-Anlage notwendig. Die Beschreibung der Messapparatur und der

verschiedene Messmethoden erfolgt in Kapitel 3. Kapitel 4 gibt einen Überblick über die Eigenschaften der Verbindung Sr_2RuO_4 , und in Kapitel 5 werden die eigenen Ergebnisse vorgestellt und Resultaten anderer Untersuchungsmethoden gegenübergestellt. In Kapitel 6 werden die Tunnelspektren von Sr_2RuO_4 mit eigenen Messungen an dem HTSL $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (BSCCO 2212) verglichen und die Bedeutung von Korrelationen und deren Einfluss auf Tunnelspektren diskutiert.

2 Theoretische Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie

Die Anfänge der Rastersondenmikroskopie (SPM) lassen sich bis in die 20-er Jahre des letzten Jahrhunderts zurückverfolgen. Schon 1928 schlug Synge vor, das beugungsbedingte Auflösungslimit konventioneller Mikroskope durch die Detektion evaneszenter Wellen im Nahfeld der Probe zu umgehen [18]. Verwirklicht wurde diese Idee jedoch erst Anfang der 70-er Jahre von Ash und Nicholls mit einem Nahfeldmikroskop unter Verwendung von Mikrowellen [19]. Mit diesem Prototyp eines optischen Nahfeldmikroskops (SNOM) wurde eine Auflösung von $\lambda/40$ erreicht. Parallel dazu wurde von Young *et al.* ein Raster-Feldemissionsmikroskop („*Topografiner*“) entwickelt, ein Vorläufer des Rastertunnelmikroskops [20].

Etablieren konnte sich die Rastersondenmikroskopie jedoch erst mit dem Bau eines Rastertunnelmikroskops und der Beobachtung der Si (111)-7x7-Oberflächenrekonstruktion durch Binnig und Rohrer Anfang der 80-er Jahre [21]. Durch den großen Erfolg stimuliert, wurde in der Folgezeit eine mittlerweile fast unüberschaubare Anzahl damit verwandter SPM-Methoden zur Charakterisierung von Oberflächen entwickelt. Allen diesen Methoden ist gemeinsam, dass eine Sonde in so kleinem Abstand über eine Oberfläche gerastert (*gescannt*) wird, dass eine Wechselwirkung zwischen Probe und Sonde auftritt. Die Ortsabhängigkeit dieser Wechselwirkung wird benutzt, um ein Abbild der Oberfläche zu erstellen. Die Dimension der Sonde und die Abstandsabhängigkeit der jeweiligen Wechselwirkung bestimmen das Auflösungsvermögen. Bei der Rastertunnelmikroskopie wird eine sehr feine Metallspitze im Abstand d von einigen Ångström über eine Oberfläche gerastert. Liegt zwischen Spitze und Probe eine Spannung an, so fließt aufgrund des quantenmechanischen Tunneleffekts ein Strom. Durch die extreme Abhängigkeit des Stroms von d wird eine Auflösung von einigen pm vertikal und von etwa 1 \AA horizontal erreicht. Damit kann die atomare Struktur leitender Oberflächen direkt im Ortsraum abgebildet werden. Die Abhängigkeit des Tunnelstroms von der elektronischen Zustandsdichte an der Oberflächen ermöglicht zudem spektroskopische Untersuchungen mit einer sehr hohen Orts- und Energieauflösung. Die vielseitige Einsetzbarkeit des Rastertunnelmikroskops auch auf Gebieten jenseits der Festkörper- und Oberflächenphysik sowie die Fülle der erst dadurch zugänglichen Information, haben die Rastertunnelmikroskopie zu einer beliebten Untersuchungsmethode werden lassen und führten 1986 zur Auszeichnung der Erfinder Binnig und Rohrer mit dem Nobelpreis.

Im folgenden werden Modelle vorgestellt, mit deren Hilfe Aussagen über die Abhängigkeit des Tunnelstroms von der Geometrie des Tunnelkontakts und den elektronischen Eigenschaften von Spitze und Probe möglich sind. Zwei Ansätze zur Beschreibung von Tunnelphänomenen werden ausführlicher beschrieben:

- **Stationärer Ansatz** : Ausgehend von den stationären Wellenfunktionen inner- und außerhalb der Barriere wird die Tunnelwahrscheinlichkeit durch Lösen der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung mit den entsprechenden Stetigkeitsbedingungen an den Rändern der Potentialbarriere bestimmt.

- **Zeitabhängiger Ansatz** : Die Tunnelwahrscheinlichkeit wird unter Verwendung der zeitabhängigen Wellenfunktionen der Elektroden mit Fermis Goldener Regel berechnet.

Die Betrachtung beschränkt sich auf den Spezialfall elastischen Tunnelns¹. Für eine umfangreiche Beschreibung inelastischer Tunnelprozesse sei auf [22] und [23] verwiesen.

2.1 Tunnelbarriere in einer Dimension

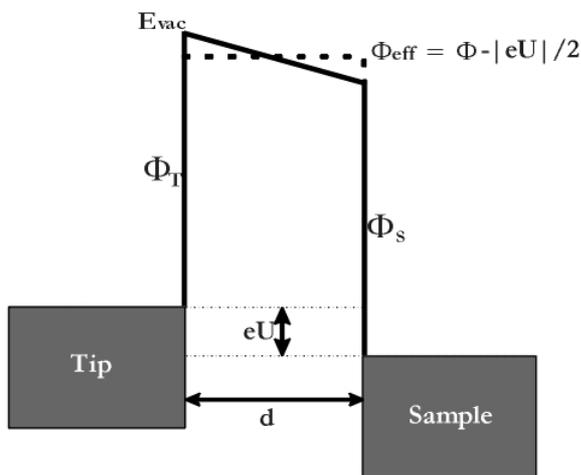


Abbildung 1

Potentialverlauf eines Metall-Isolator-Metall-Tunnelkontaktes. Die Austrittsarbeiten von Spitze ϕ_S und Probe ϕ_T werden als gleich angenommen. Die Verzerrung der rechteckigen Potentialbarriere durch die angelegte Spannung wird in erster Näherung durch eine effektive Austrittsarbeit $\phi_{eff} = \phi - |eU|/2$ berücksichtigt.

Die Abhängigkeit des Tunnelstroms von den Eigenschaften der Tunnelbarriere kann aus einem einfachen eindimensionalen Modell abgeleitet werden. In diesem Modell wird die Tunnelbarriere durch eine rechteckige Potentialbarriere approximiert. Die Barrierenhöhe entspricht der Austrittsarbeit $\phi_T = \phi_S = \phi$ der Elektroden². Wird an den Tunnelkontakt eine Spannung angelegt, so führt dies zu einer Absenkung von E_F um eU auf einer Seite der Barriere.

¹ Die bei der Tunnelspektroskopie auftretenden inelastischen Prozesse kann man grob in zwei Klassen einteilen: Bei der ersten handelt es sich um Prozesse unter Anregungen von Phononen in den Elektroden. Die typische Energieskala dieser Anregungen ist ± 50 mV. Eine Auflösung einzelner Moden in den I/U-Kennlinien ist daher nur bei sehr niedrigen Temperaturen möglich. Die zweite Klasse umfasst Prozesse an der Oberfläche (z.B. phononen-unterstütztes Tunneln) oder in der Tunnelbarriere (z.B. Anregung von Ramanmoden auf der Oberfläche adsorbierter Moleküle). Diese Prozesse umspannen einen weit größeren Energiebereich bis zu einigen eV [22]. Für beide Prozesse liegt die Änderung der Leitfähigkeit des Tunnelkontaktes im Bereich von 1% und kann daher in den hier durchgeführten Messungen nicht aufgelöst werden.

² Eine unterschiedliche Austrittsarbeit der beiden Elektroden führt zu einer Asymmetrie der Tunnelbarriere. In den Tunnel-Kennlinien äußert sich diese in einem leicht asymmetrischen Untergrund. Numerische Rechnungen zeigen außerdem, dass Spiegelladungseffekte nur einen geringen Einfluss auf die Tunnelstromdichte haben, weshalb sie an dieser Stelle vernachlässigt werden sollen. Eine detaillierte Beschreibung beider Effekte findet sich in [22].

Für eine eindimensionale Potentialbarriere und freie Elektronen kann die Tunnelwahrscheinlichkeit durch Lösen der stationären Schrödinger-Gleichung direkt berechnet werden. Integration über alle Zustände in Spitze und Probe, gewichtet mit der Gruppengeschwindigkeit senkrecht zur Barriere und mit dem Transmissionskoeffizienten D , liefert dann den Tunnelstrom [22]:

$$J = \frac{2e}{(2\pi)^3 \hbar} \int_0^\infty dE_x [f(E) - f(E + eU)] \int d^2 k_t D(E_x, U) \quad (2-1)$$

Der Index x beschreibt die Komponente senkrecht, t die Komponente parallel zur Barriere. Die Fermifunktionen f garantieren, dass die Anfangszustände besetzt und die Endzustände unbesetzt sind. Der Faktor 2 vor dem Integral schließlich berücksichtigt die beiden möglichen Spinorientierungen.

Der Transmissionskoeffizient D beschreibt die Tunnelwahrscheinlichkeit eines Elektrons mit der Energie E_x bei vorgegebenem Potentialverlauf $U(x)$. Für freie Elektronen lässt sich D bei geringer Transmission mit der semiklassischen WKB-Methode berechnen [22]:

$$D(E_x) = g e^{-2K} \quad (2-2)$$

$$K = \int_0^d dx \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} [U(x) - E(x)]^{1/2}} \quad (2-3)$$

Der Vorfaktor g hängt vom konkreten Potentialverlauf ab und ergibt sich aus den Stetigkeitsbedingungen der Wellenfunktion bei $x = 0$ bzw. $x = d$. In der WKB-Näherung ist $g = 1$ ¹. Für den in Abbildung 1 skizzierten Potentialverlauf erhält man dann D in der Näherung einer rechteckigen Barriere mit effektiver Höhe $\phi_{eff} = \phi - |eU|/2$:

$$D = e^{-2d \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (\phi_{eff} + E_F - |eU/2| - E_x)}} \quad (2-4)$$

Die Abhängigkeit des Tunnelstroms von den Eigenschaften der Potentialbarriere wird durch D beschrieben. An dieser Stelle lassen sich daher schon folgende Aussagen machen:

¹ Der Anwendungsbereich der WKB-Methode beschränkt sich streng genommen auf ein Potential, welches sich über die Wellenlänge des Elektrons nur langsam verändert. Für eine Elektronenenergie von 1 eV ist die Wellenlänge aber 12 Å und entspricht damit gerade in etwa der Breite der Potentialbarriere. Die Anwendung der WKB-Methode jenseits ihres Geltungsbereiches führt zu einem Vorfaktor von $g = 1$. Exakte Rechnungen liefern dagegen eine schwache k_x -Abhängigkeit von g . Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Systemen, deren Dispersion senkrecht zu Barriere gering ist. Dadurch kann der Einfluss des Vorfaktors g vernachlässigt werden. Eine ausführliche Diskussion zum Vorfaktor g findet sich in [22].

- Die kinetische Energie senkrecht zur Barriere E_x ist maximal für $E_t = 0$ und damit $E_x = E_F$. Für Elektronen mit dieser Energie E_x ist die Barrierenhöhe am geringsten und die Tunnelwahrscheinlichkeit entsprechend am größten. Für tieferliegende Zustände und für Zustände mit einem großen transversalen Anteil an der Bewegung $E_t = E_{Kin} - E_x$ nimmt die Tunnelwahrscheinlichkeit exponentiell ab. Der Beitrag eines Zustandes zum Tunnelstrom hängt damit sowohl von seiner Energie als auch von der Bewegungsrichtung des Elektrons ab.
- Die Transmission ändert sich exponentiell mit der Breite d der Barriere. Bei einer typischen Austrittsarbeit für Metalle von 4 - 5 eV ergibt sich mit $E_x = E_F$ und $U \ll \phi$ eine Änderung des Tunnelstroms um etwa eine Größenordnung pro \AA Abstandsänderung.
- In den Transmissionskoeffizient geht die effektive Barrierenhöhe ein. Aus Strom-Abstands-Kennlinien kann damit Information über die Austrittsarbeit der Probe gewonnen werden.
- Das Anlegen einer Biasspannung führt zu einer Verringerung der effektiven Barrierenhöhe $\phi_{eff} = \phi - |eU|/2$. Simmons findet für kleine Spannungen $U \ll \phi$ eine Strom-Spannungs-Charakteristik $I \sim aU + bU^3$, für größere Biasspannungen $U < \phi$ eine exponentielle Abhängigkeit [24]. In Tunnelspektren führt diese Spannungsabhängigkeit des Transmissionskoeffizienten bei größeren Spannungen zu einem starkem Untergrund. Zur Beseitigung dieses Untergrunds schlagen Stroschio *et al.* eine Normierung mit $(dU/dI)/(U/I)$ vor [25]. Ein starker Untergrund bei großem Abstand und niedriger Spannung kann als Indiz für eine verringerte Austrittsarbeit infolge einer Verunreinigungen der Oberfläche bzw. der Spitze gewertet werden.

2.2 Tunnelspektroskopie

Zahlreiche Untersuchungen an Metallen und Halbleitern haben gezeigt, dass sich aus Tunnelspektren (meist sind dies die abgeleiteten I/U-Kennlinien) wichtige Rückschlüsse auf die elektronischen Eigenschaften eines Systems ziehen lassen. Unglücklicherweise führt der Transmissionskoeffizient D in Gleichung (2-4) zu einer starken Gewichtung des Tunnelstroms J . Dies lässt einen einfachen linearen Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Zustandsdichte für den allgemeinen Fall nicht erwarten. Neben der starken Gewichtung von Zuständen mit einer großen Energiekomponente senkrecht zur Barriere (s.o.) führt die Abstandsabhängigkeit von D zu einer weiteren Gewichtung: die meisten Elektronen werden auf dem kürzesten Weg zwischen Spitze und Probe tunneln und dadurch nur eine kleine Impulskomponente parallel zur Oberfläche besitzen. Eine untere Grenze für Verteilungsbreite Δk_t lässt sich aus der Unschärferelation abschätzen:

$$\Delta x \Delta p \geq \hbar / 2 \quad (2-5)$$

Setzt man hier $\Delta x \approx 1 \text{ \AA}$ - dies entspricht in etwa der Ortsauflösung des STM -, so resultiert ein $\Delta k \geq 1/2 \text{ \AA}^{-1}$. Bei den hier untersuchten Substanzen mit einer Gitterkonstante von etwa 4 \AA entspricht dies in etwa der Hälfte der Brillouinzone. Im Experiment stellt sich glücklicherweise heraus, dass auch Zustände am Rand der Brillouinzone merklich zum Tunnelstrom beitragen. Bei der Interpretation von relativer Intensitäten und auch der Form von Strukturen ist die Gewichtung aber auf jeden Fall zu berücksichtigen.

Generell besteht die Hoffnung, dass Tunnelspektren die Struktur der Zustandsdichte zumindest qualitativ wiedergeben. Im folgenden soll auf zwei Spezialfälle näher eingegangen werden, in denen oft auch quantitative Aussagen über die Zustandsdichte möglich sind.

Tunnelspektroskopie auf schichtartigen Systemen

Gleichung (2-4) zeigt, dass der Transmissionskoeffizient D die Energiekomponente E_x senkrecht zur Barriere exponentiell gewichtet. In zweidimensionalen Systemen ist die Gruppengeschwindigkeit senkrecht zur Barriere und damit auch E_x null. Somit entfällt in D die Gewichtung mit E_x und für alle Zustände mit gleichem E_t ist auch die Tunnelwahrscheinlichkeit gleich. Führt man in Gleichung (2-1) die Variablentransformation (2-5) durch¹:

$$d^2 k_t = 2\pi k_t dk_t = \frac{2\pi m_t}{\hbar^2} dE_t = (2\pi)^2 \rho_t dE_t \quad (2-6)$$

so findet man - für den Fall, dass die Gegenelektrode ein freies Elektronengas ist - nach Differenzieren:

$$\frac{dJ}{dU} \propto \rho_t (E_F + eU) D(eU) \quad (2-7)$$

Für zweidimensionale Systeme ist folglich die differentielle Leitfähigkeit, also die nach der Biasspannung abgeleitete Kennlinie, direkt proportional zur gemittelten Zustandsdichte ρ_t in der Ebene.

¹ Für κ_x wurde diese Transformation schon implizit in Gleichung (2-1) durchgeführt. Dort kürzt sich jedoch die Zustandsdichte entlang x , also die *eindimensionale* Zustandsdichte ρ_x , gegen die Gruppengeschwindigkeit v_x heraus, mit welcher der Beitrag eines Zustandes zum Tunnelstrom gewichtet wird. Dadurch taucht ρ_x nicht in der Gleichung auf. In der Literatur vermittelt eine unsaubere Notation vereinzelt den falschen Eindruck, dass sich die *dreidimensionale* Zustandsdichte herauskürzt, weshalb hier noch einmal betont werden soll, dass dies nur für ρ_x gilt.

Bei HTSL und geschichteten Perovskiten (zu denen die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen zählen) besitzt die Bandstruktur einen ausgesprochen zweidimensionalen Charakter: senkrecht zu den Ebenen ist die Dispersion gering. Für diese Systeme besteht damit die Aussicht, dass die gemessene Leitfähigkeit näherungsweise proportional zur Zustandsdichte in den Ebenen ist. Bei Systemen mit mehreren Bändern nahe E_F ist allerdings der Charakter der Bänder zu berücksichtigen. Zustände verschiedener Bänder müssen nicht in gleichem Abstand zur Oberfläche lokalisiert sein. Dies kann dazu führen, dass die Barriere je nach Band eine unterschiedliche effektive Breite besitzt. Die Leitfähigkeit ist dann proportional zur Zustandsdichte der Bänder, gewichtet mit dem jeweiligen Abstand zur Oberfläche¹.

Tunnelspektroskopie bei kleinen Biasspannungen

Bei Tunnelexperimenten an Supraleiter-Isolator-Supraleiter-Übergängen (SIS-Kontakt) fand Giaever 1960 für kleine Biasspannungen eine nichtlineare Strom-Spannungskennlinie, die er als Nachweis der supraleitenden Lücke interpretierte [26]. Mit Hilfe des zeitabhängigen Transfer-Hamilton-Ansatzes untermauerte Bardeen 1961 diese Interpretation [27]. Ausgangspunkt für die Beschreibung ist Fermis Goldene Regel für die Übergangsrate zwischen zwei räumlich nur gering überlappenden Zuständen:

$$p_{12} = \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) \left| \langle \psi_2 | H^T | \psi_1 \rangle \right|^2 \rho(E_2) \delta(E_2 - E_1) \quad (2-8)$$

Hierbei sind ψ_1 und ψ_2 Wellenfunktionen in Spitze und Probe² und H^T beschreibt die schwache Kopplung der beiden Systeme. Durch die Delta-Funktion werden nur elastische Tunnelprozesse zugelassen. Den Tunnelstrom erhält man wieder durch Integration über alle möglichen Anfangs- und Endzustände:

$$J = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_T(E) \rho_S(E + eU) f(E) (1 - f(E + eU)) |M_{TS}|^2 dE \quad (2-9)$$

ρ_T und ρ_S sind die Zustandsdichten in Spitze bzw. Probe und $M_{TS} = M_{ST}$ ist die Übergangsmatrix. Eine explizite Berechnung der Übergangsmatrix für eine realistische

¹ Die Gewichtung ist nicht notwendigerweise exponentiell, da die Barriere im Festkörper nicht die gleiche Form besitzen muss wie im Vakuum.

² Im Gegensatz zur konventionellen Störungstheorie sind die Zustände ψ_1 und ψ_2 i.a. nicht orthogonal, da sie Eigenzustände zweier verschiedener Hamilton-Operatoren für Spitze und Probe sind.

Bandstruktur ist sehr aufwändig¹. Macht man jedoch *ad hoc* die Annahme, dass die Übergangsmatrix in einem kleinen Energiefenster um E_F energieunabhängig ist, so ist die differentielle Leitfähigkeit proportional zur Faltung der beiden Zustandsdichten:

$$\frac{dI}{dU} \propto \rho_T(E)\rho_S(E + eU) \quad (2-10)$$

Bei der Ableitung von Gleichung (2-10) wurde die Näherung freier Elektronen für *beide* Elektroden fallengelassen, so dass im Gegensatz zu Gleichung (2-7) sowohl die Zustandsdichte der Probe als auch die der Spitze in die differentielle Leitfähigkeit eingehen.

Für größere Biasspannungen lässt sich die Näherung einer energieunabhängigen Übergangsmatrix sicherlich nicht aufrechterhalten. Die Gewichtung und deren Einfluss auf die Tunnelspektren kann mit Gleichung (2-4) durch Einsetzen von $E_x = 0$ bzw. $E_x = U$ abgeschätzt werden. Solange U und damit auch E_x deutlich kleiner als die Austrittsarbeit ϕ ist, sollte die differentielle Leitfähigkeit näherungsweise proportional zur Zustandsdichte sein.

2.3 Tunnelproblem in drei Dimensionen

In den vorangegangenen Kapiteln wurde zur Ableitung der Eigenschaften eines Tunnelkontaktes auf Methoden zurückgegriffen, die für eine *planare* Geometrie des Tunnelkontaktes entwickelt wurden. Ein Verständnis der *abbildenden* Eigenschaften eines Tunnelmikroskops hingegen erfordert den Übergang zu einem Modell, das die dreidimensionale Geometrie des Tunnelkontaktes berücksichtigt. Während die Stetigkeitsbedingungen eine Erweiterung des stationären Ansatzes sehr kompliziert machen, ist die Anwendung des Transfer-Hamilton-Ansatzes nicht auf eine Dimension beschränkt. Das eigentliche Problem besteht hier in der Berechnung der Übergangsmatrix M_{TS} . Bardeen zeigte, dass dafür das Integral (2-1) in einer beliebigen Ebene zwischen den Elektroden berechnet werden muss:

$$M_{TS} = \frac{\hbar^2}{2m} \int dS (\psi_S^* \nabla \psi_T - \psi_T^* \nabla \psi_S) \quad (2-11)$$

Während die Wellenfunktionen der Probe bei bekannter Kristallstruktur mit Hilfe von Bandstrukturrechnungen erhalten werden können, lassen sich Spitzen bekannter Geometrie und damit bekannter elektronischer Struktur nicht (oder nur unter sehr großem Aufwand) reproduzierbar herstellen. Es gilt also, geeignete Modelle für die

¹ Für freie Elektronen wurde die Übergangsmatrix von Tersoff berechnet. Das Ergebnis ist identisch mit dem aus dem stationären Ansatz gewonnenen (Gleichung 2-4), was die Äquivalenz der beiden Ansätze illustriert.

Spitze zu finden, anhand derer allgemeine Aussagen über den Einfluss der Spitze auf den Abbildungsprozess möglich sind.

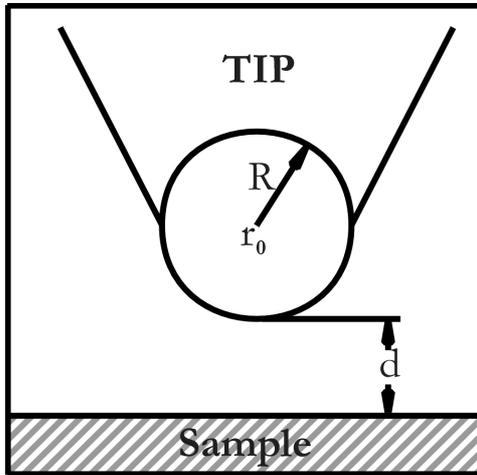


Abbildung 2

Modell des Tunnelkontaktes in drei Dimensionen. Die Spitze wird durch einen sphärischen Potentialtopf mit Radius R an der Stelle r_0 approximiert. Der Abstand zwischen Spitze und Probe ist d .

In einer ersten Anwendung des Bardeen-Formalismus auf das STM-Problem durch Tersoff und Hamann [28] wird die Spitze durch einen sphärischen Potentialtopf mit Radius R und Abstand $r_0 = R + d$ von der Oberfläche approximiert. Die Wellenfunktionen im Bereich der Spitze werden in Kugelwellenfunktionen entwickelt. In erster Näherung beschränken sich die Autoren auf s-Wellen ($l = 0$) und erhalten nach expliziter Berechnung der Übergangsmatrix für niedrige Temperaturen¹ und kleine Spannungen ($U \sim 10$ mV):

$$J = \frac{32\pi^3 e^2 V}{\hbar} \phi^2 \rho_T(E_F) \frac{R^2}{\kappa^4} e^{2\kappa R} \sum_{\nu} |\psi_{\nu}(r_0)|^2 \delta(E_{\nu} - E_F) \quad (2-12)$$

Hierbei ist ϕ wieder die effektive Austrittsarbeit, $\kappa = \sqrt{m\phi} / \hbar$ und ψ_{ν} sind die Wellenfunktionen der Probe. Das Ergebnis lässt sich folgendermaßen interpretieren:

- Beim Abrastern der Probe bildet das STM in erster Näherung die Topographie der LDOS ab: bei vorgegebener Tunnelspannung sind die Flächen konstanten Tunnelstroms Flächen konstanter Zustandsdichte der Probe:

$$J \propto \rho_S = \sum_{\nu} |\psi_{\nu}(r_0)|^2 \quad (2-13)$$

- Das Auflösungsvermögen des STM wird durch zwei Faktoren begrenzt: Zum einen sind dies die exponentiell ins Vakuum abklingenden Probenwellenfunktionen. Tersoff und Hamann entwickeln die Ladungsdichte an der

¹ Bei endlicher Temperatur ist der Strom in entgegengesetzter Richtung mit zu berücksichtigen.

Oberfläche in einer Fourierreihe und zeigen anhand einer Abschätzung, dass die Amplitude einer Fourierkomponente G im STM-Bild gegeben ist durch [29]:

$$\Delta z \approx \frac{2}{\kappa} e^{-\frac{G^2}{4\kappa}} \quad (2-14)$$

Durch die exponentielle Gewichtung tragen nur die niedrigsten Fourierkomponenten wesentlich zum Abbild bei. Der zweite Faktor, der das Auflösungsvermögen bestimmt, ist die Dimension der Spitze. Fasst man beide Faktoren zusammen, so ergibt sich ein Auflösungsvermögen von [29]:

$$\Delta x \approx [(R + d) / \kappa]^{1/2} \quad (2-15)$$

Das Auflösungsvermögen wird im Gegensatz zur Linsen-Mikroskopie nicht durch die Wellenlänge der Elektronen bestimmt, sondern durch die Dimension der Spitze und deren Abstand zur Probe. Damit gehört das STM zu den Nahfeld-Mikroskopiermethoden.

In Gleichung (2.12) geht der Wert der Proben-Wellenfunktionen am Krümmungsmittelpunkt der Spitze ein. Der Anwendungsbereich des Modells ist deshalb auf Spitzen mit einem Radius von einigen Å beschränkt. Für diese erscheint im Rahmen des s-Wellen-Modells eine Auflösung von etwa 5 Å möglich. Atomare Auflösung auf „geschlossenen“ Metalloberflächen (wie z.B. die (0001)-Fläche von hcp- oder die (111)-Fläche von fcc-Metallen), auf denen der Abstand der Atome klein ist und die Korrugation der DOS oft nur einige pm beträgt, kann damit jedoch nicht erklärt werden.

Tsukada *et al.* zeigen anhand eines Clustermodells für die Spitze, dass zum Tunnelstrom fast ausschließlich das vorderste Spitzenatom beiträgt, so dass der „effektive Spitzenradius“ erheblich kleiner ist als der Krümmungsradius [30]. Der Einfluss der am Tunnelprozess beteiligten Spitzenorbitale auf die beobachtete Korrugation wurde von Chen [31] und Tsukada *et al.* [30] untersucht. Für p- und d-Orbitale führt die Ausrichtung und die damit verbundene Lokalisierung zu einer weiteren Verkleinerung des effektiven Spitzenradius. Dadurch wird die Korrugation im Vergleich zum s-Wellen-Modell von Hamann und Tersoff um einen Faktor 10 - 100 vergrößert. Atomare Auflösung auf einfachen Metallen [32] und die starke Korrugation auf Übergangsmetallen kann somit durch ausgerichtete p_z - bzw. $d_{3z^2-r^2}$ -Orbitale erklärt werden.

Zum Schluss noch einige Anmerkungen zum Geltungsbereich des Bardeen-Formalismus. Bei der Berechnung der Übergangsmatrix gehen die ungestörten Wellenfunktionen der Probe bzw. der Spitze ein. Für $\kappa d \gg 1$ ist dieser Ansatz sicherlich gerechtfertigt, da der Überlapp und damit die Störung der Wellenfunktionen gering ist. Bei kleineren Abständen kann es jedoch zur Ausbildung von Bindungen zwischen Spitze

und Probe oder zu spitzeninduzierten lokalen Zuständen (TILS) und zu einer deutlichen Deformation von Spitze und Probe kommen. In diesem Fall liefert der einfache störungstheoretische Ansatz nicht nur quantitativ, sondern u.U. auch qualitativ falsche Ergebnisse. Von Chen wurden Rechnungen mit einem modifizierten Bardeen-Ansatz durchgeführt, der diese Störung der Wellenfunktionen explizit mit einbezieht [31]. Andere Ansätze leiten sich aus der Streutheorie ab und berücksichtigen Reflexionen an den Grenzflächen durch Greensfunktionen [33].

Neben topographischen Effekten, die eine Deutung der STM-Bilder als Konturen konstanter DOS nicht mehr zulassen, können bei kleinen Abständen auch erhebliche Veränderungen in Tunnelspektren auftreten. In der Tunnelmikroskopie ist die Auflösung unmittelbar mit dem Abstand von der Probenoberfläche verknüpft. Um überhaupt atomare Auflösung zu erreichen, *müssen* darum die Aufnahmen bei einigen Materialien bei einem sehr kleinem Abstand durchgeführt werden. In der Tunnelspektroskopie dagegen ändert sich mit dem Abstand nur die Intensität des Signals, nicht jedoch die Energieauflösung. Daher ist man bei STS bestrebt, die Messungen bei möglichst großem Tunnelwiderstand durchzuführen, um eine Modifikation der Proben-Wellenfunktion durch die Spitze zu minimieren.

3 Experimentelles

Die Rastertunnelmikroskopie ist eine im Prinzip vergleichsweise einfache Methode zur Untersuchung leitender Oberflächen, und schon mit geringem Aufwand kann auf einigen Materialien (wie z.B. Graphit) atomare Auflösung erreicht werden. Die hohen Anforderungen an die Reinheit der Oberflächen machen jedoch in der überwiegenden Anzahl der Fälle einen enormen technischen Aufwand erforderlich. Bei den meisten Substanzen führt die Adsorption von Gasen zu einer raschen Degradation der Festkörperoberflächen. Untersuchungen sind daher, von einigen wenigen Ausnahmen abgesehen, in der Regel nur im Ultrahochvakuum (UHV) an frisch präparierten Kristallen möglich. In spektroskopischen Untersuchungen der elektronischen Struktur der Proben wird die Energieauflösung durch die Temperatur vorgegeben. Um die notwendige Energieauflösung von einigen meV zu erreichen und um Phänomene auf einer Temperaturskala im meV-Bereich zu untersuchen (z.B. Supraleitung), sind oft zusätzlich tiefe Temperaturen notwendig.

Dem Einsatz von Vakuum- und Kryotechnologie stehen jedoch die Anforderungen an die mechanische Stabilität des Tunnelkontaktes entgegen, die eine nahezu perfekte Schwingungsentkopplung notwendig machen. Die gute thermische Kopplung an den Kryostaten auf der einen Seite und die Forderung nach einer effektiven Schwingungsisolierung auf der anderen scheinen sich zu widersprechen. Bei der im Rahmen dieser Promotion aufgebauten Anlage wird das Mikroskop jedoch während der Messung vom Kryostat abgekoppelt, so dass kein starrer mechanischer Kontakt zur Umgebung mehr besteht. Die Abschirmung gegen die Wärmestrahlung der Umgebung und damit eine ausreichende Temperaturstabilität während der Messung wird durch ein He-gekühltes Schild gewährleistet.

Bei der Konstruktion wurde versucht, ein konzeptionell einfaches und robustes Mikroskop mit einer effektiven Schwingungsisolierung zu kombinieren. Dabei konnte zwar auf Teile eines bereits vorhandenen Versuchsstandes zurückgegriffen werden, an diesen mussten jedoch umfangreiche Modifikationen vorgenommen werden.

3.1 Versuchsstand

Abbildung 3 zeigt eine schematische Zeichnung der UHV-Anlage, bestehend aus einer Schleuse (**S**), einer Kammer zum resistiven Heizen der Spitzen (**H**) und der STM-Kammer (STM). In der Schleuse befindet sich eine beheizbare Gabel, in der Proben und Spitzen bis etwa 900° C geheizt und damit Adsorbate von den Oberflächen entfernt werden können. Der Transport zwischen Schleuse, STM-Kammer und der Kammer zur Spitzenheizung erfolgt mit einer magnetisch gekoppelte Transferstange (**M**). Die Proben können direkt in der STM-Kammer im UHV und bei tiefen

Temperaturen gespalten werden. Ein Spitzen- bzw. Probenaustausch im UHV ist selbst bei abgekühltem STM innerhalb weniger Minuten durchführbar.

Während der Messungen kann erreicht werden:

- ein Druck von $p < 3 \cdot 10^{-11}$ mbar und
- eine Temperatur $T < 30$ K

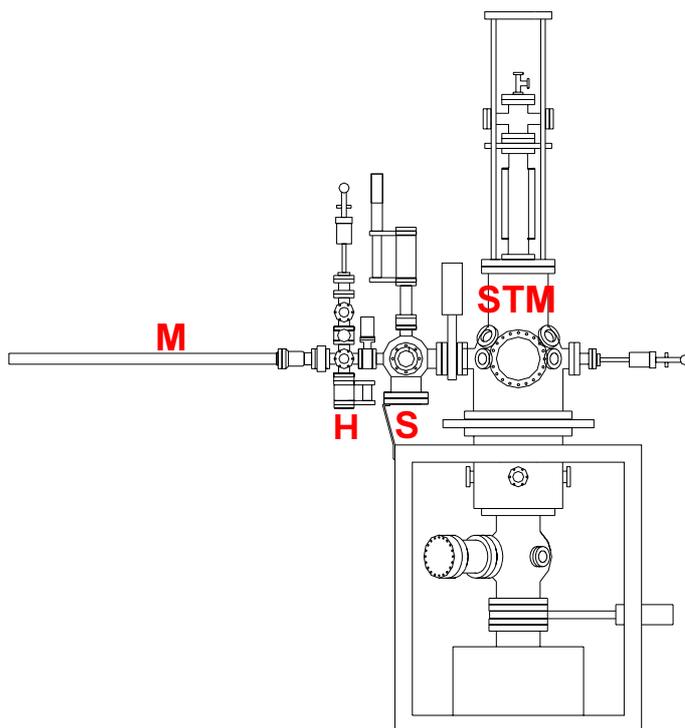


Abbildung 3

Skizze der UHV-Anlage:

H Kammer mit resistiver Spitzenheizung

S Schleuse mit beheizbarer Probengabel

STM STM-Kammer

M Magnetisch gekoppelte Transferstange

3.2 Das Mikroskop

Abbildung 4 zeigt eine Photographie des Mikroskopkopfs. Dieser befindet sich im Vakuum und besteht aus einer Positioniereinheit (T) und einer Vorrichtung zur Probenfixierung (P). Beide sind so konstruiert, dass ein Wechsel von Spitzen und Proben *in situ* leicht möglich ist. Für die Messungen wird eine Biasspannung an die Probe angelegt, während die Spitze auf Masse liegt. Dadurch wird bei STM-Aufnahmen mit negativem (positivem) Bias die besetzte (unbesetzte) Zustandsdichte der Probe abgebildet. Außerhalb des Vakuums befindet sich ein Vorverstärker, durch den der Tunnelstrom (typisch sind 0,1 - 10 nA) in eine Spannung umgewandelt wird. Für die Untersuchungen wurden ein Verstärkungsfaktor von 10^8 bzw. 10^9 V/A gewählt. Das Rauschen auf dem Tunnelstrom beträgt in dieser Anordnung etwa 20 - 30 pA_{pp}.

Testmessungen mit dem Vorverstärker *im* Vakuum brachten trotz deutlich verkürzter Messleitungen keine signifikante Verringerung des Rauschens.

Die Temperatur der Probe kann auch während der Untersuchungen mit einer Si-Diode (in Abbildung 4 nicht zu sehen) gemessen werden. Der Mikroskopkopf ist durch die unten beschriebene Schwingungsisolierung mechanisch von der Umgebung entkoppelt. Die Kontrolle des Tunnelexperiments erfolgt über eine computergesteuerte kommerzielle Elektronik.

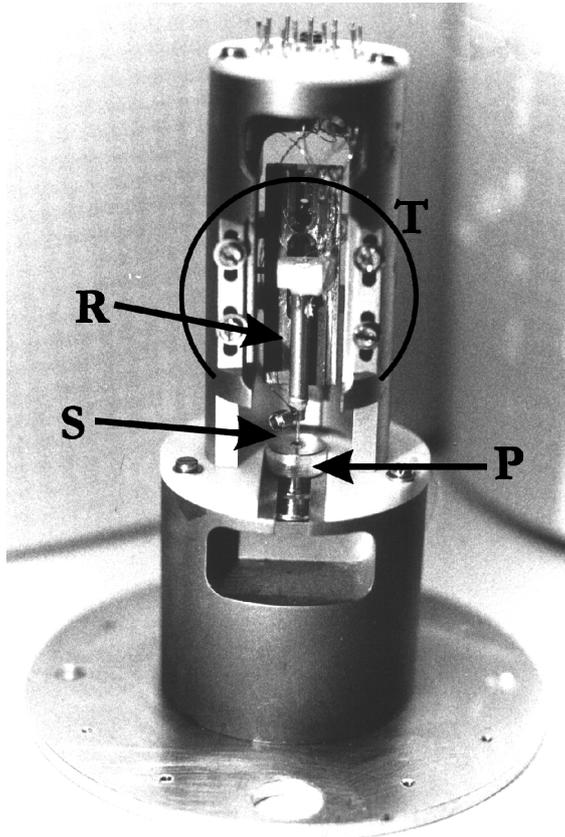


Abbildung 4

Der Mikroskopkopf mit der Positionier-einheit (T) und der Vorrichtung zur Proben-fixierung (P). Am Ende des Röhrchen-scanners (R) ist die mit einer Schraube befestigte Spitze (S) zu erkennen. Direkt unterhalb der Spitze befindet sich eine auf einen Probenhalter geklebte Probe. Die Si-Diode zur Bestimmung der Temperatur ist, hier nicht sichtbar, auf der Rückseite des Mikroskopkopfs angebracht.

3.2.1 Die Schwingungsisolierung

Bei der Konstruktion eines Tunnelmikroskops spielt die Stabilität des Tunnelkontakts eine zentrale Rolle. Dies gilt um so mehr, als in der Umgebung einer UHV-Anlage Schwingungsamplituden bis in den μm -Bereich auftreten können. Neben den hochfrequenten Schwingungen von Pumpen und Ventilatoren (50 - 1000 Hz) machen sich meist Gebäudeschwingungen im Bereich 10 - 20 Hz sehr störend bemerkbar. Diese Schwingungen müssen durch die Wahl eines geeigneten Standortes für die STM-Anlage und eine gute Schwingungsisolierung (hier eine Aufhängung an Federn) auf einige pm abgeschwächt werden.

Welche große Rolle der Standort einer STM-Anlage spielen kann, ist aus den zwei in Abbildung 5 gezeigten Spektren der vertikalen Beschleunigung ersichtlich. Diese wurden in verschiedenen Räumen des Instituts für Festkörperphysik (IFP) gemessen¹. Die Aufnahme von Kurve II erfolgte am ursprünglichen Standort der Anlage in Bau 434. Es handelt sich hierbei um eine unterkellerte Halle, in der sich neben der STM-Anlage eine große Anzahl von Vakuum-Pumpständen befindet. Neben den sehr stark ausgeprägten Gebäudeschwingungen (10, 20 und 30 Hz) sind bei höheren Frequenzen auch die Resonanzen der Vakuumpumpen zu erkennen. Das Spektrum I wurde am neuen Standort der STM-Anlage direkt auf dem Fundament im Keller des Instituts (Bau 425) gemessen. Die Gebäudeschwingungen haben hier eine deutlich geringere Amplitude und die Schwingungen oberhalb von ca. 100 Hz fehlen fast vollständig.

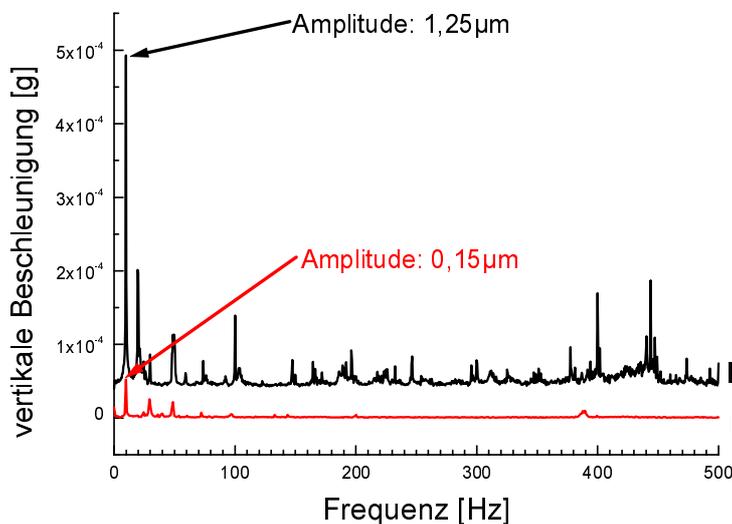


Abbildung 5

Beschleunigungsspektren in Einheiten der Erdbeschleunigung g , aufgenommen in verschiedenen Räumen des IFP:

I Im Keller von Bau 425

II In der Experimentierhalle, Bau 434

Kurve II ist um $5 \times 10^{-5} g$ vertikal versetzt

Zur Beschreibung der mechanischen Eigenschaften des Tunnelmikroskops kann dieses in erster Näherung als eine Serienschaltung eines Tief- und eines Hochpasses betrachtet werden. Die Aufhängung (durch die der Mikroskopkopf von der Laborumgebung entkoppelt wird) hat die Eigenschaften eines Tiefpasses, während der Mikroskopkopf selbst sich wie ein Hochpass verhält.

Das Betragsverhältnis der Anregungs- zur Schwingungsamplitude wird durch die Transferfunktion $K(\omega)$ beschrieben. Für einen ungedämpften Tiefpass ist diese mit der Eigenfrequenz der Aufhängung $\omega_0 = [k/m]^{1/2}$:

$$K(\omega) = \sqrt{\frac{\omega_0^2}{(\omega_0^2 + \omega^2)^2}} \quad (3-1)$$

¹ Die Messungen erfolgten mit einem im Institut für Mikrostrukturtechnik (IMT), FZK, hergestellten Beschleunigungssensor (Modell 422).

Oberhalb von ω_0 fällt die Transferfunktion asymptotisch mit $1/\omega^2$ ab. Für eine effektive Isolierung gegen die tiefsten Resonanzen im Anregungsspektrum (in der Regel sind dies die Gebäudeschwingungen) sollte ω_0 deutlich niedriger als diese Resonanzfrequenzen sein. In Abbildung 6 ist die Wirkung einer Schwingungsentkopplung am Beispiel einer Federaufhängung mit einer Eigenfrequenz von $f_0 = 6\text{Hz}$ demonstriert. Bei dieser Aufnahme ist die Gebäudeschwingung bei 10 Hz, aber auch die Resonanz der Aufhängung bei 6 Hz deutlich zu erkennen, Beiträge bei höheren Frequenzen werden jedoch sehr gut unterdrückt (die sichtbaren Strukturen oberhalb von 20 Hz sind vermutlich Artefakte durch elektronische Einkopplung). Um eine Anregung der Eigenschwingung der Feder und zu verhindern und auch um die Gebäuderesonanzen zu unterdrücken, muss eine noch niedrigere Eigenfrequenz gewählt werden. In der Praxis ist bei einer Aufhängung des STM-Kopfs an Federn mit einer Eigenfrequenz von 1,6 Hz im Tunnelstrom kein Signal mit der Frequenz der Aufhängung bzw. Gebäudeschwingungen mehr zu erkennen.

Um die Resonanzüberhöhung der Aufhängung abzuschwächen, ist oft (zusätzlich zu der geringen Eigendämpfung der Federn) eine externe Dämpfung erforderlich. Die Transferfunktion eines gedämpften Oszillators mit der Dämpfungskonstante c ist mit $\gamma = c/2m$:

$$K(\omega) = \sqrt{\frac{\omega_0^2 + 4\gamma^2 \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\gamma^2 \omega^2}} \quad (3-2)$$

Der Preis für die Abschwächung der Resonanzüberhöhung ist allerdings eine Verbreiterung der Resonanz sowie ein asymptotisches Abfallen der Transferfunktion oberhalb der Resonanz mit nur noch $\sim 1/\omega$. Im Frequenzspektrum von STM-Messungen wurde kein Beitrag bei der Eigenfrequenz der Aufhängung beobachtet, auf eine zusätzliche Dämpfung wurde daher verzichtet.

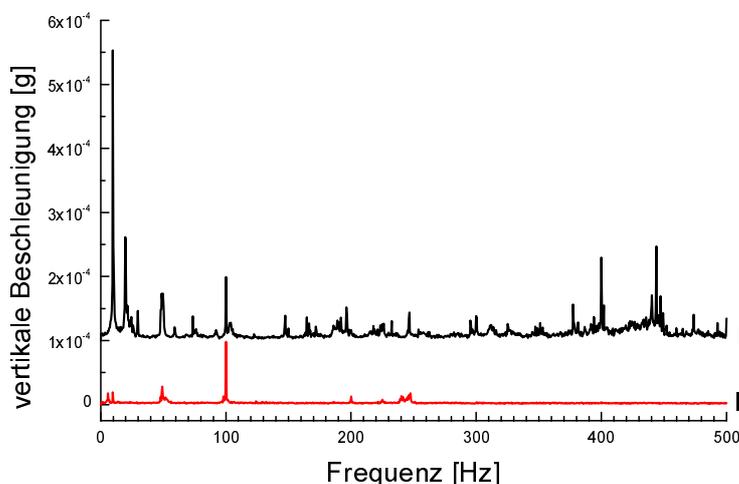


Abbildung 6

Beschleunigungsspektrum

(I) ohne Schwingungsisolierung

(Kurve II aus Abbildung 5)

(II) mit Tiefpass ($f_0=6\text{Hz}$).

Die Kurven sind vertikal versetzt. Die Resonanzen bei 50 bzw. 100 Hz in Kurve II sind vermutlich elektronische Artefakte.

Beim Mikroskopkopf gilt es, die Bewegung zwischen Spitze und Probe zu minimieren. Diese Relativbewegung wird minimal, wenn sich beide *in Phase* bewegen. Bei einem harmonischen Oszillator tritt dieser Fall unterhalb der Resonanz ein. Der Mikroskopkopf sollte sich also wie ein Hochpass mit möglichst hoher Eigenfrequenz verhalten. Die Transferfunktion eines Hochpasses ist:

$$K(\omega) = \sqrt{\frac{1}{(1 - (\omega_0 / \omega)^2)^2}} \quad (3-3)$$

Um eine maximale Eigenfrequenz zu erreichen, muss der Mikroskopkopf daher möglichst starr konstruiert sein.

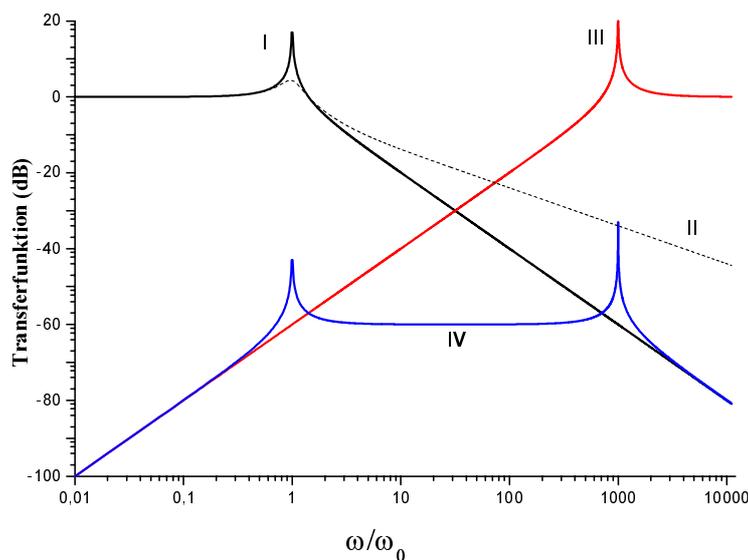


Abbildung 7

Transferfunktion eines
(I) Tiefpasses,
(II) eines gedämpften Tiefpasses,
(III) eines Hochpasses und
(IV) einer Serienschaltung von
Tief- und Hochpass.

Abbildung 7 zeigt berechnete Transferfunktionen (I) einer ungedämpften und (II) einer gedämpften Federaufhängung, (III) des STM-Kopfs, sowie (IV) des Systems aus ungedämpfter Federaufhängung und STM-Kopf. Die Transferfunktion für das Gesamtsystem ist das Produkt der einzelnen Transferfunktionen und entspricht einem Bandpass. Bei der aufgebauten Anlage liegt die Eigenfrequenz der Aufhängung bei 1,6 Hz und die des Mikroskopkopfs bei ~10 KHz. Damit ergibt sich im Frequenzbereich von 5 - 5000 Hz eine Abschwächung externer Anregungen um mehr als den Faktor 10^7 .

3.2.2 Der Kryostat

Da die Schwingungsisolierung einen direkten mechanischen Kontakt des Mikroskops mit dem Kryostat während der Messung verbietet, wurde ein Mechanismus entwickelt, mit dem das Tunnelmikroskop vor der Messung in Kontakt mit dem Kryostat gebracht werden kann, aber während der Messung von diesem entkoppelt ist. Abbildung 8 zeigt schematisch das Prinzip des Abkühlvorgangs. Der He-Kryostat kann vertikal bewegt werden. Zum Abkühlen wird der Kryostat nach unten gefahren und presst dabei das STM in ein Auffanglager. Während der Messung wird der Kryostat zurückgezogen, so dass das STM frei an den Federn hängt.

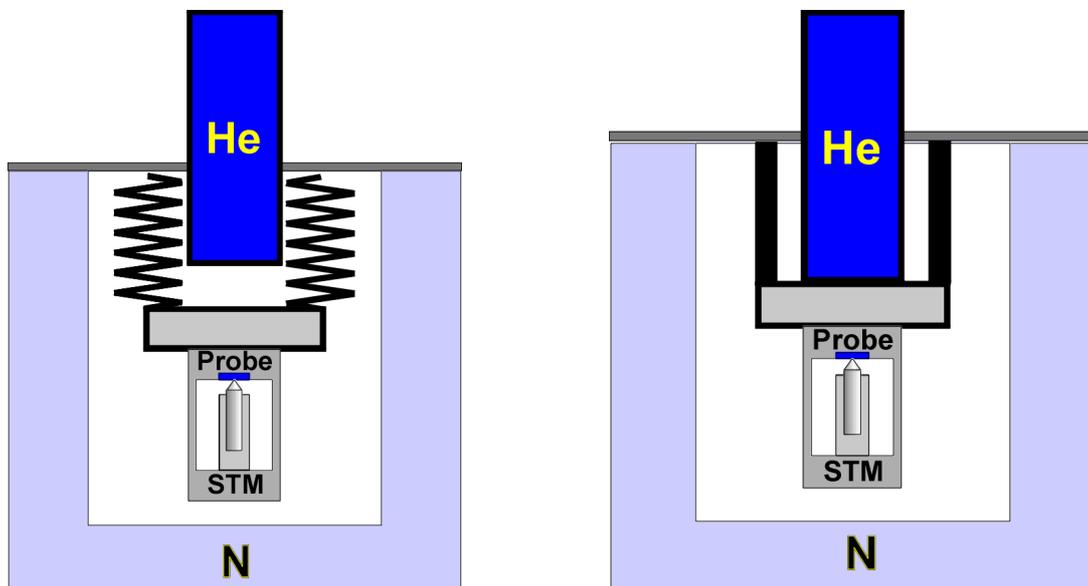


Abbildung 8

Links: Während der Messung hängt das STM an Federn, es besteht kein mechanischer Kontakt zum He-Kryostat. Rechts: Zum Abkühlen wird der He-Kryostat nach unten gefahren, bis Kontakt zum Mikroskop hergestellt ist und das STM im Lager aufliegt.

Zur Vermeidung thermischer Driften, welche die Messergebnisse verfälschen können, ist eine hohe thermische Stabilität Voraussetzung. Ein fest mit dem He-Kryostat verbundenes Strahlungsschild (in Abbildung 8 nicht gezeigt) schirmt das Mikroskop gegen die thermische Strahlung der Umgebung ab und gewährleistet während der Messung eine konstante Temperatur. Außerdem wurde auf eine sorgfältige thermische Verankerung aller mechanischen Verbindungen (elektrische Leitungen und Aufhängung)

geachtet. Dadurch wird bei 30 K eine Temperaturstabilität $\Delta T < 5$ K/h erreicht¹. Ein Stickstoffkryostat dient als zusätzliches Strahlungsschild und verringert den He-Verbrauch. Für Messungen bei Raumtemperatur kann der Stickstoffkryostat als Kryopumpe verwendet werden, so dass ein Druck $p < 6 \times 10^{-11}$ mbar erreicht wird. Beim zusätzlichen Betrieb des He-Kryostaten liegt der Druck unter 3×10^{-11} mbar.

3.2.3 Die Positioniereinheit

Die Positioniereinheit des Tunnelmikroskops basiert auf einer für den Tieftemperaturbetrieb umgerüsteten kommerziellen Einheit der Firma Omicron (Omicron MicroSTM). Mit dieser kann der Tunnelkontakt zur Probe hergestellt und dann die Spitze reproduzierbar über die Oberfläche gerastert werden.

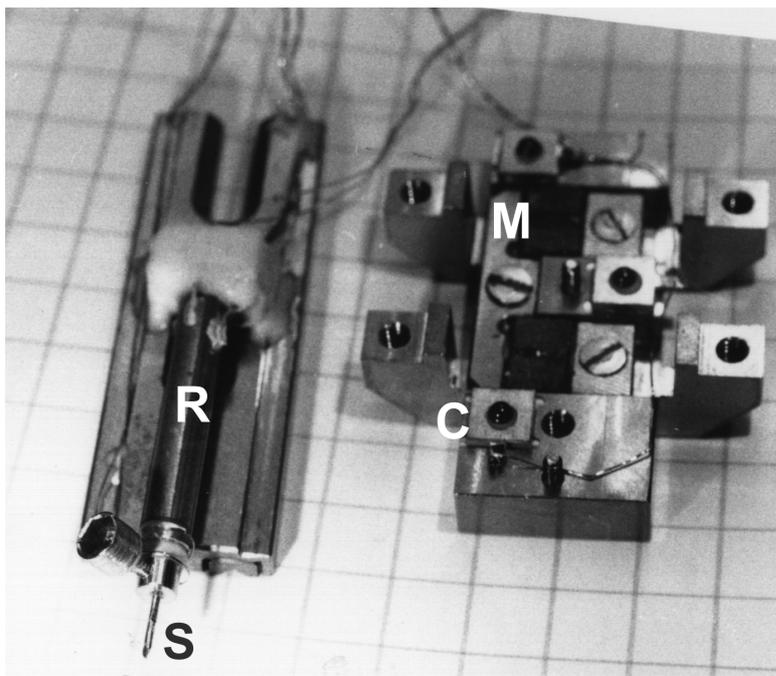


Abbildung 9

Das Omicron MicroSTM, links der Schlitten mit Röhrencanner (R) und der am Ende befestigten Spitze (S), rechts die Basis mit den Scherpiezokeramiken (C) und den Magneten zur Fixierung des Schlittens (M).

¹ Das Mikroskop besteht aus zwei gegeneinander elektrisch - und damit auch thermisch - durch eine Macorplatte isolierten Teilen. Dadurch ist ein gleichmäßiges Abkühlen des gesamten Mikroskops auf tiefste Temperaturen nur durch lange Kühlzeiten möglich. Um eine Verschmutzung der Oberflächen durch Adsorbate auszuschließen wurde die Kühlzeit jedoch auf etwa eine Stunde beschränkt. Daraus resultiert die restliche thermische Drift und auch die minimale Messtemperatur von etwa 20 K. Durch längeres Abkühlen lässt sich die Drift weiter reduzieren und das Mikroskop auf weniger als 10 K abkühlen. Eine Verbesserung ließe sich auch durch eine thermische Kontaktierung beider Teile (z.B. mit einer Saphirplatte) erreichen.

Die Rastereinheit befindet sich auf einem Schlitten. Dieser ist auf Rubinkugeln auf den für den Annäherungsmechanismus verwendeten Scherpiezokeramiken gelagert und durch Magnete fixiert. Legt man an die Scherpiezoplatten eine Sägezahnspannung an, so folgt der Schlitten der langsamen Bewegung, während er der schnellen Bewegung aufgrund seiner Trägheit nicht folgen kann (*'Inertialslide'*-Prinzip). Es resultiert eine schrittweise Bewegung des Schlittens. Die Schrittgröße ist dabei proportional zur Spannungsamplitude und beträgt bei Spannungen von einigen 100 V einige -zig Nanometer. Die Annäherung der Spitze an die Probe wird durch die Steuerelektronik kontrolliert und erfolgt automatisch. Nach jedem Schritt überprüft ein Regelkreis, ob die Spitze sich in Reichweite der Probe befindet und unterbricht gegebenenfalls den Annäherungsvorgang. Bei tiefen Temperaturen ist zu berücksichtigen, dass sich die Auslenkung von Piezokeramiken mit abnehmender Temperatur verringert. Sie nimmt zwischen Raumtemperatur und 4 K um etwa 90% ab (vgl. Abbildung 10). Entsprechend vergrößert sich die Zeitspanne für die Annäherung der Spitze an die Probe. Während bei Raumtemperatur meist innerhalb von 10 - 20 min Tunnelkontakt hergestellt werden kann, dauert dies bei tiefen Temperaturen oft 1 - 2 Stunden.

Die Rastereinheit besteht aus einem segmentierten piezokeramischen Röhrenscanner. Ein solcher zeichnet sich durch eine hohe mechanische Stabilität bei großem Scanbereich aus. Die Außenelektrode des Röhrens ist in 4 Segmente unterteilt. Legt man zwischen der Innenelektrode und den vier Außenelektroden eine Spannung an, so führt der transversale piezoelektrische Effekt mit dem Koeffizienten d_{31} zu einer Längenänderung des Röhrens [34]:

$$\Delta z = \frac{ld_{31}}{h} U \quad (3-4)$$

Eine an gegenüberliegende Außenelektroden angelegte Spannung entgegengesetzten Vorzeichens führt zur Verkürzung bzw. Verlängerung der entsprechenden Segmente und damit zu einer Verbiegung des Röhrens:

$$\Delta x = \Delta y = \sqrt{8} \frac{d_{31} l^2}{\pi d h} U \quad (3-5)$$

Hierbei ist $l = 10$ mm die Länge, $d = 2,2$ mm der Innendurchmesser, $h = 0,5$ mm die Wandstärke und $d_{31} = -210 \cdot 10^{-12}$ m/V der transversale piezoelektrische Koeffizient des benutzten Röhrenscanners. Die an die Elektroden angelegte Spannung beträgt bis zu +/- 135 V.

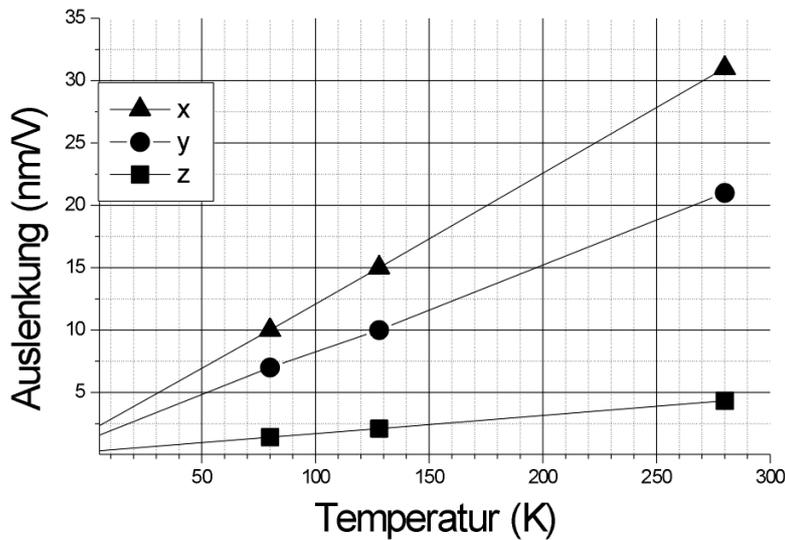


Abbildung 10

Eichkurve der Rastereinheit. Für Werte zwischen den Messpunkten wurde die Auslenkung linear extrapoliert (vgl. auch Anhang A).

In Tab. 1 wird die berechneten Auslenkung mit Werten verglichen, die bei verschiedenen Temperaturen auf Graphit gemessenen wurden¹. Bei der Berechnung von Δx bzw. Δy ist zu beachten, dass die Spitze etwa 7 mm über den Scanner hinausragt. Entsprechend wird in Gleichung (3-5) eine effektive Länge $l = 17$ mm eingesetzt. Die experimentelle Eichung von Δz erfolgt anhand der gemittelten gemessenen Werte von Δx und Δy .

	Δx (nm/V)	Δy (nm/V)	Δz (nm/V)
berechnet	29	29	5
gemessen T=280 K	31	21	$4,3 \pm 15\%$
T=128 K	15	10	$2,1 \pm 15\%$
T=80 K	10	7	$1,4 \pm 15\%$

Tabelle 1

Temperaturabhängigkeit der Auslenkungen des piezokeramischen Röhrchens.

¹ Die Eichung von Δx und Δy erfolgt mit Hilfe atomar aufgelöster Bilder von hochorientiertem pyrolithischen Graphit (HOPG), für das die Gitterparameter bekannt sind. Eine z-Eichung kann nur an Stufen erfolgen und ist mit HOPG nicht möglich, da die Terrassengröße den Rasterbereich meist deutlich überschreitet. Eine Eichung anhand der Korrugationsamplitude ist ebenfalls nicht möglich, da diese stark von den Eigenschaften der Spitze abhängt (vgl. Kapitel 2.3).

3.3 Versuchssteuerung

Für die Steuerung des Tunnelexperimentes wird eine kommerzielle Einheit (*Omicron Scala*) verwendet. Diese besteht aus einer Workstation und einer Steuerelektronik. Alle Parameter des Experimentes können über die Workstation eingegeben und während der Messung verändert werden. Workstation und Steuerelektronik kommunizieren über einen „Real Time Measurement Computer“ (RTMC), der auch als Zwischenspeicher für die Messdaten dient. Die eigentliche Steuerung des Experimentes erfolgt in der Steuerelektronik. Hier werden die digitalen Vorgabewerte der Workstation in analoge Spannungen umgewandelt, mit denen die Positioniereinheiten angesteuert und die Tunnelspannung vorgegeben wird. Der analoge Abstands-Regelkreis befindet sich ebenfalls in der Steuerelektronik. Außerdem werden die analogen Messgrößen (also Tunnelstrom bzw. Regelspannung zur Beibehaltung eines konstanten Abstandes) in der Steuerelektronik in digitale Signale umgewandelt, die dann an den Rechner übermittelt werden.

Eine umfangreiche Software unterstützt zahlreiche unterschiedliche Messmodi und bietet Möglichkeiten zur nachträglichen Datenbearbeitung. Die ausführliche Beschreibung der Steuerelektronik und der Software findet sich in den entsprechenden Benutzerhandbüchern.

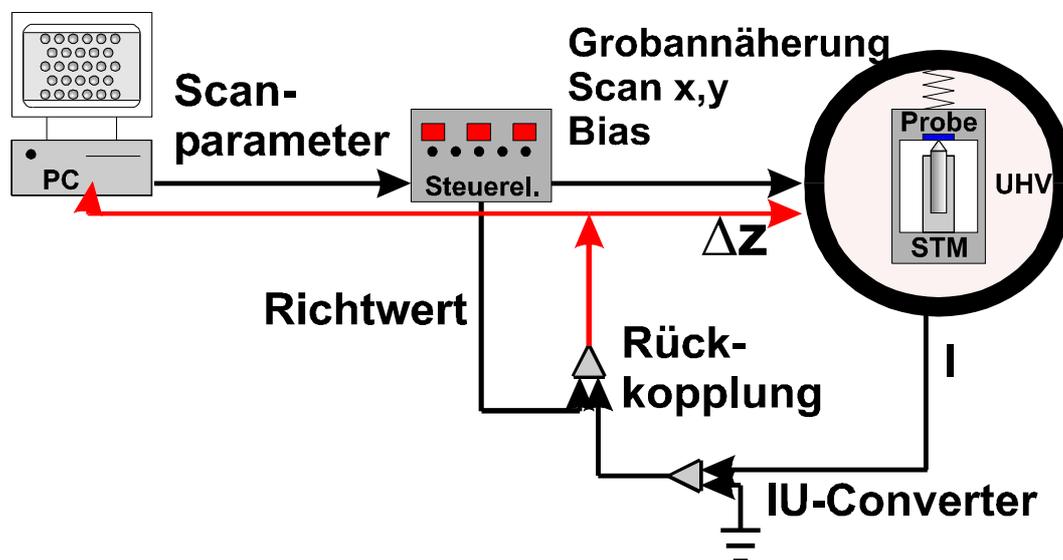


Abbildung 11

Schematische Darstellung der Versuchssteuerung.

3.3.1 Messverfahren

In Kapitel 2 wurde die Abhängigkeit des Tunnelstroms von verschiedenen Parametern diskutiert. Je nach Wahl des freien Parameters erhält man Informationen über die lokale Zustandsdichte, die Austrittsarbeit oder die räumliche Struktur der DOS. Im folgenden sollen die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Methoden kurz vorgestellt werden (für eine ausführliche Beschreibung dieser und weiterer Methoden wird auf [35,36] verwiesen).

Aufnahme von Bildern bei konstantem Strom

In diesem Modus hält der Rückkopplungsmechanismus den Tunnelstrom während der Rasterbewegung konstant, indem der Abstand zwischen Spitze und Probe beim Scannen nachgeregelt wird. Da der Tunnelstrom proportional zum Integral über die Zustandsdichte ist (vgl. Kapitel 2), folgt die Spitze bei konstantem Strom der Kontur der LDOS. Bei unterschiedlichen Biasspannungen tragen verschiedene Zustände zum Tunnelstrom bei. Dies führt häufig zu einer Spannungsabhängigkeit der Topographie, aus der Rückschlüsse über die elektronische Struktur der Oberflächen gezogen werden können. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass sich durch eine Änderung der Biasspannung bei Beibehaltung des Vorgabewertes für den Tunnelstrom in der Regel der Abstand zwischen Spitze und Probe ändert.

Ein Nachteil des Konstantstrom-Modus ist die beschränkte Rastergeschwindigkeit, die durch die endliche Zeitkonstante des Rückkopplungskreises vorgegeben wird. Eine zu klein gewählte Zeitkonstante führt dazu, dass der Rückkopplungskreis instabil wird und zum Schwingen neigt.

Aufnahme von Bildern bei konstantem Abstand

Auf atomar ebenen Oberflächen kann der Rückkopplungsmechanismus ausgeschaltet werden, ohne dass die Gefahr besteht, dass die Spitze beim Rastern die Probe berührt und dabei zerstört wird. In diesem Modus variiert der Tunnelstrom, und die STM-Aufnahme ist ein Abbild der integrierten DOS - Aussagen über die Korrugation der Probe sind jedoch nicht möglich. Im Konstantabstand-Modus ist eine größere Rastergeschwindigkeit möglich, wodurch auch dynamische Prozesse auf Oberflächen studiert werden können.

Um auch auf unebenen Proben eine höhere Rastergeschwindigkeit zu erreichen, wird die Rückkopplungszeit oft derart gewählt, dass die Spitze zwar den starken Variationen der Oberfläche (z. B. Stufen) folgen kann, durch die hohe Rastergeschwindigkeit jedoch nicht die Details abbildet. Dadurch erhält man eine Kombination aus Konstantstrom- und Konstantabstand-Modus.

Tunnelspektroskopie

Bei der Tunnelspektroskopie wird an einem Ort bei konstantem Abstand eine I/U-Kennlinie aufgenommen. Wie in Kapitel 2 beschrieben, erhält man durch Differenzieren der Kennlinie Informationen über die Zustandsdichte der Probe.

Ortsaufgelöste Tunnelspektroskopie (CITS)

Die ortsaufgelöste Tunnelspektroskopie ist eine Kombination von Konstantstrom-Modus und Tunnelspektroskopie. Hierfür wird die Spitze über die Probe gerastert und an jedem Bildpunkt ein komplettes Tunnelspektrum aufgenommen. Mit CITS kann die räumliche Variation der LDOS mit der Spannung beobachtet werden, ohne dass ein zusätzlicher Kontrast durch die Variation des Abstandes zwischen Spitze und Probe auftritt. Ortsaufgelöste Tunnelspektroskopie ist jedoch sehr zeitaufwändig, so dass schon kleine thermische Driften zu einer starken Verzerrung der Bilder führen.

Ortsaufgelöste Aufnahme der differentiellen Leitfähigkeit

Mit dem STM kann auch direkt die differentielle Leitfähigkeit und damit die DOS ortsaufgelöst gemessen werden. Hierdurch ist die Beobachtung von Ladungsdichtewellen (CDW) oder die Streuung von Oberflächenzuständen an Defekten im Ortsraum möglich. Für die Messung wird die Biasspannung mit einer Modulationsamplitude von einigen mV moduliert, wobei Modulationsfrequenz so gewählt wird, dass der Abstandsregelkreis nicht folgen kann. Das mit einem LockIn-Verstärker bei der Modulationsfrequenz detektierte Tunnelsignal ist proportional zur Zustandsdichte *selbst* (und nicht nur zum Integral über die Zustandsdichte)..

3.4 Darstellung und Bearbeitung von STM-Bildern

In Abhängigkeit von der Korrugation der Oberfläche sind unterschiedliche Darstellungsweisen von Mikroskopbildern sinnvoll. Die verschiedenen Darstellungsmöglichkeiten sollen im folgenden am Beispiel einer Oberfläche des HTSL $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (BSCCO 2212) veranschaulicht werden^{1,2}. Die Aufnahme erfolgte bei 42 K mit einer Biasspannung von +800 mV und einem Tunnelstrom von 1,5 nA. BSCCO 2212-Kristalle spalten zwischen zwei Bi-O-Ebenen, und es wird allgemein angenommen, dass oberhalb einer Tunnelspannung von +200 mV nur die direkt in der

¹ Die Kristalle wurden in einem Zonenschmelz-Verfahren von T. Kawai, (Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka) hergestellt. Suszeptibilitätsmessungen ergeben ein T_c von 78 K mit einem relativ breiten Übergang ($\Delta T_c \approx 10$ K).

² Eine ausführliche Beschreibung der Eigenschaften von $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ findet sich in Anhang B.

Bruchfläche liegenden Bi-O-Ebenen beobachtet werden können [37,38]. Abbildung 12 zeigt eine Darstellung der STM-Aufnahme in Form eines Graustufenbildes. Die hellen Punkte entsprechen den Maxima der Zustandsdichte über den Bi-Atomen. Bei den Streifen parallel zur a-Achse handelt es sich um eine inkommensurable Volumen-Überstruktur.

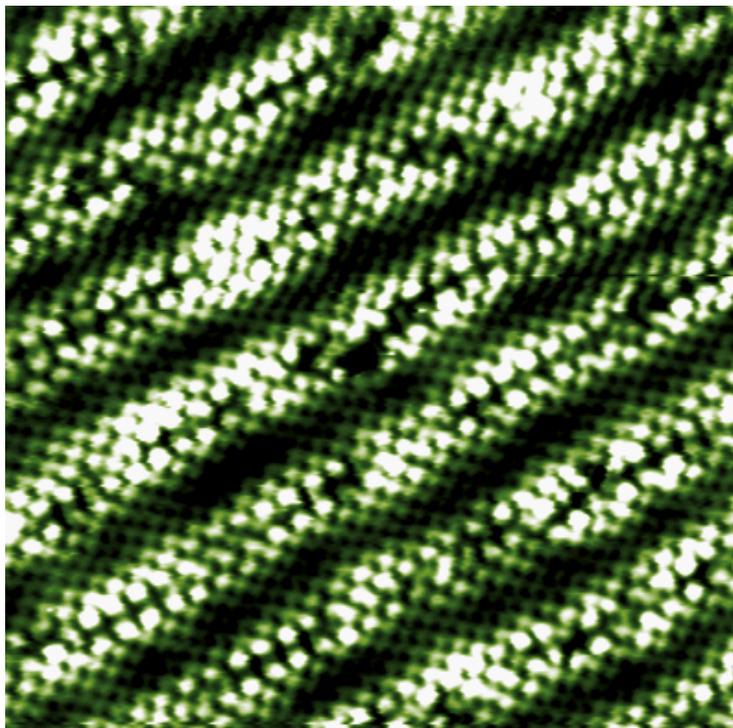


Abbildung 12

Unbearbeitete Aufnahme einer BSCCO 2212 (001)-Oberfläche. Bei den hellen Punkten handelt es sich um Bi-Atome. Deutlich ist die Volumen-überstruktur mit einer Modulation entlang der b-Achse zu erkennen. Der starke Kontrast durch die Überstruktur lässt einzelne Atome im dunklen Bereich zwischen den hellen Streifen nur erahnen. Die Bildgröße ist etwa $185 \times 185 \text{ \AA}^2$.



In Abbildung 13 ist die gleiche Aufnahme in einer pseudo-dreidimensionalen Darstellung zu sehen. Diese betont das Relief der Oberfläche.

Die vertikale Dynamik der Überstruktur ist im Vergleich zur Korrugation der einzelnen Atome sehr groß. Im Graustufenbild und in der pseudo-dreidimensionalen Darstellung sind daher die Atome in den dunklen Bereichen der Überstruktur kaum noch zu erkennen. Eine ähnliche Situation tritt auch bei Aufnahmen mit Terrassen oder Defekten auf. In solchen Fällen kann eine Darstellung der differenzierten Oberflächentopographie, unter Umständen kombiniert mit einer pseudo-dreidimensionalen Darstellung, sinnvoll sein.

Abbildung 14 zeigt eine solche kombinierte Darstellung, die einen Lichteinfall von links hinter dem Betrachter simuliert. Im Gegensatz zu den Graustufenbildern sind nun auch die Atome in den „Tälern“ der Überstruktur sehr gut zu erkennen.

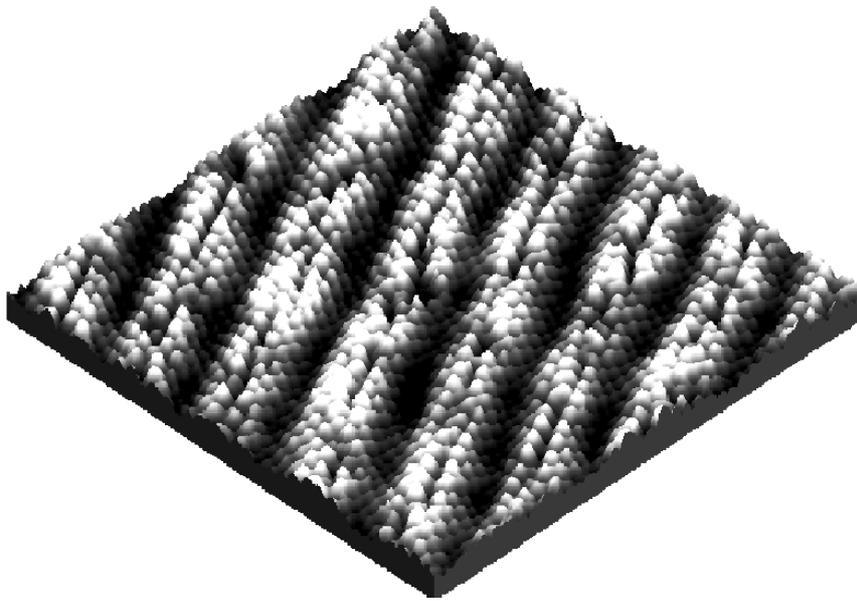


Abbildung 13

Pseudo-dreidimensionale Darstellung der gleichen Oberfläche wie in Abbildung 10.

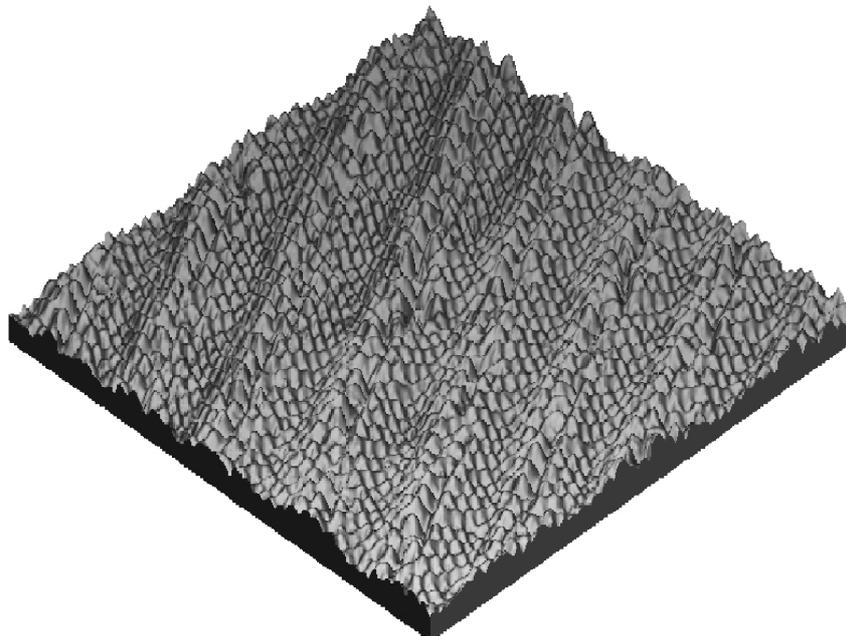


Abbildung 14

Kombination aus differenzierter und pseudo-dreidimensionaler Darstellung. Deutlich können nun auch die Atome in den dunklen Bereichen der Überstruktur unterschieden werden.

In den meisten Fällen ist, abgesehen von der Subtraktion einer Ausgleichsebene und der Korrektur der durch Driften verursachten Verzerrung der Bilder, keine nachträgliche Bearbeitung notwendig. Bei einem instabilen Tunnelkontakt infolge einer Veränderung der Spitzegeometrie, mobiler Adsorbate auf der Probenoberfläche oder auch bei einer Einkopplung von äußeren Störungen erhält man häufig ein sehr verrauschtes Bild. Durch eine nachträgliche Filterung der Bilder mit einem Hoch- bzw. Tiefpass kann dieses Rauschen entfernt werden. In Abbildung 15 ist dies an einer weiteren Aufnahme von BSCCO 2212 gezeigt. Die Aufnahme erfolgte bei 200 K mit einer Biasspannung von +300 mV und einem Tunnelstrom von 8 nA. In der unbearbeiteten Aufnahme (Abbildung 15 links) sind viele Details aufgrund der Störungen nur schwer auszumachen. Durch die nachträgliche Bearbeitung der Aufnahme sind sowohl die einzelnen Atome als auch die Überstruktur besser zu erkennen (Abbildung 15 rechts).

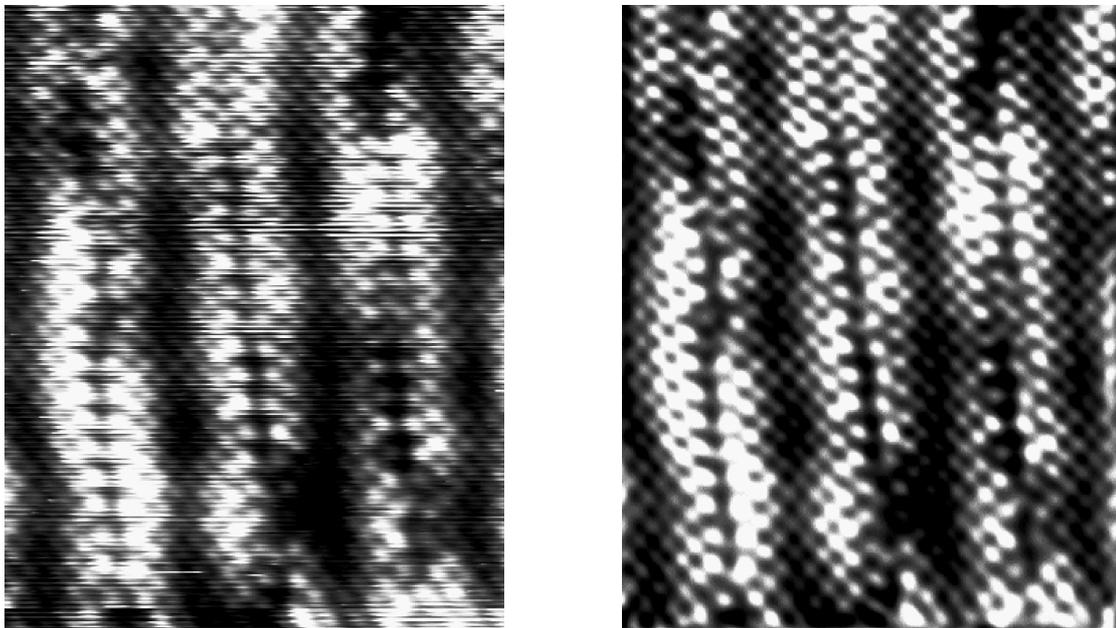


Abbildung 15

Links: ungefilterte Aufnahme einer BSCCO 2212-Oberfläche. Die horizontalen Streifen werden vermutlich durch einen instabilen Tunnelkontakt verursacht. Rechts: die gleiche Aufnahme nach Filterung. Das hochfrequente Rauschen wird durch einen Tiefpass unterdrückt. Zudem wird der Kontrast durch Beimischung des differenzierten Bildes erhöht. Die Größe des Bildausschnitts ist ca. $90 \times 135 \text{ \AA}^2$.

3.5 Spitzenpräparation

Die Beschaffenheit der Spitze ist von zentraler Bedeutung für das Tunnalexperiment. Zum einen bestimmt die Geometrie der Spitze die Ortsauflösung des Tunnelmikroskops; um eine möglichst hohe Auflösung zu erreichen, ist man daher an sehr scharfen Spitzen interessiert. Zum anderen geht die elektronische Struktur der Spitze bei spektroskopischen Untersuchungen gleichwertig zu den Eigenschaften der Probe ein (vgl. Gl. (2.8) und (2.9)). Da man in der Regel nur die Eigenschaften der Probe untersuchen möchte, ist für spektroskopische Untersuchungen eine Spitze mit einer reproduzierbaren Zustandsdichte erforderlich, die zudem nahe E_F möglichst keine ausgeprägte Struktur besitzen sollte. Auf den ersten Blick scheinen sich diese Anforderungen an die Spitze aus der Mikroskopie und der Spektroskopie auszuschließen: Spitzen bekannter Geometrie und ausreichender Schärfe lassen sich praktisch nicht herstellen. Man erwartet aber, dass die Geometrie der Spitze deren elektronische Eigenschaften entscheidend mit beeinflusst. Hier zeigen Rechnungen von Lang jedoch, dass die „Resonanzen“ einzelner Atome am Ende einer Spitze im Vergleich zu den Strukturen der Festkörper-DOS des Spitzenmaterials relativ breit sind [39]. In erster Näherung kann also doch davon ausgegangen werden, dass die elektronische Struktur sauberer Spitzen der des Spitzenmaterials entspricht und der Einfluss der Spitzegeometrie gering ist. Durch Wahl eines geeigneten Spitzenmaterials (welches nahe E_F eine unstrukturierte DOS besitzt) sollte also gleichzeitig Spektroskopie *und* Mikroskopie mit hoher Ortsauflösung durchführbar sein.

Die Herstellung von Spitzen, mit denen atomare Auflösung erreicht werden kann, stellt sich glücklicherweise als erstaunlich einfach heraus. Die am weitesten verbreitete Methode hierfür ist das elektrochemische Ätzen. Für viele Materialien liegen hierzu bereits umfangreiche Erfahrungen aus der Feldemissions-Mikroskopie vor.

In der Tunnelmikroskopie wird wegen seiner großen mechanischen Stabilität häufig Wolfram als Spitzenmaterial verwendet. Für dieses lassen sich mit einer Gleichstrom-Ätzmethode reproduzierbar Spitzen mit einem Krümmungsradius bis hinunter zu 20 Nanometern herstellen [40]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Spitzen aus polykristallinem Wolfram-Draht mit einem Durchmesser zwischen 0,25 - 0,5 mm hergestellt. Hierfür wird eine ringförmige Wolframelektrode in 1-molare NaOH-Lösung getaucht, so dass sich beim Herausziehen eine Flüssigkeitslamelle im Ring bildet. Ein gerades Stück Wolfram-Draht wird in diese Lamelle getaucht und auf ein Potential von 1,8 V relativ zur Ringelektrode gelegt. Innerhalb einiger Stunden wird der Draht durchgeätzt und reißt schließlich unter seinem eigenen Gewicht, wobei das herabfallende Ende in einer Schale mit Schaum aufgefangen wird (hier hat sich Rasierschaum bewährt). Der obere Teil des Drahtes berührt weiterhin die Flüssigkeitslamelle und wird innerhalb weniger μs rund geätzt, so dass er als Spitze nicht verwendet werden kann. Mit dem unteren Ende kann nach Reinigung in Ethanol und anschließendem Ausheizen im Vakuum bei etwa 800° C in den meisten Fällen atomare Auflösung auf HOPG erreicht werden. Allerdings ist die Spitze selbst nach dem Ausheizen mit einer mehrere Nanometer dicken Oxidschicht bedeckt [41]. Diese führt bei der Aufnahme von Tunnelspektren schon bei kleinen Spannungen (~ 100 mV) zu einem starken parabolischen bzw. exponentiellen Untergrund. Versuche, diese

Oxidschicht durch resistives Heizen bis zur Weißglut zu entfernen, resultierten meist in Spitzen mit einem sehr schlechten Signal/Rausch-Verhältnis. Möglicherweise wandern bei hohen Temperaturen Verunreinigungen aus dem Volumen an die Oberfläche und lagern sich dort ab. Da an der Anlage gegenwärtig noch keine zusätzlichen Möglichkeiten zur Nachbehandlung der Spitzen (z.B. durch Sputtern) besteht, wurden Wolfram-Spitzen nur für topographische Untersuchungen verwendet.

Will man nur ebene Oberflächen untersuchen, so kann auf eine noch einfachere Methode zur Herstellung von Spitzen zurückgegriffen werden: die meisten Messungen dieser Arbeit wurden mit geschnittenen Drähten aus einer 90/10-Legierung von Platin und Iridium durchgeführt. Diese Legierung ist chemisch sehr beständig und gleichzeitig noch relativ hart. Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen für derart hergestellte Spitzen einen unregelmäßigen, meist stark zerklüfteten Apex. Durch die starke Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms tragen in der Regel nur einige wenige Atome am unmittelbaren Ende zum Tunnelstrom bei, so dass in den meisten Fällen atomare Auflösung erreicht wird. Vor den Messungen werden die Spitzen einige Stunden auf 500 - 600° C erhitzt, um Adsorbate zu beseitigen. Derart hergestellte Spitzen zeigen in Tunnelspektren einen deutlich schwächeren Untergrund als Spitzen aus Wolframdraht.

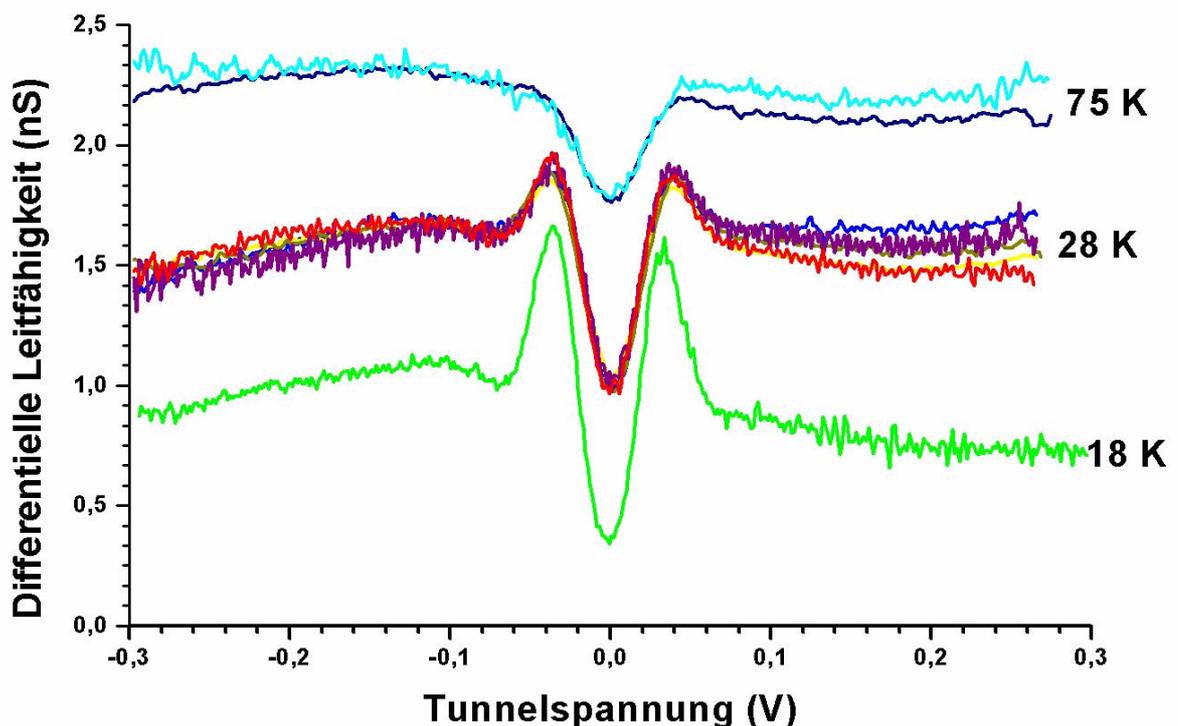


Abbildung 16

Mit einer PtIr-Spitze bei verschiedenen Temperaturen aufgenommene Tunnelspektren einer leicht unterdotierten BSCCO 2212-Probe ($T_c = 78$ K). Die Spektren sind vertikal um 0,5 nS gegeneinander versetzt. Deutlich ist die Entwicklung der supraleitenden Lücke bei abnehmender Temperatur zu erkennen. Die unterhalb von T_c auftretende Vertiefung bei -2Δ wird auch in ARUPS beobachtet [42].

In Abbildung 16 sind eine Reihe von Spektren gezeigt, die mit einer PtIr-Spitze auf BSCCO 2212 ($T_c = 78$ K) aufgenommen wurden. Deutlich ist die sich mit abnehmender Temperatur entwickelnde supraleitende Lücke mit $2\Delta = 60$ meV zu erkennen. Im supraleitenden Zustand ist bei etwa -2Δ eine Abnahme der Zustandsdichte zu sehen. Diese wird auch in ARUPS beobachtet [42]. Die Ursache ist gegenwärtig noch nicht eindeutig geklärt, es wird jedoch vermutet, dass dieser „Dip“ in Zusammenhang mit der Supraleitung steht.

Die hier gezeigten Tunnelspektren sind vergleichbar mit Messungen anderer Arbeitsgruppen auf diesem Gebiet [43].

4 Sr₂RuO₄

Eine Interpretation von STM-Bildern und Tunnelspektren ist meist nicht ohne zusätzliche Information über die räumliche und elektronische Struktur der untersuchten Substanz möglich. Aus diesem Grund sollen an dieser Stelle zuerst einige bereits bekannten Ergebnisse zu Sr₂RuO₄ zusammengefasst werden, bevor in Kapitel 5 die eigenen Messungen vorgestellt werden. Der Schwerpunkt der Übersicht liegt hierbei auf Rechnungen und Messungen zur elektronischen Struktur.

4.1 Kristallstruktur

Sr₂RuO₄ besitzt wie der Prototyp-HTSL (La,Ba)₂CuO₄ eine tetragonal raumzentrierte Kristallstruktur vom K₂NiF₄-Typ (Raumgruppe I 4/mmm). Eine schematische Darstellung der Einheitszelle ist in Abbildung 17 gezeigt. In der Mitte der Einheitszelle ist der Perovskit-„Baustein“ mit den RuO₆-Oktaedern im Zentrum und den Sr-Atomen an den Ecken deutlich zu erkennen.

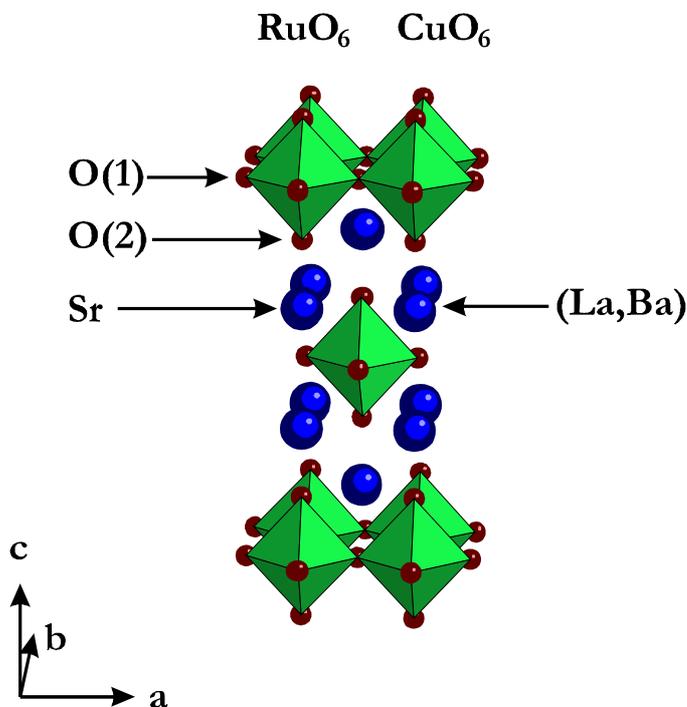


Abbildung 17

Schematische Darstellung der Einheitszelle von Sr₂RuO₄. In der rechten Bildhälfte sind die Besetzungen der entsprechenden Gitterplätze für den HTSL (La,Ba)₂CuO₄ eingetragen.

Eine Versetzung aufeinanderfolgender Ebenen um $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ führt zu einer Verdopplung der c-Achse. Durch die Versetzung besitzen die Oktaeder aufeinanderfolgender Ebenen keine gemeinsamen Sauerstoffatome mehr, wodurch letztlich der zweidimensionale Charakter von Sr₂RuO₄ verursacht wird.

Ähnlich wie bei (La,Ba)₂CuO₄ tritt auch bei Sr₂RuO₄ eine tetragonale Verzerrung der Sauerstoff-Oktaeder auf¹. Diese ist mit einer Anisotropie der RuO₂-Bindungslängen von 7,3% jedoch deutlich schwächer ausgeprägt als in (La,Ba)₂CuO₄ (27,5%). Die mit hochauflösender Neutronen-Pulver-Diffraktion bestimmten Achsenlängen betragen $a = b = 3,861 \text{ \AA}$ und $c = 12,721 \text{ \AA}$ [44,45]. Die RuO- und SrO-Bindungslängen in der Ebene mit $1,931 \text{ \AA}$ bzw. $2,69 \text{ \AA}$ sowie die RuO-Bindungslänge senkrecht zur Ebene mit $2,071 \text{ \AA}$ liegen jeweils nahe an der Summe der entsprechenden Ionenradien für O²⁻ ($1,4 \text{ \AA}$), Ru⁴⁺ ($0,62 \text{ \AA}$) und Sr²⁺ ($1,31 \text{ \AA}$). In erster Näherung rechtfertigt dies eine Beschreibung von Sr₂RuO₄ in einem einfachen ionischen Bild.

Aufgrund der schwachen internen Verzerrung erwartet man für das stöchiometrische Sr₂RuO₄ nur eine geringe Tendenz zu einem strukturellen Phasenübergang, wie er z.B. bei Sr₂IrO₄ oder (LaBa)₂CuO₄ beobachtet wird. Bei Messungen bis hinunter zu 350 mK wurden für Sr₂RuO₄ auch keine Anzeichen für einen Phasenübergang beobachtet [44].

4.2 Magnetische Eigenschaften

Die magnetischen Eigenschaften sind für das Verständnis der Supraleitung in Sr₂RuO₄ von zentraler Bedeutung. Suszeptibilitätsmessungen ergeben einen paramagnetischen Grundzustand mit einer gegenüber Bandstrukturrechnungen deutlich vergrößerten Pauli-Spinsuszeptibilität [46]. Da das strukturell ähnlichen SrRuO₃ ein Ferromagnet (FM) ist, wird vermutet, dass in Sr₂RuO₄ FM-Fluktuationen eine Rolle spielen. FM-Fluktuationen sind bei einem Ordnungsparameter mit s- bzw. d-Wellen-Symmetrie paarbrechend, weshalb von Rice und Sigrist in Analogie zu ³He p-Wellen-Supraleitung vorgeschlagen [8] wurde.

Erst vor kurzem wurde im verwandten Ca₂RuO₄ Antiferromagnetismus (AFM) beobachtet [47,48]. Dies zeigt, dass das magnetische Verhalten der Ruthenate deutlich komplizierter ist als zunächst angenommen. Wahrscheinlich stehen in Sr₂RuO₄ sogar FM- und AFM-Fluktuationen in Konkurrenz zueinander. Dies wird zumindest durch neuere LDA-Bandstrukturrechnungen nahegelegt und im Gegensatz zu den HTSL sind die LDA-Rechnungen bei den Ruthenaten in der Lage, die „richtigen“ magnetischen Eigenschaften vorauszusagen [49]. Rechnungen von Mazin und Singh ergeben für Sr₂RuO₄ eine Koexistenz von FM- und inkommensurablen AFM-Fluktuationen [6]. Damit kann d-Wellen-Supraleitung in Sr₂RuO₄ nicht mehr von vornherein ausgeschlossen werden.

¹ Ru besitzt in Sr₂RuO₄ eine *Low-Spin*-Konfiguration und zählt damit (im Gegensatz zu Cu in den HTSL) nicht zu den Jahn-Teller-Ionen.

Die im Hinblick auf Spinfluktuationen gemachten Experimente ergeben ein widersprüchliches Bild. Unabhängig voneinander wurden von Imai *et al.* [50] und Mukuda *et al.* [51] ¹⁷O-Kernspinresonanz-Studien (NMR) durchgeführt, die eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationsraten zeigen. Imai *et al.* kommen zu dem Schluss, dass FM-Fluktuationen dominieren, wohingegen Mukuda *et al.* diese ausschließen und AFM-Fluktuationen zwischen den Ebenen vorschlagen. Allerdings wurde bei beiden Untersuchungen noch nicht die Möglichkeit *inkommensurabler* Spinfluktuationen berücksichtigt. In inelastischer Neutronenstreuung (INS) beobachten Sidis *et al.* in Übereinstimmung mit den Rechnungen von Mazin und Singh solche inkommensurable AFM-Fluktuationen bei einem Wellenvektor von $\mathbf{q} = (\pm 0.6, \pm 0.6, 0) \pi/a$ [52].

4.3 Transporteigenschaften

Abbildung 18 zeigt die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands von Sr₂RuO₄ parallel und senkrecht zu den RuO₂-Ebenen. Der Widerstand ist ausgesprochen anisotrop: bei 290 K beträgt das Verhältnis $\rho_c/\rho_{ab} = 220$, bei 2 K sogar $\rho_c/\rho_{ab} = 850$. Unterhalb von etwa 25 K zeigt der Widerstand in der Ebene ein reines Fermi-Flüssigkeits-Verhalten. Dies bedeutet, dass ρ_{ab} durch Elektron-Elektron-Streuung dominiert wird. Für hohe Temperaturen tritt ein linearer Term hinzu und ρ_{ab} kann sehr gut durch $\rho_{ab} = \rho_0 + AT + BT^2$ beschrieben werden.

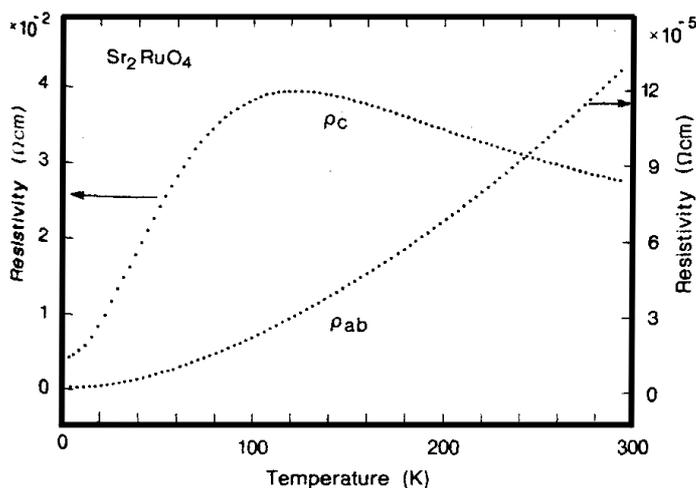


Abbildung 18

Spezifischer Widerstand von Sr₂RuO₄ parallel und senkrecht zu den RuO₂-Ebenen [3]. Zu beachten sind die unterschiedlichen Skalen für ρ_c und ρ_{ab} .

Während ρ_{ab} im gesamten Temperaturbereich metallisches Verhalten zeigt, besitzt ρ_c eine sehr ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit, die sich auch deutlich von jener der HTSL unterscheidet [77]. Für Temperaturen unterhalb von 25 K kann der Widerstand senkrecht zu den Ebenen ebenfalls sehr gut innerhalb des Fermi-Flüssigkeitmodells mit

$\rho = \rho_0 + AT^2$ beschrieben werden. Oberhalb von 130 K zeigt ρ_c jedoch thermisch aktiviertes Verhalten. Sr₂RuO₄ besitzt also bei etwa 130 K einen Übergang von einem 3D- zu einem 2D-Metall, welcher auch in der optischen Reflektivität beobachtet werden kann [53].

Das metallische Verhalten von ρ_c bei tiefen Temperaturen spricht für eine nicht zu vernachlässigende Dispersion eines Teils der Bänder entlang der c-Achse. Diese wird auch durch dHvA-Messungen bestätigt, in denen eine Aufspaltung der Resonanzen zu beobachten ist. Hieraus schätzen Mackenzie *et al.* bei tiefen Temperaturen eine mittlere freie Weglänge $l_c \gg c/2$ für zwei der drei Bänder ab, die E_F kreuzen [12].

Ein ungewöhnliches Verhalten finden Hussey *et al.* auch in der Temperaturabhängigkeit des Magnetowiderstandes $\Delta\rho_c/\rho_c$ [54]. Dieser nimmt mit steigender Temperatur ab und wechselt bei etwa 70 K das Vorzeichen. Das ungewöhnliche Verhalten von ρ_c und $\Delta\rho_c/\rho_c$ erklären Hussey *et al.* durch zwei unterschiedliche Kanäle, die zur c-Achsen-Leitfähigkeit beitragen: einen metallischen, der das Verhalten bei tiefen Temperaturen dominiert, und einen nichtmetallischen, der erst bei hohen Temperaturen zur Leitfähigkeit beisteuert. Unter Druck findet eine Verschiebung des Übergangs zu höheren Temperaturen und eine Ausdehnung des Bereichs statt, innerhalb dessen ρ_c ein T²-Verhalten zeigt [55]. Dies lässt sich durch einen stärkeren Überlapp der Ru- und O-Orbitale und der damit verbundenen Vergrößerung des „Hopping“-Integrals t_c erklären. In Messungen zum Magnetowiderstand in der Ebene beobachten Jin *et al.* ein lineares Verhalten des Magnetowiderstands $\Delta\rho_{ab}/\rho_{ab}$ unterhalb von etwa 70 K und spekulieren über ein sich öffnendes Spin-Pseudogap [56].

4.4 Elektronische Eigenschaften

Ausgangspunkt für die Beschreibung der elektronischen Eigenschaften von Sr₂RuO₄ ist ein einfaches ionisches Modell mit Ru⁴⁺-Ionen (Ru4d⁴-Konfiguration), Sr²⁺-Ionen (Sr4p⁶-Konfiguration) und O²⁻-Ionen (O2p⁶-Konfiguration). In diesem Bild erwartet man nahe E_F von Ruthenium bzw. Sauerstoff abgeleitete Zustände. Unter dem Kristallfeld des Sauerstoffoktaeders spaltet das ursprünglich entartete Ru4d-Niveau auf in ein abgesenktes t_{2g}-Triplet (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) mit Orbitalen, die zwischen die Sauerstoffatome gerichtet sind, und ein energetisch höherliegendes e_g-Dublett ($d_{x^2-y^2}, d_{3z^2-r^2}$) mit Orbitalen, die auf die Sauerstoffatome gerichtet sind. Eine tetragonale Verzerrung des RuO₆-Oktaeders führt zu einer weiteren Reduzierung der Symmetrie mit einer Vergrößerung der RuO-Bindungslänge zum Apexsauerstoff und einer Verkürzung der Bindungslängen in der Ebene. Dadurch werden die (d_{xy}, d_{xz})-Orbitale relativ zum d_{yz} und das $d_{3z^2-r^2}$ -Orbital relativ zum $d_{x^2-y^2}$ -Orbital abgesenkt. Eine analoge Betrachtung für die Sauerstoff-Ionen ergibt eine entsprechenden Aufspaltung der ursprünglich entarteten O2p-Orbitale. Diese fällt jedoch um etwa einen Faktor 3 schwächer aus als die der Ru4d-Zustände. Das Termschema in diesem vereinfachten ionischen Bild ist in Abbildung 19 dargestellt. Durch sukzessives Auffüllen der Ru4d-Orbitale erhält man nahe E_F von Ru4d $\epsilon_{(xy,xz,yz)}$ abgeleitete, aus Symmetriegründen mit den O2p π -Zuständen

hybridisierte Bänder, die mit insgesamt vier Elektronen besetzt sind. Die Ru4d_γ-Zustände sind unbesetzt. Damit unterscheidet sich der Charakter der Zustände nahe E_F in Sr₂RuO₄ grundsätzlich von dem in den HTSL: bei diesen liegt die Fermienergie wegen der d⁹-Konfiguration von Cu im Bereich der 3d_{x²-y²}-Zustände, die mit dem Ebenensauerstoff σ-gebunden sind.

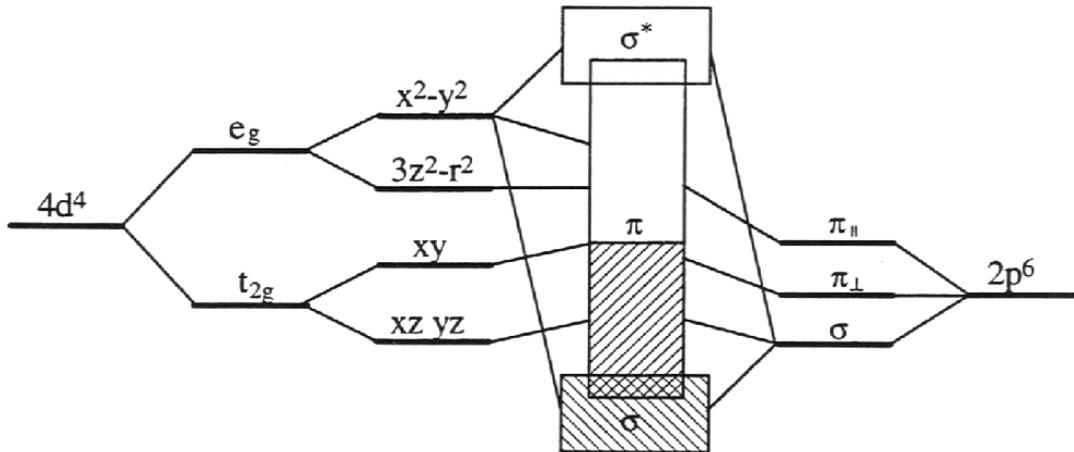


Abbildung 19

Schematische Darstellung der Bandstruktur von Sr₂RuO₄. Die Kristallfeldaufspaltung führt zu einer Aufhebung der Entartung der Ru4d und O2p Zustände, die tetragonale Verzerrung zur Aufspaltung der t_{2g}- und e_g-Niveaus von Ru

4.5 Bandstrukturrechnungen

Aufgrund der gegenüber den Ionenradien verkürzten Bindungslänge in der Ebene und der großen Ausdehnung der Ru4d-Zustände erwartet man für Sr₂RuO₄ eine erhebliche Hybridisierung zwischen Ruthenium und Ebenensauerstoff. Um deren Einfluss quantitativ zu erfassen und detailliertere Aussagen über die elektronischen Eigenschaften von Sr₂RuO₄ machen zu können, sind Bandstrukturrechnungen notwendig. Abbildung 20 zeigt die von Singh [57] mit Hilfe von LDA-Rechnungen erhaltene Bandstruktur entlang einiger Richtungen hoher Symmetrie. Durch die 4d⁴-Konfiguration von Ru liegt E_F bei Sr₂RuO₄ im Bereich der t_{2g}-Orbitale. Dies führt dazu, dass drei Bänder (α, β und γ) die Fermienergie kreuzen. Die berechnete Zustandsdichte an E_F ist mit 4,13 Zuständen/eV im Vergleich zu den HTSL sehr hoch

Während α und β mit etwa 1,5 eV eine ähnliche Bandbreite besitzen, ist die von γ mit 3,5 eV mehr als doppelt so groß. Da die RuO-Hybridisierung und damit die Bandbreite für das d_{xy}-abgeleitete Band am größten sein sollte, wird dem γ-Band allgemein Ru4d_{xy}-Charakter zugeordnet [76].

Abschätzungen aus resonanter Photoemission ergeben eine Coulomb-Wechselwirkung von $U \approx 1,5$ eV - dies entspricht in etwa der Bandbreite von α und β [58]. In Sr₂RuO₄ muss also mit einer Modifikation der Bänder aufgrund von Korrelationen gerechnet werden, und diese sollten sich wegen der geringeren Bandbreite vor allem in den Bändern α und β bemerkbar machen sollte.

Anhand der Bandstruktur lassen sich Aussagen über den Charakter der Bänder machen. Während β und γ entlang der Hochsymmetrierichtungen ein ähnliches Verhalten zeigen, weicht das von α entlang ΓZ deutlich ab. Daraus resultieren für diese Bänder sehr unterschiedliche Fermioberflächen: β und γ besitzen elektronenartige Fermioberflächen um Γ (Z), α eine lochartige Fermioberfläche um X (Y) (vgl. Abbildung 24 A). Weitere Zuordnungen sind durch den Vergleich der DOS mit der Bandstruktur möglich (Abbildung 21). Etwa 1 eV unterhalb von E_F besitzt die Zustandsdichte ein ausgeprägtes Maximum, das von einem flachen Bereich des α -Bandes entlang ΓZ herrührt. Die ähnliche Form der projizierten Zustandsdichten von Ru und O(2) in diesem Bereich zeigt, dass sich das α -Band von Ru4d_{xz,yz}- und O(2)2p_{x,y}-Zuständen ableitet. Das verbleibende β -Band hat entsprechend Ru4d_{xz,yz}-O(1)2p_z-Charakter.

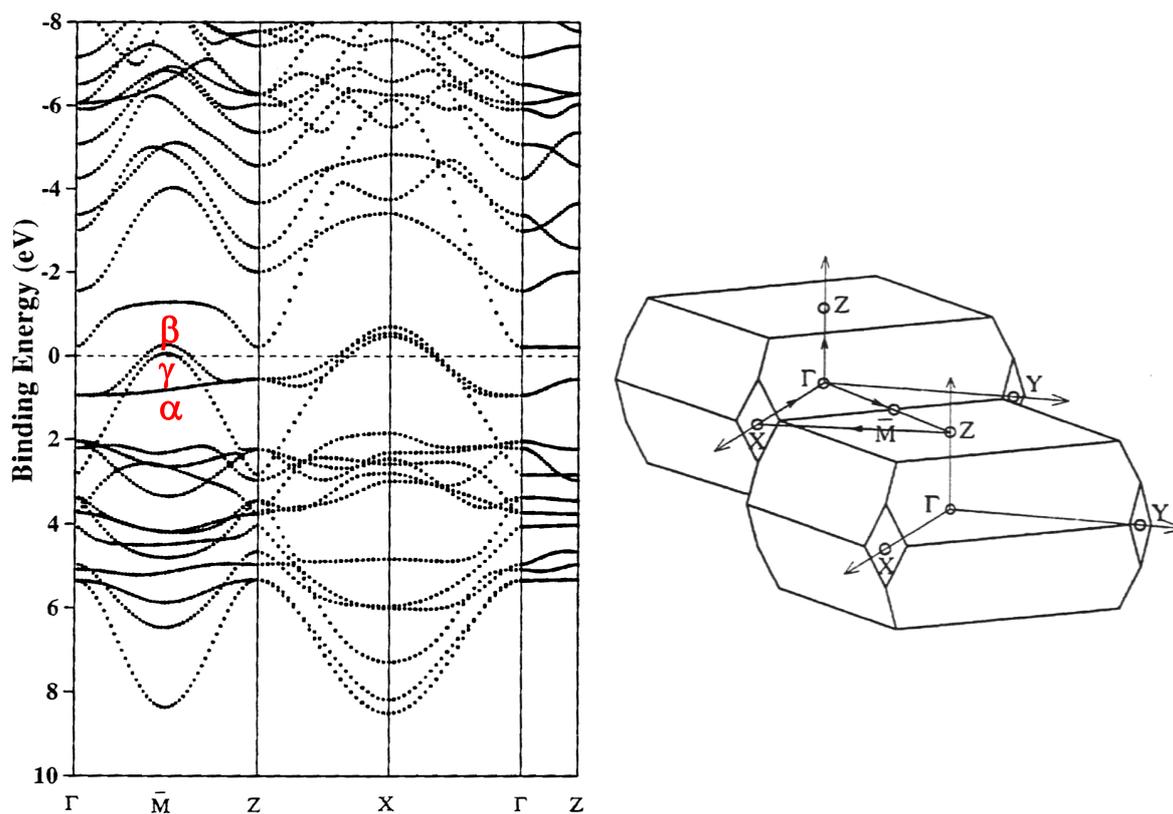


Abbildung 20

Links: die Bandstruktur von Sr₂RuO₄ nach Singh [57]. Rechts sind die Hochsymmetrierichtungen in der 3-dimensionalen Brillouinzone dargestellt (nach [59]).

Die beiden scharfen Strukturen in der Zustandsdichte direkt oberhalb von E_F ordnen Singh und Mazin van Hove-Singularitäten (vHS) des γ -Bandes bei 60 meV und des β -Bandes bei 250 meV zu [59,75]. Die hohe Zustandsdichte bei 1,2 eV rührt von dem unbesetzte $Ru_{3z^2-r^2}$ -O2p-Band.

Die LDA-Rechnungen bestätigen den zweidimensionalen Charakter von Sr₂RuO₄ nahe der Fermienergie. In Abbildung 24 A ist dies an der ähnlichen Form der berechneten Fermioberflächen um Γ und Z zu erkennen.

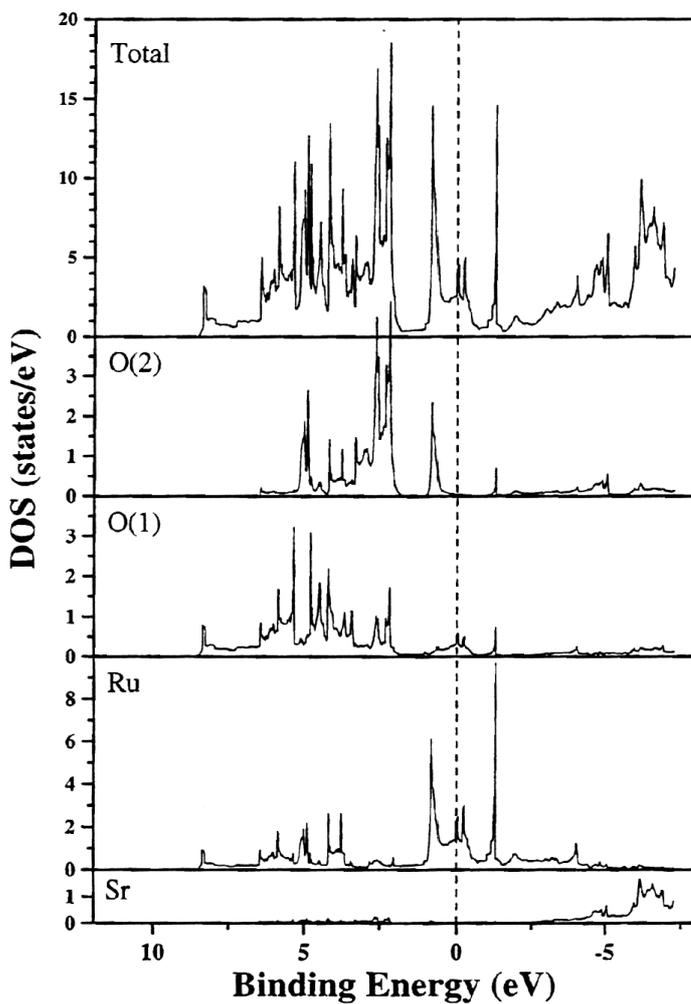


Abbildung 21

Berechnete Zustandsdichten von Sr₂RuO₄ nach [57]. Die Gesamtzustandsdichte ist auf die Einheitszelle bezogen, die projiziert auf die einzelnen Atome. Die gestrichelte Linie kennzeichnet die Fermienergie. Die starke Hybridisierung von Ru- und O(1)-Zuständen spiegelt sich in einer ähnlichen Form der projizierten DOS. Die tetragonale Verzerrung führt zu einer größeren Bandbreite der O(1)2p-Zustände im Vergleich zu den O(2)2p-Zuständen. Knapp oberhalb von E_F sind die beiden van Hove-Singularitäten des γ - und β -Bandes zu erkennen.

4.6 Experimente zur Bestimmung der elektronischen Struktur von Sr₂RuO₄

In den letzten Jahren wurde eine Reihe von Experimenten zur Bestimmung der elektronischen Struktur von Sr₂RuO₄ nahe E_F durchgeführt, die zum Teil widersprüchliche Ergebnisse liefern. Im Folgenden werden einige Ergebnisse kurz vorgestellt :

NEXAFS

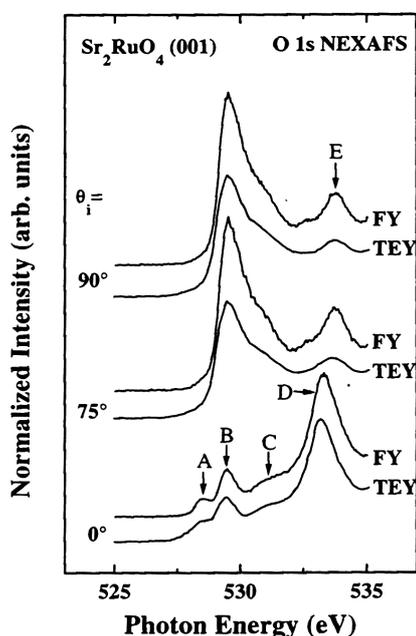


Abbildung 22

NEXAFS-Spektren von Sr₂RuO₄ im Total Electron Yield (TEY) und Fluorescence Yield (FY) nach [60]. Die Energieauflösung für die Spektren beträgt 400 bzw. 200 meV. Die Spektren für 90° wurden aus denen für 75° und 0° berechnet. Aus den Spektren ergibt sich kein Hinweis auf ein oberes Hubbard-Band.

Von Schmidt *et al.* [60] wurde mit Hilfe von Nahkanten-Röntgenabsorption (NEXAFS) an der O1s-Kante die unbesetzte Zustandsdichte nahe E_F untersucht. Durch die Ru-O-Hybridisierung sind aus den Sauerstoffspektren Aussagen über die energetische Lage der Ru-abgeleiteten Bänder möglich. Abbildung 22 zeigt Spektren für verschiedene Einfallswinkel der Röntgenstrahlung zur Oberfläche. Mit dem Einfallswinkel ändert sich die Polarisationssebene der Strahlung relativ zu den Orbitalen, so dass in den Spektren je nach Winkel unterschiedliche Beiträge beobachtet werden. Mit Hilfe der von Mattheiss [61] für RuO₂ berechneten Aufspaltung von 4 eV zwischen den Ru-Orbitalen mit t_{2g}- und e_g-Symmetrie werden von Schmidt *et al.* die Strukturen C - E Orbitalen mit e_g-Symmetrie, A und B Orbitalen mit t_{2g}-Symmetrie zugewiesen.

Der Ebenenanteil (0°) von B entspricht den mit Ru4d_{xy}- hybridisierten O(1)2p_{x,y}-Orbitalen (also dem γ-Band), der Anteil senkrecht zur Ebene den mit Rud_{xz,yz}- hybridisierten O(1)2p_z-Orbitalen (also dem β-Band). Diese Interpretation wird durch die größere Intensität von B in den 90°-Spektren unterstützt.

Bandstrukturrechnungen sagen eine Verschiebung des O(1)s-Orbitals relativ zum O(2)s-Orbitals um 1,45 eV zu höheren Energien voraus [57]. Entsprechend ordnen Schmidt *et al.* die Struktur A den mit Ru_{d_{xz,yz}} hybridisierten O(2)2p_{x,y}-Zuständen des Apex-Sauerstoffs (also dem α -Band) zu. Die geringe Zustandsdichte des α -Bandes oberhalb von E_F sowie schwächere Hybridisierung aufgrund der größeren Bindungslänge erklärt die vergleichsweise geringe Intensität.

Im Gegensatz zu den HTSL ist in NEXAFS ein oberes Hubbard-Band für SrRuO₄ nicht ersichtlich. Damit gibt es aus den NEXAFS-Messungen keinen Hinweis auf Korrelationseffekte in Sr₂RuO₄.

Photoemissionsspektroskopie

Mit winkelintegrierter Photoemissionsspektroskopie (UPS) wurde von Schmidt *et al.* [60] die Struktur des Valenzbandes von Sr₂RuO₄ untersucht. Abbildung 25 zeigt die Spektren bei einer Photonenenergie von 60 bzw. 110 eV.

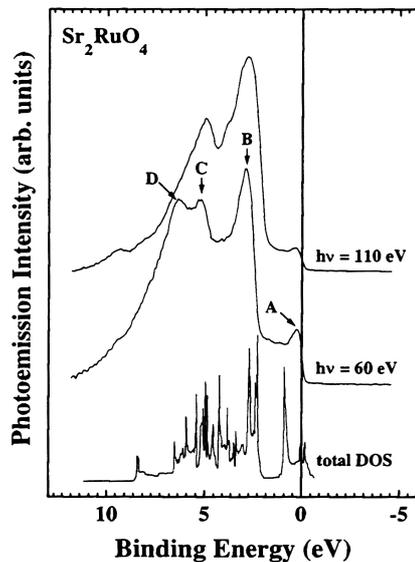


Abbildung 23

UPS-Spektren von Sr₂RuO₄ bei Photonenenergien von 60 bzw. 110 eV [60]. Die Energieauflösung beträgt etwa 200 meV. Die Struktur A ordnen Schmidt *et al.* dem Valenzband zu, B den nichtbindenden O2p π und C und D den hybridisierten bindenden Ru4d ϵ -O2p π -Orbitalen. Die unterschiedliche Form der Spektren bei verschiedenen Photonenenergien führen Schmidt *et al.* auf eine Struktur der Endzustände bzw. eine Energieabhängigkeit des Wirkungsquerschnitts von Ru zurück. Die unterste Kurve zeigt zum Vergleich die von Singh berechnete DOS [57].

Die Struktur A wird von Schmidt *et al.* den von Ru4d ϵ -O2p π -Zuständen abgeleiteten Bändern zugeordnet. Ein Vergleich der Intensität von A an E_F mit der Gesamtfläche des Valenzbandes ergibt eine Zustandsdichte von 1,4 Zustände/eV bei E_F . Dies ist deutlich weniger als die LDA-Rechnung vorhersagt, allerdings immer noch viermal mehr als die entsprechende Zustandsdichte von YBa₂Cu₃O_{7- δ} . Die Autoren schätzen den Anteil von Ru an der Zustandsdichte nahe E_F in Übereinstimmung mit den Bandstrukturrechnungen auf etwa 80%, den von O auf 20%. Das Verhältnis ist damit genau umgekehrt zu dem der Kuprate. Dort wird der Anteil von Sauerstoff auf 80% geschätzt..

Unabhängig voneinander wurden von Lu *et al.* [15] und Yokoya *et al.* [16], später dann auch von Puchkov *et al.* [17] ARUPS-Messungen an Sr₂RuO₄ durchgeführt. In allen Messungen wird eine Renormierung des α -Bandes entlang ΓZ beobachtet, die als Hinweis auf starke Korrelationen interpretiert wird.

Die aus den ARUPS-Daten rekonstruierte Fermioberfläche bei einer Photonenenergie von 16,85 ist in Abbildung 24 gezeigt¹. Im Gegensatz zu den Bandstrukturechnungen werden in ARUPS zwei lochartige Zylinder α und γ um X und ein elektronenartiger Zylinder β um Γ beobachtet. Der Unterschied resultiert aus einer unterschiedlichen energetischen Lage der vHS des γ -Bandes in Experiment und Rechnung. In den ARUPS-Messungen befindet sich die vHS des γ -Bandes bei \bar{M} unterhalb von E_F und kann damit auch direkt beobachtet werden (s. Abbildung 25). Bemerkenswert ist, dass trotz der unterschiedlichen Topologie der Fermioberflächen in Theorie und ARUPS-Messungen die Gesamtelektronenzahl von beiden richtig angegeben wird.

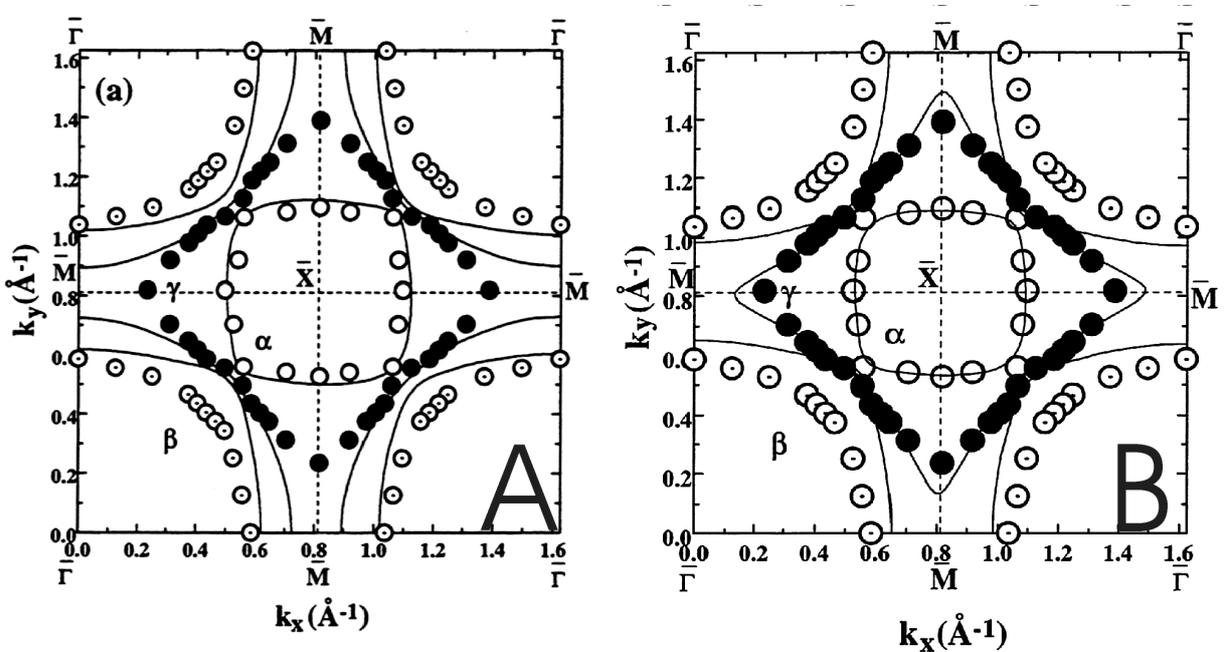


Abbildung 24

Fermioberfläche von Sr₂RuO₄ nach [62]². Die Punkte markieren die gemessenen Schnittpunkte der einzelnen Bänder mit E_F . Links: Die durchgezogenen Linien zeigen die Ergebnisse der LDA-Rechnungen nach [57]. Rechts: Wird die Fermienergie in den Rechnungen um 77 meV zu höherer Energie verschoben, so ergibt sich eine qualitative Übereinstimmung von Theorie und Experiment.

¹ Messungen bei 21,22 eV ergeben die gleiche Fermioberflächen [16].

² Die mit ARUPS gemessene Fermioberfläche entspricht einer *Projektion* auf die ΓX -Ebene. Im Gegensatz dazu sind die berechneten Fermioberflächen *Schnitte* durch die Brillouinzone. Für die berechneten Fermioberflächen entspricht die linke obere und die rechte untere Ecke dadurch (entgegen der Beschriftung) Z und nicht Γ . Die Ungleichheit von Z und Γ in der dreidimensionalen Brillouinzone ist an der leichten Asymmetrie der jeweiligen Quadranten zu erkennen.

Wird die Fermienergie in den LDA-Rechnungen um 77 meV (einer Dotierung mit 0,2 Elektronen entsprechend) angehoben, so dass die berechnete vHS mit der gemessenen zur Deckung kommt, so erhält man eine qualitative Übereinstimmung der Fermioberflächen in Rechnung und Experiment (Abbildung 24 B).

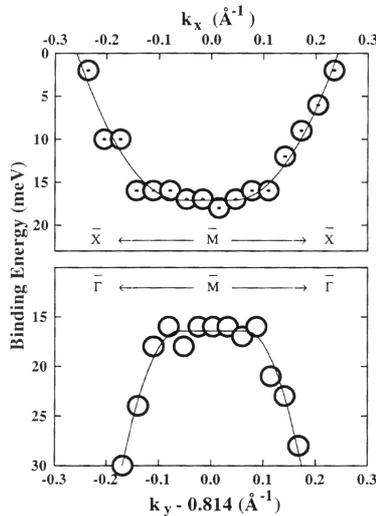


Abbildung 25

Bandstruktur entlang $\overline{X}\overline{M}\overline{X}$ und $\overline{\Gamma}\overline{M}\overline{\Gamma}$ nach [62]. Deutlich ist bei einer Bindungsenergie von etwa 17 meV die ausgedehnte van Hove-Singularität mit einem Maximum entlang $\overline{\Gamma Z}$ und einem Minimum entlang \overline{XY} zu erkennen.

In neueren Messungen beobachten Puchkov *et al.* eine Abhängigkeit der ARUPS-Spektren um \overline{M} von der Photonenenergie [17]. Für eine Photonenenergie von 26,4 eV verschwindet die vHS um \overline{M} und das γ -Band kreuzt E_F . Die Fermioberflächen stimmen dann *ohne* eine Verschiebung von E_F mit den LDA-Rechnungen überein. Die Veränderung der ARUPS-Spektren mit der Photonenenergie führen Puchkov *et al.* auf einen Oberflächenzustand zurück.

Auf diese ARUPS-Messungen wird in Kapitel 6 im Kontext der STS-Messungen an BSCCO 2212 noch einmal ausführlicher eingegangen.

Messungen von Quanten-Oszillationen auf Sr₂RuO₄

Für Messungen von Quanten-Oszillationen bietet sich Sr₂RuO₄ geradezu an: Zum einen ist es im Gegensatz zu den HTSL im undotierten Zustand metallisch. Dadurch lassen sich Kristalle ausgezeichneter Qualität mit entsprechend großen freien Weglängen herstellen. Zum anderen ist H_{c2} niedrig. Damit kann die Supraleitung bei den für die Messungen notwendigen tiefen Temperaturen schon mit moderaten Feldern unterdrückt werden. Von Mackenzie *et al.* [63] und Yoshida *et al.* [64] wurden Messungen zum dHvA-Effekt durchgeführt. In diesen werden drei fundamentale Frequenzen α , β und γ beobachtet. In quantitativer Übereinstimmung mit den LDA-Rechnungen ordnen Mackenzie *et al.* α lochartigen, β und γ elektronenartigen Charakter zu. Die effektiven Massen sind im Vergleich zu den Bandstrukturrechnungen deutlich erhöht. Aus der

Aufspaltung der Frequenzen für α , β und γ schätzen Mackenzie *et al.* die mittlere freie Weglänge entlang der c -Achse für die jeweiligen Bänder auf 3 Å, 36 Å und ≤ 30 Å.

Von Bergemann *et al.* wurden winkelabhängige dHvA-Messungen zur Bestimmung der dreidimensionalen Fermioberfläche durchgeführt [65]. Diese bestätigen die geringe Dispersion der Bänder entlang der c -Achse. Am schwächsten ist diese für das γ -Band, das β -Band besitzt die stärkste Dispersion parallel zur c -Achse. Der Beitrag der einzelnen Bänder zur c -Achsen-Leitfähigkeit wird für α , β und γ auf 8%, 86% und 6% abgeschätzt.

Bevor die eigenen Messungen zu Sr₂RuO₄ vorgestellt werden, soll hier noch einmal eine Zusammenfassung der wichtigsten elektronischen Eigenschaften gegeben werden:

- Die Zustandsdichte nahe E_F leitet sich in Sr₂RuO₄ von drei nicht entarteten Ru4d_(xy, xz, yz)-O2p π -Bändern ab - im Gegensatz zu den HTSL, wo Cu4d_(x²-y²)-O2p σ -Bänder die Zustandsdichte an E_F dominieren.
- In Sr₂RuO₄ wird eine signifikante Hybridisierung von Ru und O beobachtet.
- Die Zustandsdichte nahe E_F ist deutlich höher als in den HTSL und besitzt im wesentlichen Ru-Charakter.
- dHvA-Messungen zeigen in Bezug auf die Fermioberflächen gute Übereinstimmung mit den Bandstrukturrechnungen, m^* ist jedoch gegenüber den Rechnungen um einen Faktor 3 - 5 erhöht.
- In Photoemission wird eine Renormierung der Bänder unterhalb von E_F beobachtet, die als Hinweis auf Korrelationen interpretiert wurde.
- In NEXAFS ist für Sr₂RuO₄ ein oberes Hubbard-Band nicht ersichtlich. Dies deutet darauf hin, dass in Sr₂RuO₄ Korrelationen eine geringere Rolle spielen als in den HTSL. Hierfür spricht auch das Fermi-Flüssigkeits-Verhalten bei tiefer Temperatur.

5 STM und STS auf Sr_2RuO_4

Alle hier gezeigten STM- und STS-Messungen wurden an einem Sr_2RuO_4 -Einkristall durchgeführt, der von S. Nakatsuji, H. Fukazawa und Y. Maeno (Kyoto University) in einem modifizierten Zonen-Schmelzverfahren hergestellt wurde. Ein relativ hohes T_c von 1,25 K spricht für eine sehr gute Probenqualität. Für die Messungen wurde der Kristall in mehrere Teile mit einer typischen Dimension von $3 \times 3 \times 1$ mm zerlegt. Ein Kristall dieser Dicke lässt sich etwa zehnmal spalten. Die Kristalle werden mit der c-Achse senkrecht zur Rasterebene mit etwas Silber-Epoxidharzkleber (Epo-Tec H 20 E) auf die Probenhalter geklebt. Ebenfalls mit Silber-Epoxidharzkleber wird zum Spalten der Probe ein Edelstahlstift (Länge ca. 7 mm, Durchmesser: 1,5 mm) auf der Probenoberseite befestigt. Die Verbindungen werden vor dem Einschleusen etwa 6 Stunden bei 80°C gehärtet. Das Spalten der Proben erfolgte in der STM-Kammer durch Abbrechen des Edelstahlstifts. Durch das Spalten und den anschließenden Transfer in das STM steigt der Druck in der Kammer kurzzeitig auf etwa 2×10^{-10} mbar, fällt dann aber innerhalb weniger Minuten wieder ab auf den ursprünglichen Wert von $p < 6 \times 10^{-11}$ mbar.

Die im Folgenden gezeigten Messungen wurden bei einer Temperatur von $80 \text{ K} < T < 90 \text{ K}$ aufgenommen.

5.1 Messungen zur Struktur der Oberfläche

Sr_2RuO_4 besitzt die gleiche Kristallstruktur wie $(\text{LaBa})_2\text{CuO}_4$. Im Gegensatz zu diesem lässt es sich jedoch sehr leicht spalten und eignet sich daher hervorragend für STM-Untersuchungen. In der Literatur wurde die leichte Spaltbarkeit zeitweise auf defektreiche Ebenen zurückgeführt [66] und tatsächlich werden in STM-Bildern auch auf frisch gespaltenen Kristallen regelmäßig Defekte beobachtet. Die Defektkonzentration schwankt von Spaltfläche zu Spaltfläche sehr stark (vgl. Kapitel 5.3). Die mittlere Defektdichte in den STM-Aufnahmen ist aber sehr niedrig und liegt bei der von Mackenzie et al. mit EDX bestimmten Verunreinigungskonzentration vergleichbarer Kristalle [11]. Die gute Qualität der Oberflächen wird auch durch LEED-Aufnahmen bestätigt, auf denen ein sehr scharfes Beugungsmuster zu erkennen ist (vgl. Abbildung 26). Bei der leichten Spaltbarkeit handelt es sich also, ähnlich wie bei dem ebenfalls untersuchten BSCCO 2212, um eine intrinsische Eigenschaft von Sr_2RuO_4 .

Aufgrund der leichten Spaltbarkeit und des zweidimensionalen Charakters erwartet man, dass die Eigenschaften der Sr_2RuO_4 (001)-Oberfläche in erster Näherung die Volumeneigenschaften widerspiegeln. Sr_2RuO_4 sollte sich in dieser Hinsicht von vielen dreidimensionalen Substanzen (wie z.B. Si) unterscheiden, bei denen beim Spalten ungesättigte Bindungen (*dangling bonds*) entstehen. Diese ragen aus der Spaltebene heraus und führen in STM-Bildern aufgrund ihrer Ausrichtung zu einem starken Kontrast und

damit zu einer hohen Auflösung. Die Eigenschaften dieser Oberflächen weichen allerdings stark von den Volumeneigenschaften ab. *Dangling bonds* begünstigen zudem Oberflächenrekonstruktionen. Bekannte Beispiele hierfür sind die Si (111)- 2×1 - und die Si (111)- 7×7 -Rekonstruktion sowie die Oberflächenrekonstruktion von GaAs (110).

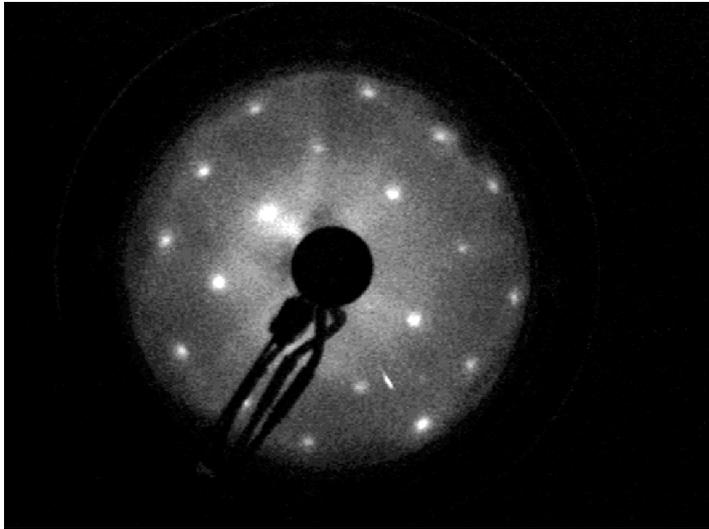


Abbildung 26

LEED-Aufnahme zur Bestimmung der Orientierung der Achsen einer Sr_2RuO_4 -Probe. Die Aufnahme erfolgte bei einer Elektronenenergie von 186,6 eV.

Zur Bestimmung der Orientierung der Kristallachsen wurden an einem Kristall LEED-Messungen mit verschiedenen Elektronenenergien durchgeführt. Abbildung 26 zeigt eine solche Aufnahme bei einer Elektronenenergie von 186,6 eV. Deutlich ist das quadratische Gitter zu erkennen, welches man aufgrund der tetragonalen Symmetrie für die Sr_2RuO_4 (001)-Oberfläche erwartet. Aus dieser LEED-Aufnahme ergibt sich kein Anhaltspunkt für eine Oberflächenrekonstruktion. Am gleichen Kristall wurden STM-Messungen durchgeführt. Beim Einbau in das STM wurde die Probe so justiert, dass die Orientierung auf $\pm 5^\circ$ mit der Ausrichtung in der LEED-Apparatur übereinstimmt und somit ein direkter Vergleich mit den LEED-Aufnahmen möglich ist.

Abbildung 27 links zeigt die Topographie der (001)-Oberfläche, aufgenommen mit einer Biasspannung von -200 mV und einem Tunnelstrom von 400 pA. In der STM-Aufnahme entsprechen helle Bereiche Erhebungen, dunkle Bereiche Vertiefungen. In dem Bild ist deutlich eine quadratische Anordnung von Erhebungen zu erkennen. Ein Vergleich mit der LEED-Aufnahme bestätigt, dass die Erhebungen parallel zu den Gitterachsen angeordnet sind. Der Abstand stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit mit der Gitterkonstante überein. Da mit dem STM nur die Zustandsdichte in einem kleinen Energiefenster um E_F abgebildet wird, ist eine Zuordnung der Erhebungen zu *Atomen* aber keinesfalls selbstverständlich. Besitzen die Bänder nahe E_F bindenden Charakter, so liegen die Maxima der Zustandsdichte und damit auch die in den Bildern beobachteten Erhebungen *zwischen* den Atomen. Schon das einfache ionische Bild und auch die LDA-Rechnungen ergeben jedoch eindeutig einen antibindenden Charakter der RuO-Hybridbindung von Sr_2RuO_4 nahe E_F mit einer Lokalisierung der Elektronen auf den Atomen, während die Zustandsdichte zwischen den Atomen gering ist [14]. Folglich sollte die Position der Erhebungen in den STM-Bildern mit der Lage von Atomen übereinstimmen.

Es wird allgemein angenommen, dass Sr_2RuO_4 zwischen den SrO-Ebenen spaltet. Dadurch liegen O(2) und Sr direkt in der Spaltfläche, während sich die RuO_2 -Ebene etwa 3 Å unter der Oberfläche befindet. Zur Orientierung ist in Abbildung 27 rechts eine schematische Sicht auf die Kristalloberfläche gezeigt.

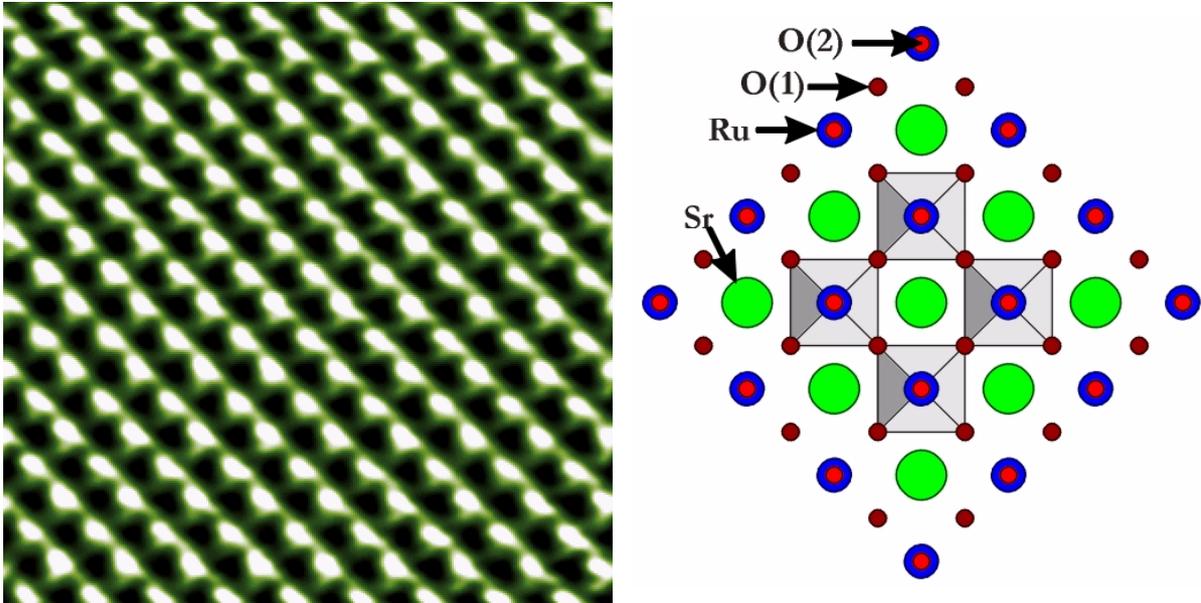


Abbildung 27

Links: STM-Aufnahme einer Sr_2RuO_4 (001)-Oberfläche bei $U = -200 \text{ mV}$ und $I = 400 \text{ pA}$. Die Kantenlänge des Bildausschnittes beträgt $50 \times 50 \text{ \AA}^2$. Rechts: Schematische Sicht auf die Kristalloberfläche. Sr- und O(2)-Ionen liegen direkt an der Oberfläche, während sich die RuO_2 -Ebene etwa 3 Å unterhalb Oberfläche befindet. In der Bildmitte sind die RuO_6 -Oktaeder angedeutet.

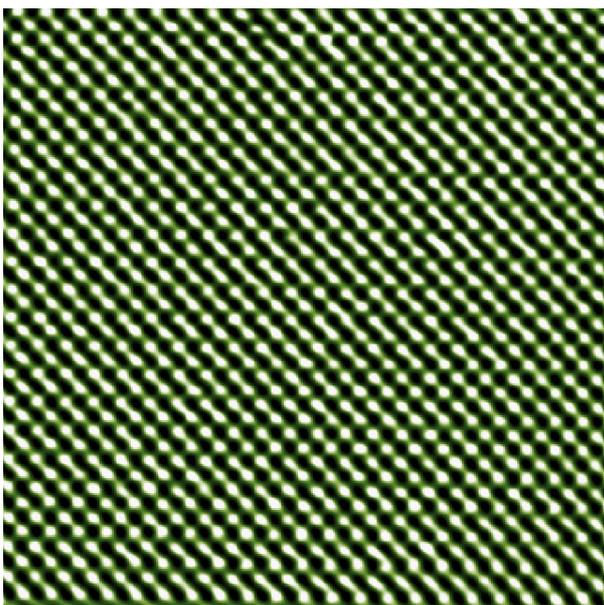


Abbildung 28

STM-Bild bei einem Bias von $+200 \text{ mV}$ und einem Tunnelstrom von 500 pA . Die Kantenlänge des Bildausschnittes beträgt $120 \times 120 \text{ \AA}^2$.

Aufgrund der Anordnung der Atome in Abbildung 27 kann von vorneherein ausgeschlossen werden, dass es sich bei den Erhebungen um Ebenensauerstoff handelt, da dieser ein um 45° gedrehtes, mit einem Faktor $1/\sqrt{2}$ skaliertes Gitter bildet. Ferner erscheint die Beobachtung von Sr sehr unwahrscheinlich, da dessen Beitrag zur Zustandsdichte nahe der Fermienergie verschwindend klein ist. Eine Klärung der Frage, ob es sich bei den Erhebungen nun um O(2)- oder Ru-Atome handelt, ist nur durch einen Vergleich mit den Ergebnissen der Bandstrukturechnungen, oder genauer: mit der berechneten DOS, möglich (vgl. Kapitel 4.5). Diese zeigt unterhalb von E_F einen dominierenden Beitrag des α -Band mit einem ausgeprägten Maximum bei -1 eV. Die Zustände des α -Bandes leiten sich von $\text{Ru}4d_{xz,yz}$ -O(2) $2p_{x,y}$ -Orbitalen ab. Zwar liegen die Anteile an der Zustandsdichte in diesem Bereich für Ru bei etwa 60% und für O(2) bei 40%, die Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms führt aber zu einer starken Gewichtung von Zuständen nahe der Oberfläche und dadurch zu einem dominierenden Beitrag von O(2) zum Tunnelstrom. Damit lassen sich die Erhebungen bei negativem Bias eindeutig dem Apexsauerstoff zuordnen.

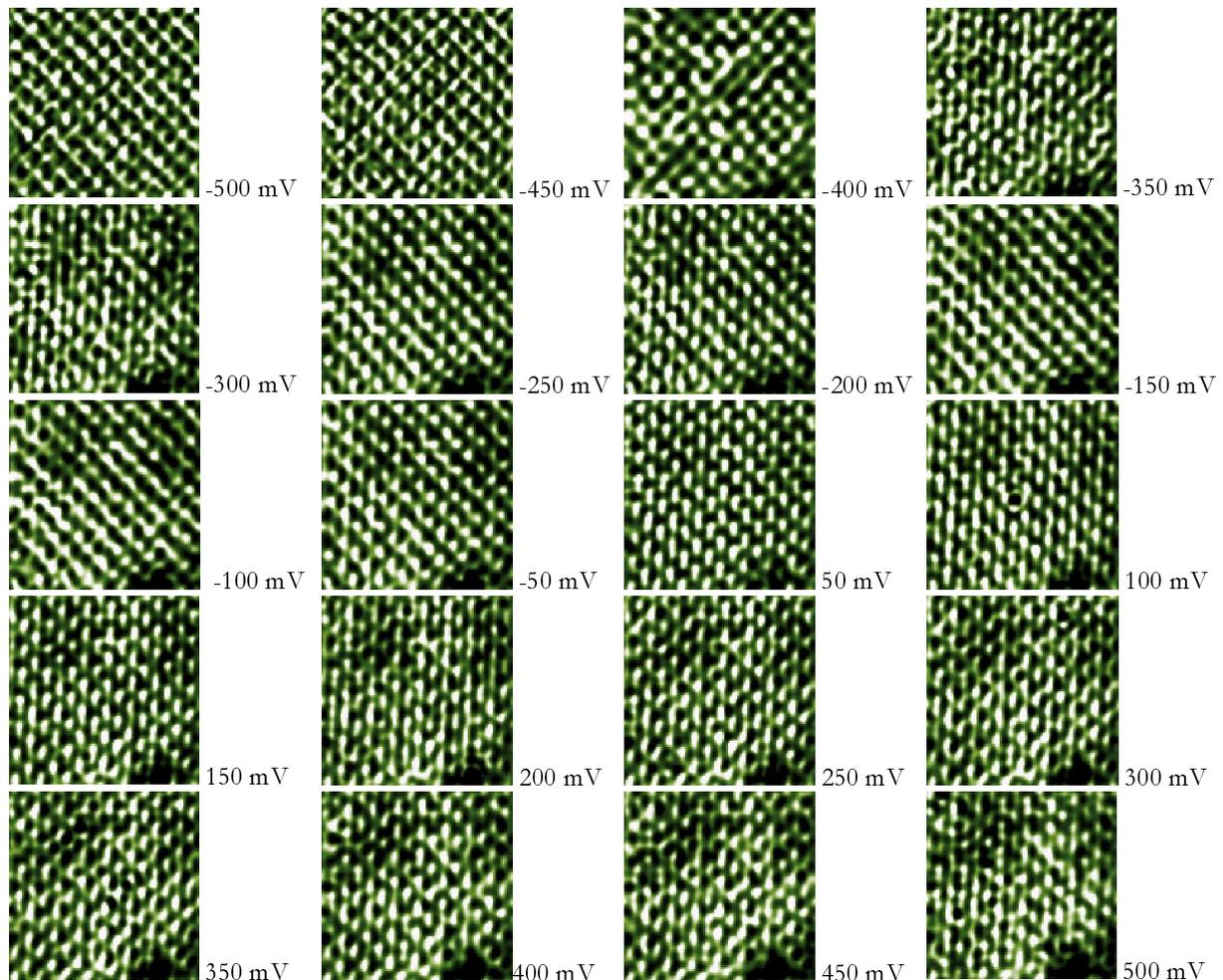


Abbildung 29

CITS-Bilder im Spannungsbereich zwischen $-0,5$ U $< +0,5$ V. Zur Beseitigung von hochfrequentem Rauschen wurden die Bilder mit einem Tiefpass gefiltert. Die Größe des Bildausschnitts ist ca. $46 \times 46 \text{ \AA}^2$.

Die STM-Bilder von Sr_2RuO_4 zeigen in der Regel nur eine geringe Abhängigkeit von der Biasspannung. In Abbildung 28 ist eine typische Aufnahme eines anderen Bereichs auf der Probe bei positiver Polarität zu sehen. Ein Vergleich mit Abbildung 27 lässt keine offensichtliche Unterschiede erkennen. In simultanen Messungen an Defekten bei positiver und negativer Polarität sowie in ortsaufgelöste Tunnelspektroskopie bestätigt sich, dass die Position der Erhebungen unabhängig vom Vorzeichen der Biasspannung die gleiche ist. Dies sieht man auch an den CITS-Ergebnissen in einem Spannungsbereich $0,5 \text{ V} < U < +0,5 \text{ V}$, die in Abbildung 29 gezeigt sind. Um lange Messzeiten und die damit verbundenen thermischen Driften zu vermeiden, wurden die Bilder mit einer sehr kurzen Integrationszeit pro Pixel aufgenommen. Dadurch sind die Aufnahmen stark verrauscht. Trotzdem ist zu erkennen, dass sich die Position der Erhebungen mit der Spannung nicht verändert.

Die unbesetzte Zustandsdichte nahe E_F leitet sich von anderen Zuständen ab als die besetzte DOS: die Zustandsdichte am Apexsauerstoff ist hier bis etwa +1 eV verschwindend klein (vgl. Abbildung 21). In diesem Spannungsbereich zeigen die projizierten Zustandsdichten für Ru und O(1) eine ähnliche Form, wobei der Hauptbeitrag zur DOS wieder von Ru stammt. Anhand der berechneten DOS liegt es daher nahe, die Erhebungen bei positivem Bias den Ru-Atomen zuzuordnen, die sich direkt unterhalb des Apexsauerstoffs befinden. Es besteht aber auch die Möglichkeit, dass bei positivem Bias eine Überlagerung von Ru- mit O(2)-Zuständen beobachtet wird. Letztere befinden sich näher an der Oberfläche und können damit trotz geringer Zustandsdichte einen merklichen Beitrag zum Tunnelstrom liefern. Allerdings kann ausgeschlossen werden, dass es sich bei den beobachteten Erhebungen ausschließlich um O(2)-Atome handelt. Dies wird zum einen aus den in Kapitel 5.5 ausführlich beschriebenen Tunnelspektren ersichtlich. In diesen ist oberhalb der Fermienergie eine Struktur zu erkennen, die eindeutig Zuständen in der RuO_2 -Ebene zugeordnet werden kann. Zum anderen wird nahe E_F eine signifikante Änderung der Korrugationsamplitude festgestellt. In Abbildung 30 ist diese in Höhenprofilen entlang der [110]-Richtung deutlich zu erkennen. Die roten Kurven wurden bei positiver, die schwarzen bei negativer Polarität aufgenommen. Die Amplitude der Modulation liegt für Messungen mit PtIr-Spitzen in der Regel zwischen 5 - 30 pm. Wie in Kapitel 2 erwähnt, hängt die Korrugation stark von der Struktur der Spitze und von deren Abstand zur Probe ab, so dass dieser Wert nur als grober Anhaltspunkt genommen werden kann.

Bei $\pm 5 \text{ mV}$ besitzen die Kurven erwartungsgemäß vergleichbare Amplituden. Mit steigender Spannung ist eine zunehmende Differenz der Amplituden zu erkennen: während die Korrugation bei negativer Polarität sich kaum ändert, ist bei positiver Polarität eine deutliche Vergrößerung festzustellen. Bei $|U| = 100 \text{ mV}$ ist schließlich die Amplitude bei positivem Bias doppelt so groß wie bei negativem Bias. Eine weitere Erhöhung der Spannung bis 1 V führt zu keiner signifikanten Änderung mehr.

Die Korrugation der DOS verringert sich mit zunehmenden Abstand zwischen Spitze und Probe. Eine mögliche Ursache für das beobachtete Verhalten könnte also ein unterschiedlicher Abstand beim Scannen mit entgegengesetzter Polarität sein. Dies sollte sich dann aber auch in einer sehr asymmetrischen I/U-Kennlinie nahe E_F äußern. Die in Abbildung 37 gezeigte I/U-Kennlinie deutet auf eine kleine Abstandsänderung im Bereich um $0,1 \text{ \AA}$ hin. Eine Verdopplung der Amplitude bei einer so kleinen Abstandsänderung ist aber nicht zu erwarten [29]. Außerdem wird auch bei größeren

Spannungen eine unterschiedliche Amplitude beobachtet, wo I/U-Kennlinien den gleichen Widerstand besitzen und damit auch der Abstand zur Probe der gleiche sein sollte. Es kann damit ausgeschlossen werden, dass sich dieser Effekt *allein* auf einen unterschiedlichen Abstand zurückführen lässt. Dies bedeutet, dass die DOS bei positiver Polarität eine deutlich stärkere Korrugation besitzt als bei negativer Polarität. Ein Vergleich mit der berechneten DOS legt nahe, dass diese Änderung der Amplituden nahe der Fermienergie mit dem unterschiedlichen Charakter der Zustände unter- und oberhalb von E_F in Zusammenhang steht. Die Vermutung wird durch die Tunnelspektren bestätigt, die zeigen, dass bis unmittelbar unterhalb von E_F das α -Band die DOS dominiert, während bei $+70$ meV schon eine Struktur des β -Bandes zu erkennen ist. Zwischen $0 < U < +100$ mV erfolgt somit der Übergang von der Beobachtung von O(2) zur Beobachtung von Ru.

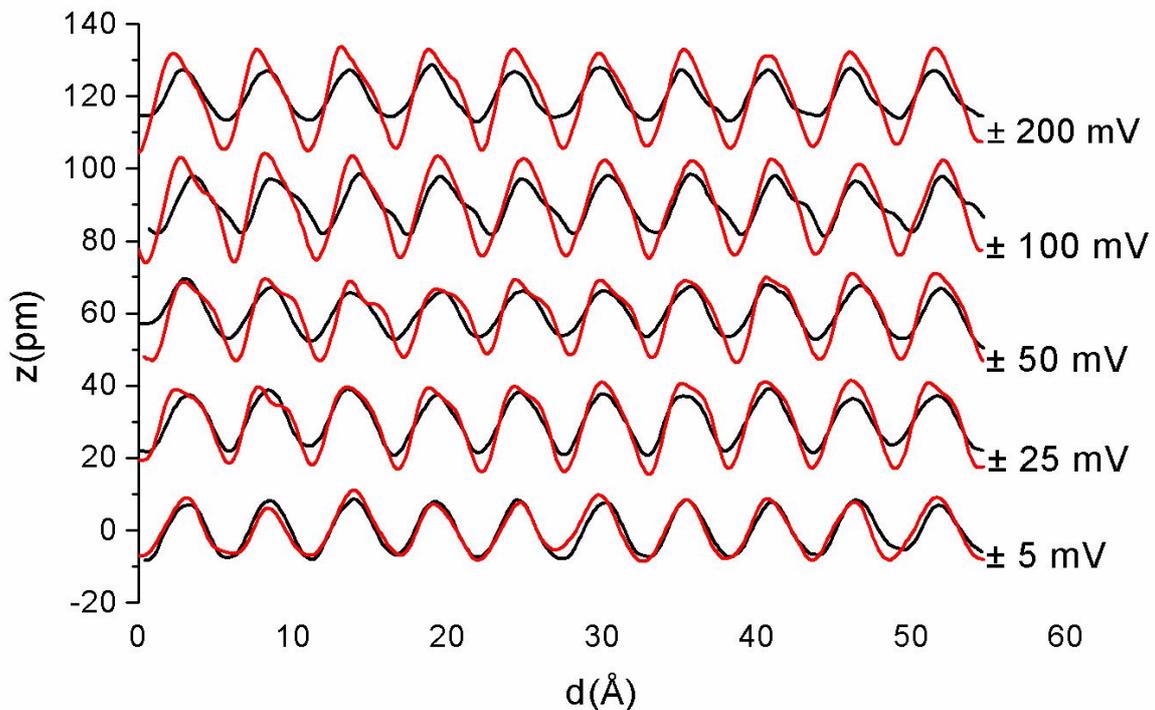


Abbildung 30

Profile entlang der $[110]$ -Richtung. Die Aufnahmen bei ± 5 mV, ± 25 mV und ± 50 mV erfolgten mit einem Tunnelstrom von 200 pA, die Aufnahmen bei ± 100 und ± 200 mV bei 1 nA. Die grauen Kurven entsprechen positiver, die schwarzen negativer Polarität.

In den Aufnahmen mit positivem Bias ist kein Ebenensauerstoff zu erkennen. Aufgrund seiner Position zwischen den Ru (bzw. O(2))-Atomen wäre dieser leicht zu identifizieren. Dies deckt sich mit LDA-Rechnungen und auch mit den UPS-Daten (s. Kapitel 4.6), anhand derer Schmidt *et al.* einen O(1)-Beitrag zur Zustandsdichte bei E_F von nur $\sim 20\%$ abschätzen [60].

5.2 Beobachtungen an Stufen

Während unter dem Lichtmikroskop auf Oberflächen von gespaltenen Sr_2RuO_4 -Proben oft Stufen mit Höhen von einigen μm zu sehen sind, die sich über die ganze Probe hinziehen, konnten in STM-Bildern bei einem Rasterbereich von einigen μm^2 nur selten Stufen beobachtet werden. Sämtliche Stufen verliefen entlang der $[110]$ -Richtung und wiesen über mehrere hundert Nanometer keine Richtungsänderung auf.

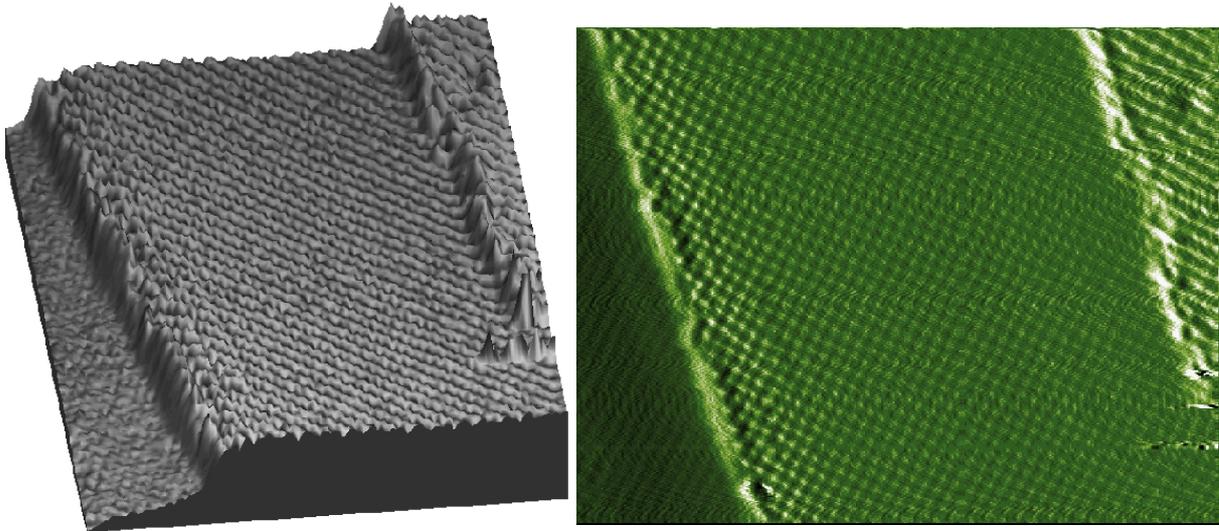


Abbildung 31

STM-Bild einer Stufe auf Sr_2RuO_4 , links in einer pseudo-dreidimensionalen Darstellung (ähnlich Abbildung 14), rechts die differenzierte Kontur. Die Tunnelparameter sind $U = +55 \text{ mV}$, $I = 530 \text{ pA}$. Der Bildausschnitt ist etwa $175 \times 138 \text{ \AA}^2$.

Abbildung 31 zeigt ein Beispiel für zwei parallel zueinander verlaufende Stufen. Bei der Messung wurde in einigen Bildern eine Verdopplung von markanten Strukturen (z.B. Defekte auf der Oberfläche), sogenannte 'ghost images', beobachtet. Dies und ein unterschiedlicher Kontrast oberhalb und unterhalb der Stufe deutet darauf hin, dass die Abbildung auf der oberen und unteren Terrasse durch verschiedene 'Minispitzen' erfolgte. Damit ist eine Bestimmung der Terrassenhöhe nicht möglich. Eine quantitative Auswertung ergibt zwar entlang einer Stufe eine konstante Höhe. Der Wert schwankt jedoch von Stufe zu Stufe sehr stark.

Bei mechanisch hergestellten PtIr-Spitzen sind ähnliche Beobachtungen aufgrund des großen Krümmungsradius' und der unregelmäßigen Form der Oberfläche der Spitzen keine Seltenheit [67].

5.3 Beobachtungen an Defekten

Selbst auf frisch gespaltenen Kristallen sind in STM-Bildern von Beginn an viele Defekte zu sehen. Auf einer Bruchfläche sind die Defekte statistisch angeordnet und über den Rasterbereiche des Mikroskops homogen verteilt. Die aus den Abbildungen berechneten Defektkonzentrationen schwanken aber selbst für ein und denselben Kristall sehr stark von Spaltfläche zu Spaltfläche. Dies ist in Abbildung 32 am Beispiel zweier Aufnahmen auf unterschiedlichen Spaltflächen gezeigt.

Die Zeit, innerhalb derer die Oberfläche degradiert, scheint mit dieser unmittelbar nach dem Spalten beobachteten Defektdichte korreliert zu sein. Bei geringer Defektdichte kann bis zu 15 Stunden gemessen werden, bevor eine Veränderung der Oberfläche beobachtet wird.

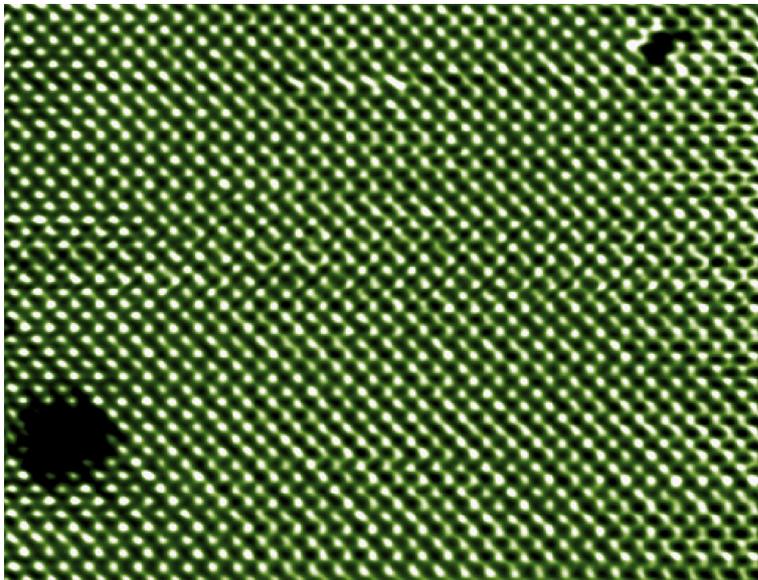
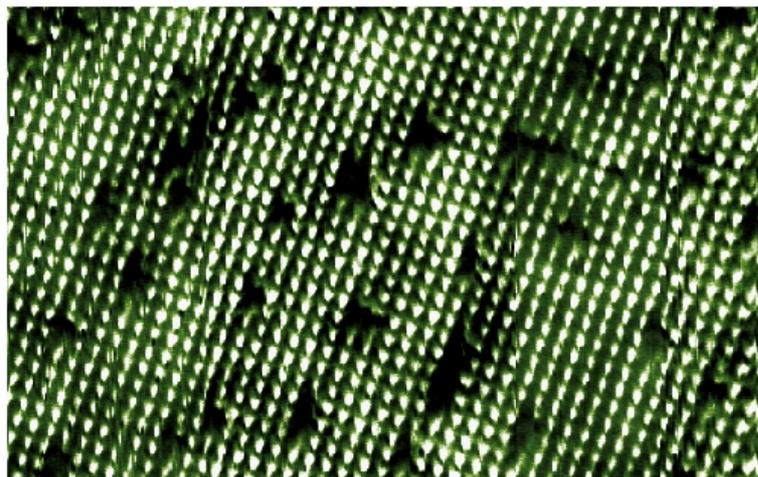


Abbildung 32

a) STM-Bild einer Oberfläche mit einer geringen Defektkonzentration. Die Aufnahme erfolgte bei 80 K mit einer Biasspannung von -200 mV und einem Tunnelstrom von 500 pA . Die Größe des Bildausschnitts ist ca. $170 \times 105 \text{ \AA}^2$.



b) Aufnahme an einer anderen Spaltfläche des gleichen Kristalls. Die Aufnahme erfolgte bei 85 K mit einer Biasspannung von $+155 \text{ mV}$ und einem Tunnelstrom von 3 nA . Die Größe des Bildausschnitts ist ca. $170 \times 130 \text{ \AA}^2$.

Unter der Annahme, dass es sich bei jeder Vertiefung um genau einen Defekt handelt und dass sich alle beobachteten Defekte in der ersten Sr_2RuO_4 -Lage befinden, ergibt sich für das obere Bild eine Defektkonzentration von $n = 2 \times 10^{-4}$, für das untere Bild von $n = 4,6 \times 10^{-3}$.

Obwohl alle Defekte in Abbildung 32 als dunkle Flecken erscheinen, lässt die unterschiedliche Form der beiden Defekte in der oberen Abbildung vermuten, dass in Sr_2RuO_4 verschiedene Typen von Defekten auftreten. Zur genaueren Untersuchung wurden an einer anderen Probe Messungen bei verschiedenen Spannungen durchgeführt. Abbildung 33 zeigt vier Aufnahmen des gleichen Bildausschnitts bei $\pm 700 \text{ mV}$ und $\pm 1000 \text{ mV}$. Die Aufnahmen erfolgten 5 - 6 h nach dem Spalten des Kristalls bei einem Druck von $4 \times 10^{-11} \text{ mbar}$. Die hohe Defektdichte nach so kurzer Zeit macht Adsorbate als Ursache unwahrscheinlich. Die Defekte lassen sich also auf eine intrinsische Störung des Kristalls (d.h. Gitterfehlstellen oder Verunreinigungsatome) zurückführen.

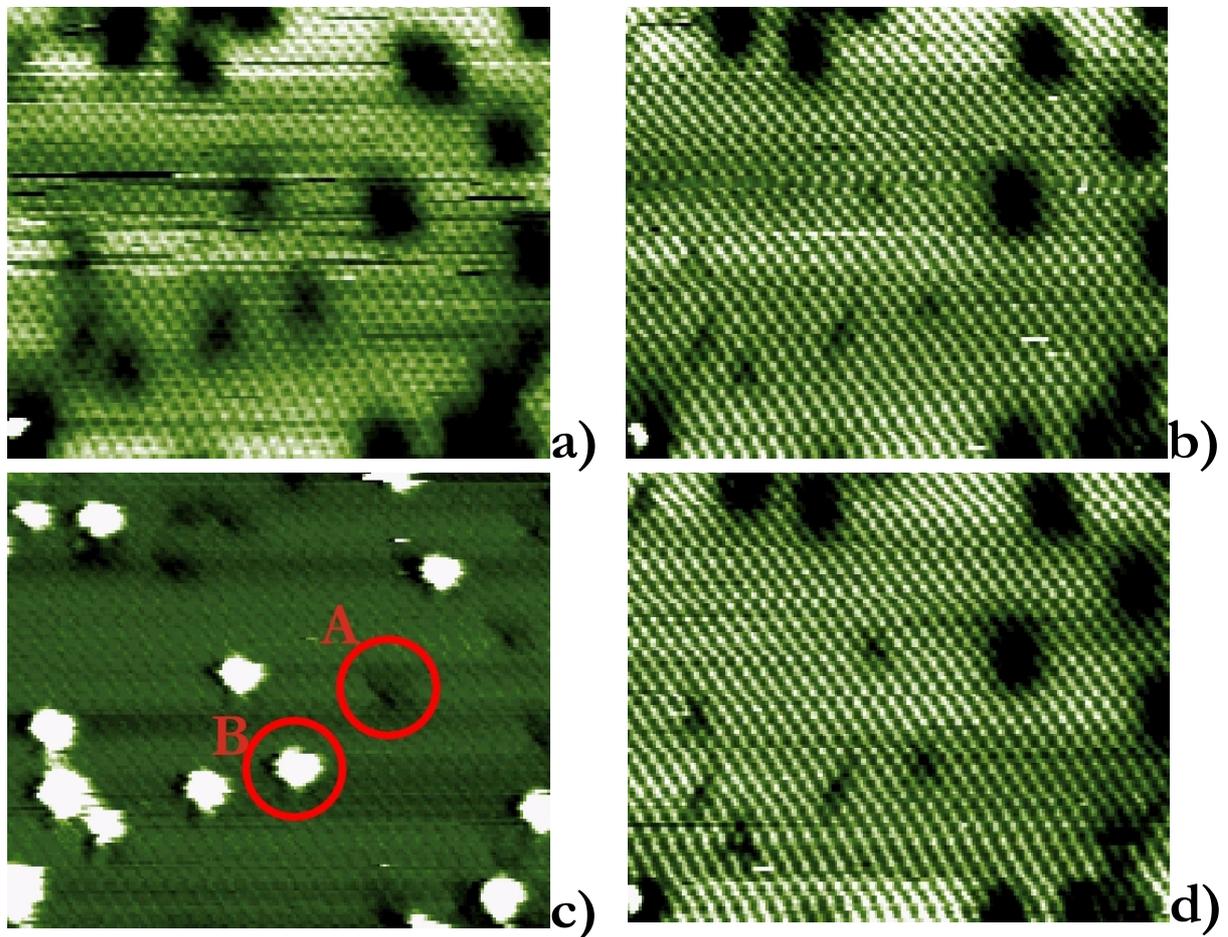


Abbildung 33

STM-Bilder von Defekten. Die Spannungen sind a) -700 mV b) $+700 \text{ mV}$ c) -1000 mV und d) $+1000 \text{ mV}$, der Tunnelstrom ist in allen Aufnahmen 400 pA . Die Größe des Bildausschnitts ist etwa $12 \times 18 \text{ nm}$.

In Analogie zu den HTSL könnte man zunächst ein O-Defizit vermuten. Allerdings ist der Sauerstoffgehalt in Sr_2RuO_4 - im Gegensatz zu den HTSL - stöchiometrisch. Dies wird durch Experimente von Nishizaki *et al.* belegt, in denen die Übergangstemperatur in Abhängigkeit des Sauerstoff-Partialdrucks $p(\text{O}_2)$ beim Tempern der Kristalle untersucht wurde [68]. Über einen weiten Druckbereich wird nur eine geringe Änderung von T_c beobachtet. Parallel dazu durchgeführte thermogravimetrische Messungen bestätigen, dass sich der Sauerstoffgehalt beim Tempern nur sehr wenig ändert. Folglich ist ein Sauerstoffdefizit unwahrscheinlich und die beobachteten Defekte müssen andere Ursachen haben.

Die meisten Defekte lassen sich in eine der beiden folgenden Kategorien einordnen:

Typ A ist bei allen Spannungen $-1 \text{ V} < U < +1 \text{ V}$ zu beobachten und weist bei positiver bzw. negativer Polarität nur geringe Unterschiede auf. Bei einem Tunnelwiderstand $R \gg 100 \text{ M}\Omega$ erscheint dieser Defekt als diffuse Vertiefung mit einer Ausdehnung von 1 - 2 nm. Aufnahmen bei kleinerem Widerstand, also geringerem Abstand, zeigen ein scharf umrandetes Loch an der Position des Ru-Atoms (siehe Abbildung 32b).

Es ist bekannt, dass der Ru-Gehalt bei der Herstellung von Sr_2RuO_4 schwer zu kontrollieren ist: Der hohe Dampfdruck von RuO_2 führt in der Schmelze leicht zu einem Ru-Defizit, das durch einen erhöhten Anteil an RuO_2 in der Anfangszusammensetzung kompensiert werden muss [3]. Es ist also möglich, dass es sich bei den Defekten vom Typ A um Ru-Fehlstellen handelt. Eine andere plausible Erklärung ist eine Verunreinigung des untersuchten Kristalls. In einer Untersuchung zur Abhängigkeit der Übergangstemperatur von nichtmagnetischen Verunreinigungen finden Mackenzie *et al.* selbst in supraleitenden Kristallen mit einem $T_c > 1,3 \text{ K}$ Spuren von Ba (375 - 650 ppm), Ca (30 - 90 ppm), Al (50 - 100 ppm) und Si (100 ppm) [11]. Eine Korrelation zwischen dem Si- bzw. Al- Gehalt und T_c lässt eine Substitution dieser Elemente auf den Ru-Platz vermuten. Da die von Mackenzie *et al.* untersuchten Kristalle ebenfalls von Nishizaki *et al.* hergestellt wurden, ist es möglich, dass es sich bei den Defekten vom Typ A um Verunreinigungen mit Al bzw. Si handelt. Hierfür spricht neben dem aus den Bildern ersichtlichen großen Einfluss der Defekte vom Typ A auf die Zustandsdichte nahe E_F auch, dass die Defektdichten (im Rahmen der beobachteten Schwankungen) in etwa den von Mackenzie *et al.* angegebenen Verunreinigungskonzentrationen entspricht. Letztlich ist eine Festlegung auf eine der beiden Ursachen für die Defekte jedoch ohne weitere Untersuchungen nicht möglich.

Typ B lässt sich bei niedriger Spannung nicht beobachten. Zuerst tritt der Defekt bei negativer Polarität ab -400 mV als schwaches dunkles Kreuz über dem Sr-Platz in Erscheinung, bei positiver Polarität macht sich der Defekt sogar erst ab etwa +700 mV bemerkbar. Während bei niedrigen Spannungen für beide Polaritäten eine Vertiefung beobachtet wird, ändert sich die Situation für negative Polarität bei -900 mV abrupt, der Defekt erscheint nun als Erhebung. Dies ist in Abbildung 34 in Höhenprofilen entlang der [100]-Richtung deutlich zu erkennen.

Bei den Defekten vom Typ B handelt es sich wahrscheinlich um die von Mackenzie *et al.* beobachtete Verunreinigung mit Ba bzw. Ca. Beide Elemente sind isovalent zu Sr, eine Substitution auf den Sr-Platz ist daher naheliegend. Die unterschiedlichen Ionenradien führen zu einer lokalen Verzerrung des Gitters und damit verbunden zu einer Änderung der Zustandsdichte. Aus den Bildern ist nur ein geringer Einfluss auf die Zustandsdichte nahe E_F ersichtlich - was man aufgrund der geringen Zustandsdichte von Sr in diesem

Energiebereich auch erwartet. Dies deckt sich mit der Beobachtung von Mackenzie *et al.*, dass trotz der höheren Konzentration im Vergleich zur Verunreinigung mit Si bzw. Al der Einfluss einer Verunreinigung mit Ba und Ca auf T_c gering ist.

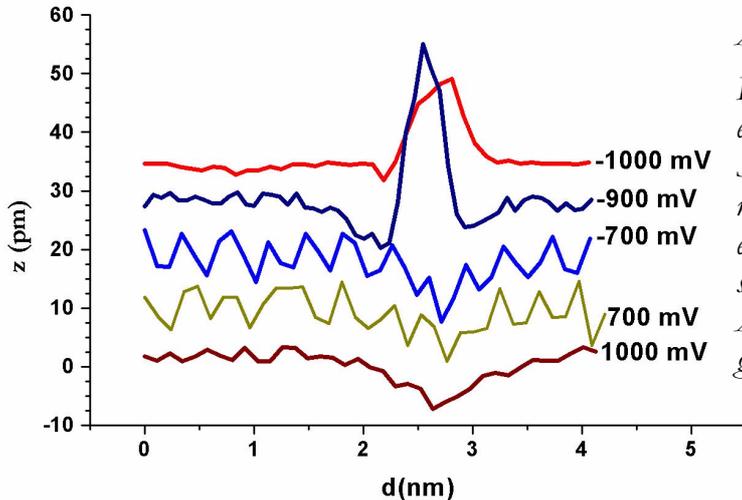


Abbildung 34

Profile durch einen Defekt vom Typ B entlang der $[100]$ -Richtung. Die Schnitte liegen **zwischen** den Atomreihen. Die verschiedenen Aufnahmen erfolgten nicht bei gleichem Widerstand; dies erklärt die geringeren Amplituden bei den Aufnahmen mit größerer Tunnelspannung.

Die im Vergleich zu den Kuprat-Supraleitern hohe Auflösung, mit der in Sr_2RuO_4 Defekte abgebildet werden können, macht dieses System für weitere Untersuchungen interessant. Durch eine neue Generation von Tiefst-Temperatur-STM, mit der Temperaturen bis hinunter zu 240 mK erreicht werden können [69], wird selbst bei Sr_2RuO_4 Tunnelmikroskopie im supraleitenden Bereich möglich. Durch STM- bzw. STS-Messungen könnte die paarbrechende Eigenschaft nichtmagnetischer Verunreinigungen mit atomarer Auflösung untersucht und das Verhalten des Ordnungsparameters in der Nähe von Defekten studiert werden. Ähnliche Messungen wurden für magnetische Verunreinigungen bereits am BCS-Supraleiter Nb [70] und jüngst am HTSL BSCCO 2212 durchgeführt [71].

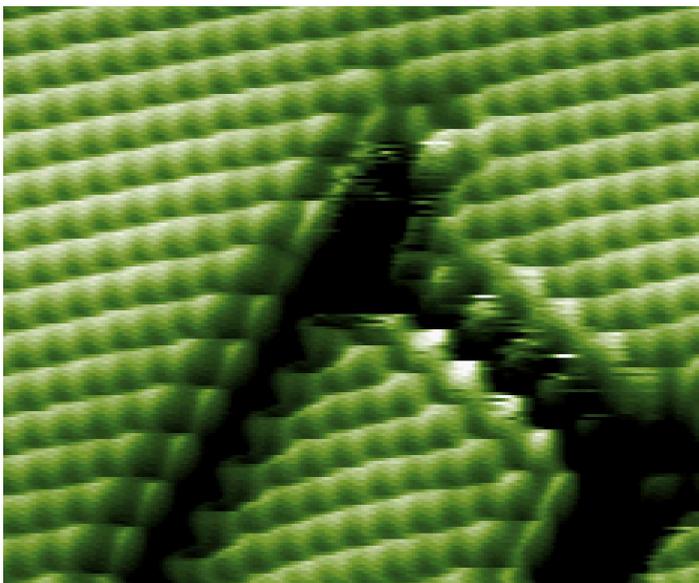


Abbildung 35

Aufnahme eines Gitterfehlers bei einer Biasspannung von 100 mV und einem Tunnelstrom von 100 pA. Der Bildausschnitt ist ca. $80 \times 61 \text{ \AA}^2$.

Zum Abschluss ist in Abbildung 35 noch ein recht außergewöhnlicher Defekt gezeigt. Auf dem Bild sind mehrere Gräben zu erkennen, die entlang der $[110]$ -Richtungen verlaufen. Die Breite der Gräben beträgt vier Gitterkonstanten. Die Ursache für diesen Defekt ist unklar.

5.4 Beobachtungen zu Adsorbaten

Der Schwerpunkt der Messungen an Sr_2RuO_4 lag auf der Untersuchung der räumlichen und elektronischen Struktur der Oberfläche. Die im folgenden beschriebenen Beobachtungen erfolgten am Rande, könnten aber hinsichtlich der Verwendung von Sr_2RuO_4 als Substrat für HTSL von Bedeutung sein. Abbildung 36 zeigt eine Sr_2RuO_4 -Oberfläche 26 h nach dem Spalten. Während der frisch gespaltene Kristall nur eine sehr geringe Defektkonzentration aufweist, ist die Oberfläche nach einem Tag mit unzähligen Vertiefungen übersät. Diese besitzen eine elongierte Kreuzform mit einer Ausrichtung parallel zu den Kristallachsen. Der Mittelpunkt der Vertiefung liegt über dem Sr-Atom. Bei Messungen mit verschiedenen Spannungen im Bereich $-1\text{V} < U < +1\text{V}$ wird keine Biasabhängigkeit beobachtet. Die Tatsache, dass Defekte dieses Typs nie auf frisch gespaltenen Kristallen beobachtet werden, lässt den Schluss zu, dass es sich hierbei um Adsorbate aus dem Restgas handelt.

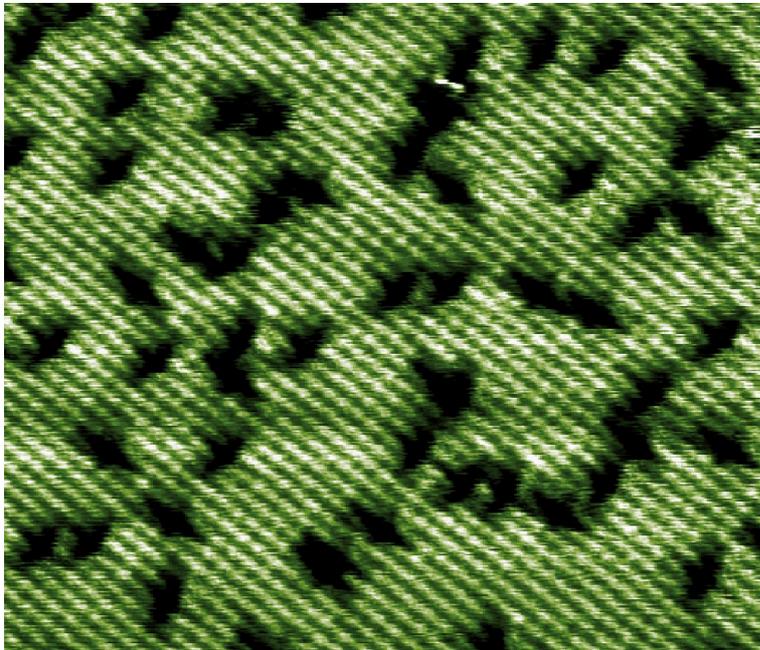


Abbildung 36

Adsorbate auf einer Sr_2RuO_4 -Oberfläche. Das Bild wurde 26 h nach dem Spalten des Kristalls bei einer Temperatur von 85 K aufgenommen. Die Biasspannung betrug 1000 mV, der Tunnelstrom 1 nA. Der Bildausschnitt ist etwa $180 \times 155 \text{ \AA}^2$.

Beim gleichzeitigen Betrieb von He- und Stickstoff-Kryostaten besteht das Restgas der UHV-Kammer fast ausschließlich aus H_2 ($\sim 80\%$) und N_2 ($\sim 15\%$). Beide Moleküle besitzen eine längliche Form, so dass aufgrund der Bilder eine Unterscheidung nicht möglich ist. Der größere Anteil von H_2 am Restgas sowie dessen Reaktivität lassen

jedoch vermuten, dass es sich bei den beobachteten Adsorbaten um H_2 handelt. Hierfür spricht auch, dass beim zwischenzeitlichen Abschalten des He-Kryostaten aufgrund der Desorption vom Kryostaten größere Mengen H_2 freigesetzt wurden. Der 'pressure burst' für N_2 fällt schwächer aus, da der Stickstoff-Badkryostat während der gesamten Messzeit gefüllt war.

5.5 Tunnelspektroskopie

Zur Untersuchung der elektronischen Struktur von Sr_2RuO_4 wurden an verschiedenen Spaltflächen bei Temperaturen zwischen 80 und 90 K Tunnelspektren aufgenommen. Abbildung 37 zeigt eine I/U-Kennlinie, die bei einem Widerstand der Tunnelbarriere von 500 M Ω aufgenommen wurde. Messungen bei anderen Widerständen bis zu 2 G Ω ergeben keine signifikanten Abweichungen, die Breite der Vakuumbarriere scheint also allenfalls einen geringen Einfluss auf die Spektren zu haben. Deshalb wird davon ausgegangen, dass die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe vernachlässigt werden kann.

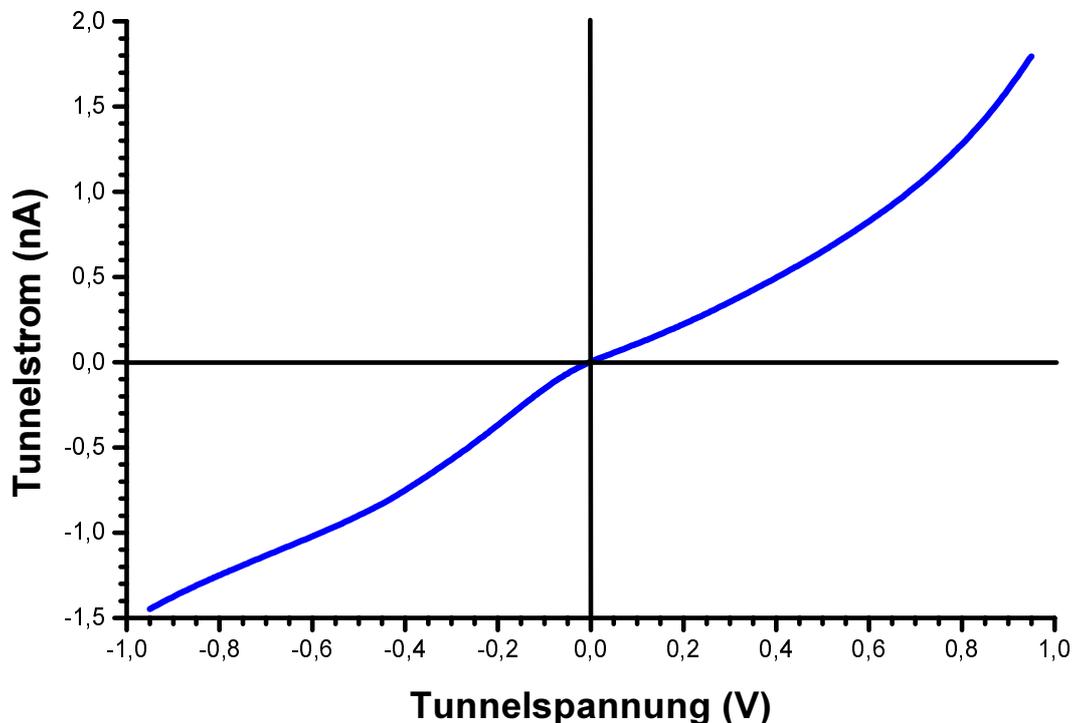


Abbildung 37

Kennlinie von Sr_2RuO_4 . Der Tunnelwiderstand beträgt 500 M Ω (2 nA Tunnelstrom bei +1000 mV Tunnelspannung).

Schon in der Kennlinie ist im Bereich $-0,4 < U < 0$ ein nichtlineares Verhalten zu erkennen, das auf eine stark strukturierte DOS in diesem Bereich hindeutet. Durch numerisches Ableiten der Kurve von Abbildung 37 ergibt sich die differentielle Leitfähigkeit, die in Abbildung 38 gezeigt ist.

Bei negativem Bias wird die besetzte Zustandsdichte abgebildet. Hier dominiert eine breite Struktur (A und B) das Spektrum. Diese beginnt knapp unterhalb von E_F und erstreckt sich bis -600 meV. Das Maximum (B) liegt bei -200 meV, bei -400 meV ist eine Schulter (A) zu erkennen. Die hohe Leitfähigkeit deutet darauf hin, dass hier Zustände abgebildet werden, die in unmittelbarer Nähe zur Oberfläche liegen. Weder aus STM-Messungen noch aus ortsaufgelösten Messungen der differentiellen Leitfähigkeit (vgl. Abschnitt 5.6) ergibt sich ein Hinweis auf Oberflächenzustände, so dass diese als Ursache für das Maximum ausgeschlossen werden können. Aus diesem Grund wird die Struktur dem α -Band zugeordnet. Dieses besitzt den Bandstrukturrechnungen zufolge als einziges der drei Bänder nahe E_F einen Beitrag in der SrO-Ebene (also direkt an der Oberfläche), da es sich von hybridisierten Ru-O(2)-Zuständen ableitet. Ein deutlicher Beitrag der anderen beiden Bänder ist nicht zu erwarten, da diese unterhalb von E_F eine geringere Zustandsdichte besitzen. Außerdem sind die Zustände von β und γ weitgehend in der RuO_2 -Ebene lokalisiert und tragen damit aufgrund des größeren Abstandes zur Spitze weniger zum Tunnelstrom bei.

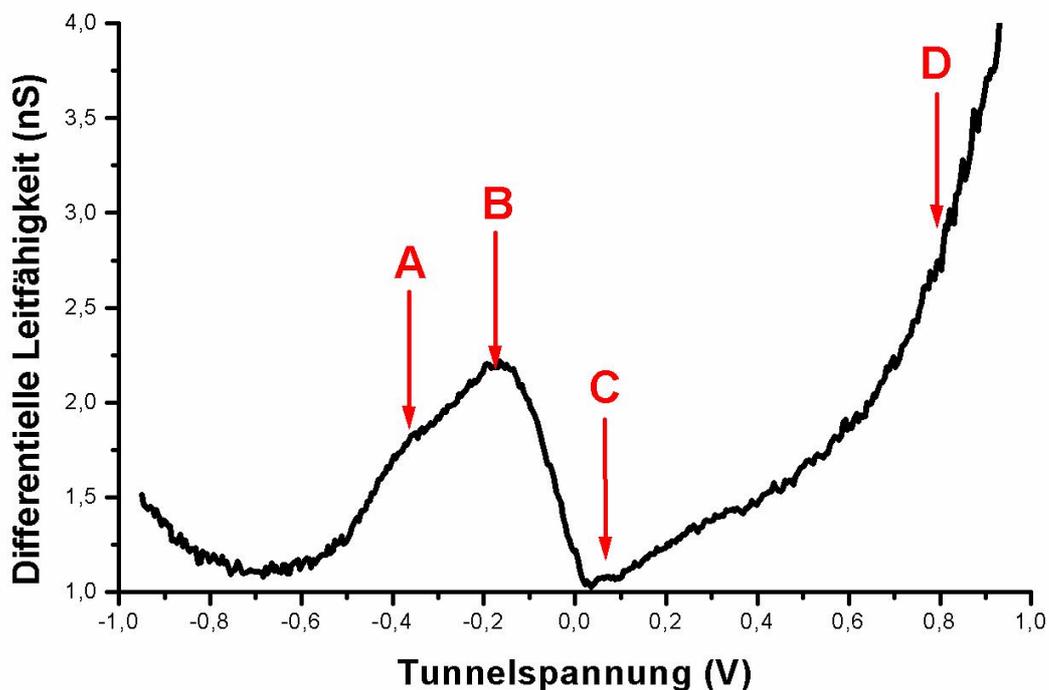


Abbildung 38

Nummerische Ableitung der in Abbildung 37 gezeigten Kurve. Die Leitfähigkeit gibt die gewichtete Zustandsdichte der Probe wieder. Negative Tunnelspannung entspricht in dieser Darstellung besetzten, positiver Bias unbesetzten Zuständen der Probe. Es ist zu beachten, dass die Achse für die Leitfähigkeit erst bei 1 nS beginnt.

Die LDA-Rechnungen sagen allerdings für das α -Band eine deutlich größere Bindungsenergie und ein Maximum in der Zustandsdichte bei etwa -1 eV voraus. Den Rechnungen zufolge würde man daher nur eine geringe Zustandsdichte unmittelbar unterhalb von E_F erwarten. Die Tunnelspektren zeigen somit eine Renormierung des α -Bandes mit einer erheblichen Verlagerung von Zuständen zu kleineren Bindungsenergien hin. Unter Umständen trägt auch eine Dispersion des α -Bandes entlang der c-Achse *geringfügig*¹ zu der hohen Leitfähigkeit in diesem Energiebereich bei. Aus den LDA-Rechnungen ist ersichtlich, dass das α -Band entlang der Γ Z-Richtung eine merkliche Dispersion besitzt, allerdings erst einige hundert meV unterhalb von E_F . Durch die Renormierung wird das Band als Ganzes gestaucht und damit auch der dispersive Teil des Bandes in Richtung der Fermienergie verschoben. Direkt an der Fermienergie ergeben dHvA-Messungen jedoch nur eine geringe Dispersion [12]. Mackenzie et al. schätzen aus diesen Messungen für das α -Band eine mittlere freie Weglänge von $l_c \approx 3 \text{ \AA}$ ab - ein Wert, der deutlich unter der Länge der c-Achse liegt [63]. Zumindest bei tiefen Temperaturen erfolgt damit der Ladungsträgertransport entlang der c-Achse für dieses Band inkohärent.

Möglicherweise liefert die hohe Zustandsdichte des α -Bandes unterhalb von E_F auch die Erklärung für das ungewöhnliche Verhalten der c-Achsen-Leitfähigkeit σ_c . Bei tiefen Temperaturen wird σ_c vermutlich durch das β -Band dominiert, welches einen großen Beitrag zur Zustandsdichte an E_F liefert und von allen drei Bändern die größte Dispersion entlang der c-Achse aufweist [65]. Das erst bei höheren Temperaturen zugängliche Ladungsreservoir des α -Bandes könnte oberhalb von 130 K zu σ_c beitragen und damit die zunehmende c-Achsen-Leitfähigkeit erklären.

Für negativen Bias können die Tunnelspektren direkt mit den Ergebnissen aus Photoemissionsspektroskopie [60] verglichen werden. In UPS ist knapp unterhalb von E_F ebenfalls ein Maximum in der Zustandsdichte zu sehen (vgl. Abbildung 23). Untersuchungen mit ARUPS zeigen, dass es sich hierbei um zwischen Γ und M flache α -Band handelt [15]. Die Lage des Bandes bei einer Bindungsenergie von 400 mV stimmt mit der Schulter (A) in den Tunnelspektren überein. Das Maximum (B) in den Tunnelspektren kann jedoch keiner Struktur in den ARUPS-Messungen eindeutig zugeordnet werden. Nach den LDA-Rechnungen liegen die Zustände des α -Band mit der geringsten Bindungsenergie im Zentrum der Brillouinzone. Das Maximum bei (B) lässt sich also vermutlich durch die starke Gewichtung der Zustände mit kleinem k_x erklären¹.

Unterhalb von -0,6 V besitzt die Leitfähigkeit ein leicht ansteigendes Verhalten. Es gibt Anhaltspunkte dafür, dass es sich hierbei um einen Untergrund infolge der Verzerrung der Potentialbarriere durch die Biasspannung handelt (vgl. Kapitel 2.1). Tatsächlich kann die Kurve in diesem Bereich sehr gut durch

$$y = y_0 + Ae^{-x/\tau} \quad (5-1)$$

¹ Vergleiche hierzu auch Kapitel 2.2 - Tunnelspektroskopie bei kleinen Biasspannungen.

angepasst werden. Neben diesem exponentiellen Untergrund, der die Leitfähigkeit bei höherer Spannung dominiert, besitzt das Spektrum zusätzlich noch einen nahezu konstanten Untergrund y_0 , von dem sich auch die oben erwähnte Struktur des α -Bandes abhebt. Ob es sich hierbei um einen strukturlosen Beitrag zur Zustandsdichte handelt, ist allerdings nicht klar.

Für positiven Bias (entsprechend unbesetzten Zuständen) wird bis etwa 0,6 V ein nahezu gleichmäßiger Anstieg der Leitfähigkeit festgestellt. Oberhalb von 0,6 V wird ein starker Anstieg (D) beobachtet, der denjenigen bei negativem Bias bei weitem übertrifft. Versuche, die Kurve in diesem Bereich durch einen einfachen exponentiellen Anstieg anzunähern, liefern unbefriedigende Ergebnisse. Wahrscheinlich lässt sich dieser Anstieg auf eine Überlagerung einer Struktur der DOS mit einem exponentiellen Untergrund (s.o.) zurückführen. Die große Leitfähigkeit deutet wieder darauf hin, dass die entsprechenden Zustände nahe an der Oberfläche liegen. Es könnte sich hierbei also um die Schulter des untersten unbesetzten $\text{Ru}4d\gamma\text{-O}2p\sigma$ -Bandes handeln, welches nach den LDA-Rechnungen einen Beitrag am Apexsauerstoff besitzt.

Es sollte an dieser Stelle aber auch erwähnt werden, dass in NEXAFS-Messungen an der Serie $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_4$ 1,2 eV oberhalb von E_F eine Struktur beobachtet wird, die dem β -Band zugeordnet wird (s.u.) [72]. Für detailliertere Aussagen wären daher Untersuchungen bei höheren Spannungen von großem Interesse.

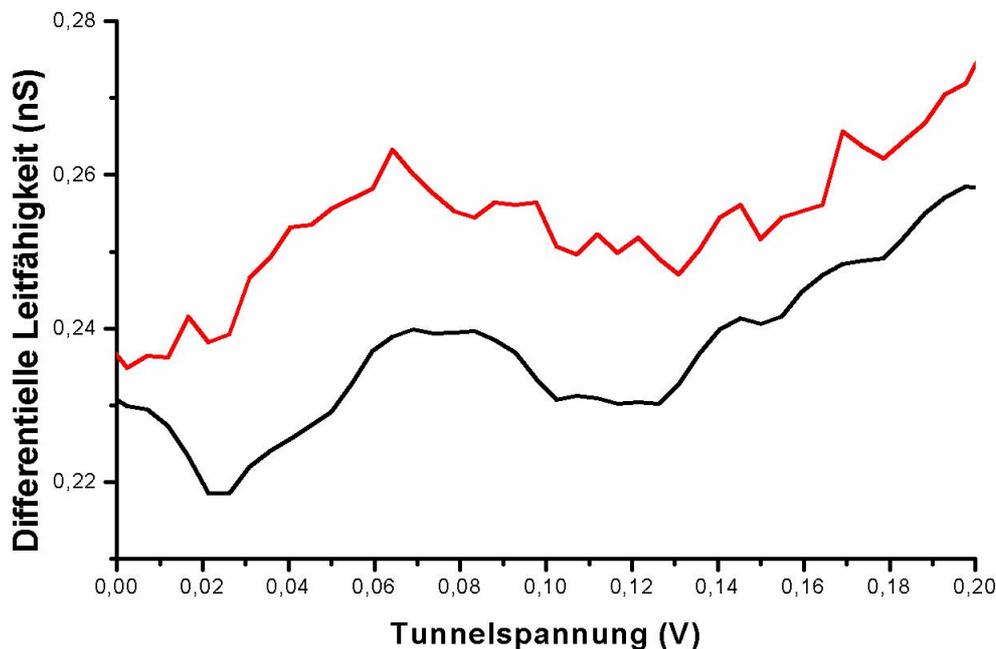


Abbildung 39

Vergrößerung der Struktur bei 70 mV für zwei weitere Proben. Die Messungen wurden mit verschiedenen Spitzen durchgeführt und können direkt mit Abb. 38 verglichen werden. Die Kurven wurden vertikal versetzt.

Bei einer genaueren Betrachtung des Bereichs knapp oberhalb von E_F lässt sich eine weitere schwache Struktur (C) bei etwa +70 mV ausmachen. Diese konnte in mehreren Messungen auf verschiedenen Spaltflächen mit unterschiedlichen Spitzen reproduziert werden, so dass ein Artefakt ausgeschlossen werden kann. Abbildung 39 zeigt eine Vergrößerung des entsprechenden Bereichs, gemessen an zwei weiteren Proben. Oberhalb von E_F ist die berechnete Zustandsdichte des α -Bandes gering und strukturlos. Damit scheiden Zustände des α -Bandes als Ursache dieser Struktur aus. Dafür, dass die Struktur von Zuständen der Ebene hervorgerufen wird, spricht neben der geringen Intensität auch die außergewöhnliche Schärfe der Struktur (etwa 50 meV FWHM). Die berechnete DOS zeigt nämlich knapp oberhalb von E_F zwei scharfe Resonanzen bei 60 bzw. 260 meV, die durch van Hove-Singularitäten des γ - bzw. β -Bandes verursacht werden.

Die Beobachtung des γ -Bandes mit dem STM ist sehr unwahrscheinlich, da es sich von $\text{Ru}4d_{xy}\text{-O}(1)p_{x,y}$ -Orbitalen abgeleitet, welche vollständig in der RuO_2 -Ebene und damit 3 Å unter der Oberfläche liegen. Die Orbitale, die zum β -Band beitragen, besitzen dagegen auch einen Beitrag senkrecht zur Ebene. Winkelabhängige dHvA-Messungen lassen darauf schließen, dass das γ -Band im Vergleich zum β -Band nur eine geringere Dispersion entlang der c -Achse besitzt und bestätigen damit diese anschauliche „orbitale“ Interpretation der entsprechenden Zustände [65]. Das Verhältnis der entsprechenden Beiträge zur c -Achsen-Leitfähigkeit schätzen Bergemann *et al.* bei 50 mK mit 1:14 ab. Aus diesem Grund wird die Resonanz in den Tunnelspektren der vHS des β -Bandes zugeordnet. Die erhebliche Verschiebung der Position im Vergleich zu den LDA-Rechnungen deutet auf starke Korrelationen hin. Dies deckt sich damit, dass Mackenzie *et al.* [63] auch in dHvA-Messungen für das β -Band eine stark vergrößerte effektive Masse messen.

In bislang unveröffentlichten NEXAFS-Messungen an der Serie $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_4$ ($0 \leq x \leq 2$) beobachten Gerhold *et al.* für $x \geq 0,5$ eine Struktur 1,2 eV oberhalb von E_F , die mit zunehmendem Ca-Gehalt an Schärfe und Intensität gewinnt [72]. Aufgrund der Polarisationsabhängigkeit folgern Gerhold *et al.*, dass sie sich von $\text{Ru}4d_{xz,yz}\text{-O}(1)p_z$ -Orbitalen und damit vom β -Band ableitet. Eine Interpretation diese Struktur als oberes Hubbard-Band wird gegenwärtig diskutiert. Die NEXAFS-Messungen decken sich insofern mit den Tunnelspektren, als in beiden Untersuchungen die Korrelationseffekte des β -Bandes stärker ausfallen als die des α -Bandes.

Neben der oben beschriebenen Verschiebung der Maxima in der Zustandsdichte A/B und C gegenüber der berechneten DOS (die durch eine Renormierung infolge von Korrelationen erklärt wird) weichen die Strukturen in ihrer relativen Höhe von der berechneten Zustandsdichte ab. Die Ursache hierfür liegt neben der in Kapitel 2.2 beschriebenen Gewichtung von Zuständen im Zentrum der Brillouinzone (die einen großen Einfluss auf die Form der Struktur des α -Bandes A/B hat) vor allem in der geringen Informationstiefe der Tunnelspektroskopie und der Tatsache, dass bei Sr_2RuO_4 mehrere Bänder mit sehr unterschiedlichem Charakter zur DOS nahe E_F beitragen (In Kapitel 5.1 wurde dies schon im Zusammenhang mit den topographischen Untersuchungen angesprochen). Die drei Bänder besitzen alle nahe M am Rand der Brillouinzone eine Struktur in der Zustandsdichte. Der Transmissionskoeffizienten sollte bei gleichem k_t in erster Näherung zu einer ähnlichen Gewichtung führen, so dass die differentielle Leitfähigkeit direkt verglichen werden kann. In den Tunnelspektren führt

die geringe Informationstiefe dazu, dass das α -Band (A/B), welches eine erhebliche Zustandsdichte direkt an der Oberfläche besitzt, sehr stark gewichtet wird, während das β -Band (C) nur schwach zu erkennen ist und das γ -Band überhaupt nicht nachweisbar ist, da diese beiden Bänder an der Oberfläche nur eine geringe Zustandsdichte haben. Die Tunnelspektroskopie liefert damit einen Beleg für die Vermutung, dass Sr_2RuO_4 zwischen den SrO-Ebenen spaltet. Andernfalls müsste in den Spektren auch die vHS des γ -Bandes erkennbar sein. Außerdem werden indirekt die Ergebnisse winkelabhängiger dHvA-Messungen von Bergemann *et al.* [65] bestätigt, die eine Reihenfolge der Dispersion senkrecht zu den Ebenen von $\beta > \gamma$ ergeben.

Im Zusammenhang mit dem Übergang von einem 3D-Metall bei tiefen Temperaturen zu einem 2D-Metall bei hohen Temperaturen wären STS-Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen von Interesse. Die Untersuchungen von Bergemann *et al.* legen nahe, dass die c-Achsen-Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen durch das β -Band dominiert wird, während die Tunnelspektren einen starken Beitrag des α -Bandes bei hohen Temperaturen vermuten lassen. Damit erscheint eine Untersuchung des Übergangs mit STS anhand einer Veränderung der bei 70 meV beobachteten vHS mit der Temperatur möglich. Weitere STM-/STS-Messungen könnten außerdem zur Klärung der Rolle von Korrelationen beim Metall-Isolator-Übergang im System $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_4$ beitragen [7,49]. ARUPS- [5] und bisher unveröffentlichte NEXAFS-Messungen [72] lassen vermuten, dass es sich hierbei um einen Mott-Hubbard-Übergang handelt. Mit dem STM erscheint eine Beobachtung sowohl des oberen als auch des unteren Hubbard-Bandes und damit auch eine direkte Bestimmung der Korrelationsenergie möglich.

5.6 Ortsaufgelöste Messungen der differentiellen Leitfähigkeit

Das in Abbildung 38 gezeigte Tunnelspektrum lässt sich qualitativ mit der berechneten Bandstruktur in Einklang bringen. Die Zustandsdichte unterhalb von E_F weicht jedoch stark von der berechneten DOS ab. Zur Untersuchung von Sr_2RuO_4 im Hinblick auf Oberflächenzustände wurden ortsaufgelöste Messungen der Leitfähigkeit bei einer Biasspannung von -14 bis -50 mV durchgeführt. Dies ist der Energiebereich, in dem in ARUPS-Messungen bei niedrigen Photonenergien eine vHS-artige Struktur beobachtet wird, die mit einem Oberflächenzustand in Verbindung gebracht wurde [17].

Aufgrund der richtungsunabhängigen Dispersion überlagern sich an Defekten elastisch gestreute Oberflächenzustände kohärent, was zu einer räumlichen Modulation der Zustandsdichte führt. In Bildern der differentiellen Leitfähigkeit äußert sich das in konzentrischen Kreisen um die Defekte, deren Radius von der Wellenlänge des Zustandes abhängt und sich mit der angelegten Biasspannung ändert. Durch Leitfähigkeitsmessungen bei verschiedenen Spannungen ist es sogar möglich, aus den unterschiedlichen Radien die Dispersion des Oberflächenzustandes direkt auszumessen [73]. Abbildung 40 zeigt eine Aufnahme bei einer Biasspannung von -14 mV, also in

unmittelbarer Nähe der mit ARUPS beobachteten $v\text{HS}$ (vgl. Abbildung 25). Sowohl in der Topographie als auch in der Leitfähigkeit sind deutlich einige Defekte zu erkennen. Aus dieser und aus ähnlichen Aufnahmen bei anderen Spannungen ergibt sich jedoch kein Anzeichen eines Oberflächenzustandes. Damit kann ein Oberflächenzustand als Ursache für die hohe Zustandsdichte nahe E_F ausgeschlossen werden.

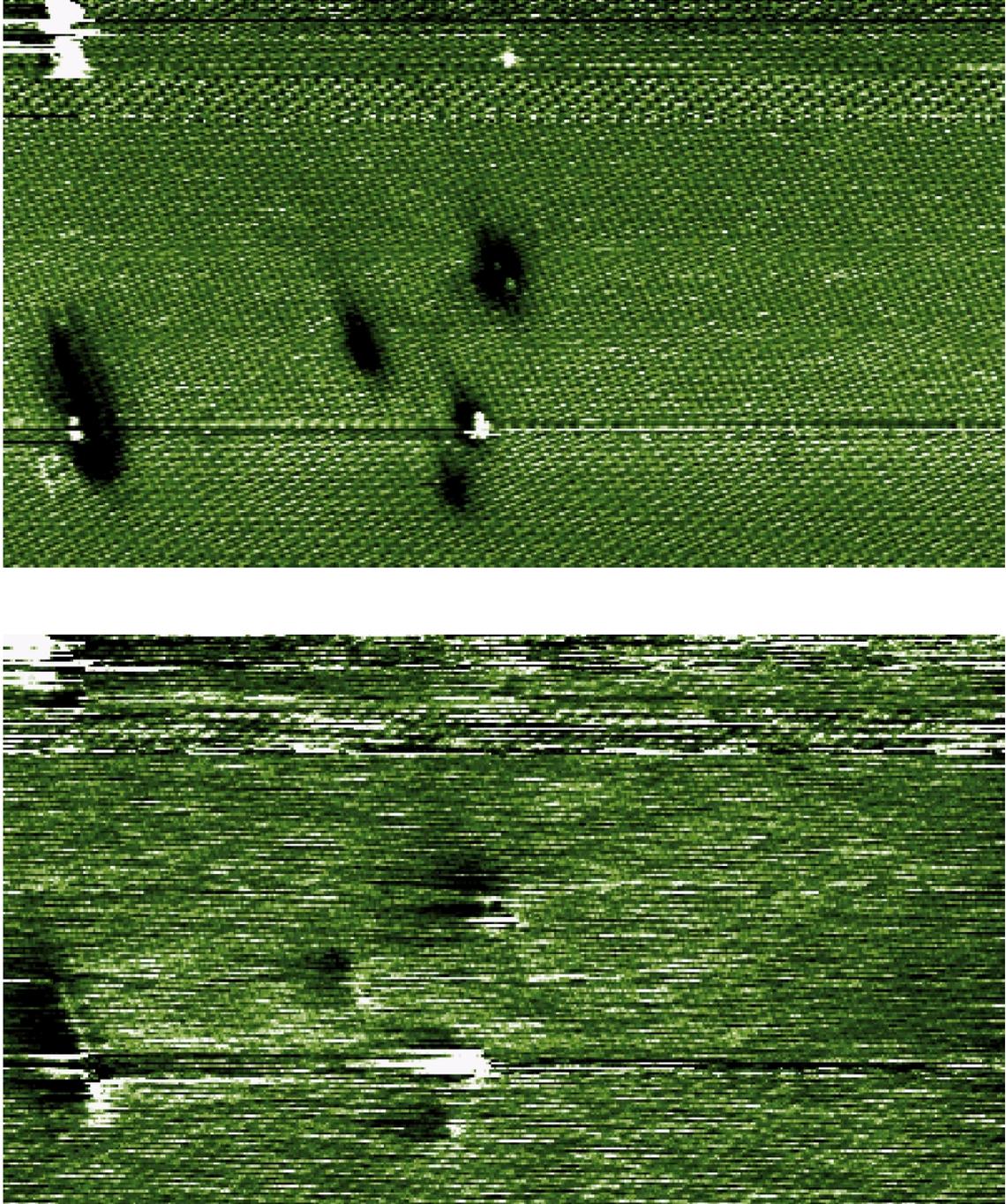


Abbildung 40

Ortsaufgelöste Messung der differentiellen Leitfähigkeit bei $T = 90 \text{ K}$. Für die Aufnahme wurde die Biasspannung von -14 mV mit 4 mV bei 490 Hz moduliert. Der Tunnelstrom betrug 460 pA . Das obere Bild zeigt die Topographie, das untere die Leitfähigkeit.

5.7 „Anomale“ STM - Bilder

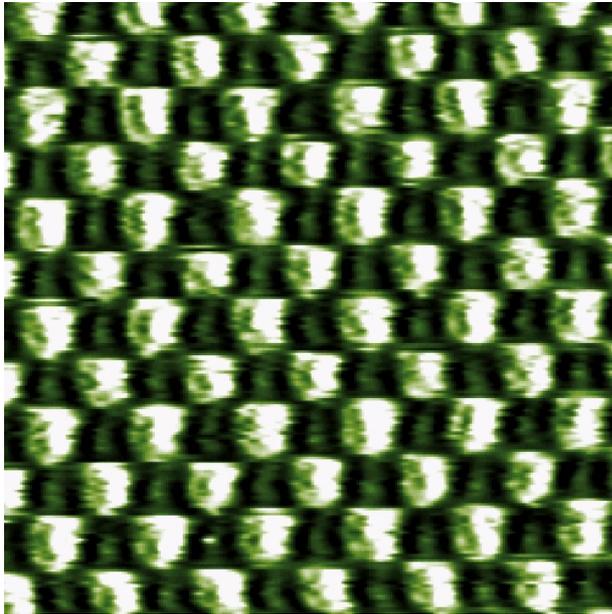


Abbildung 41

Anomale STM-Aufnahme bei einem Bias von $+400 \text{ mV}$ und einem Tunnelstrom von 400 pA .

Bei einigen STM-Aufnahmen wurde eine systematische Abweichung zu den in Kapitel 5.1 beschriebenen Bildern festgestellt, die an dieser Stelle kurz diskutiert werden soll. Die Veränderung wird in der Topographie nur bei positiver Polarität beobachtet und lässt in CITS eine deutliche Spannungsabhängigkeit erkennen. Abbildung 41 zeigt eine dieser anomale topographischen Aufnahmen. Neben den Ru-Atomen, die üblicherweise bei einer Spannung von $+400 \text{ meV}$ abgebildet werden, erscheint noch ein zusätzliches schwaches Maximum am Platz der Sr-Atome.

Die Spannungsabhängigkeit wurde an einer anderen Probe mit einer anderen Spitze untersucht und ist in Abbildung 42 gezeigt. Bei negativem Bias ist zunächst nur der Apexsauerstoff deutlich zu erkennen. Ab etwa -250 mV ist eine allmähliche Zunahme des Tunnelstroms über dem Sr-Atom zu beobachten, bis bei $+300 \text{ mV}$ beiden Maxima schließlich gleiche Intensität besitzen.

In der Aufnahme verlaufen die Erhebungen entlang der $[110]$ -Richtung und erwecken so den Eindruck einer um 45° gedrehten und um einen Faktor $\sqrt{2}$ verkleinerten Elementarzelle. Man könnte daher meinen, dass bei positivem Bias der Ebenensauerstoff zu sehen ist. Eine Abbildung von $\text{O}(1)$ kann jedoch aufgrund der Position der Erhebungen ausgeschlossen werden.

Eine Beobachtung von Sr erscheint ebenfalls unwahrscheinlich, da dessen Beitrag zur Zustandsdichte nahe E_F gering ist und das hier beschriebene Verhalten auch nur in einigen wenigen Bildern festgestellt wurde. Vermutlich handelt es sich um ein 'ghost image' durch einer Doppelspitze. Hierfür spricht, dass zumindest im Fall der CITS-Aufnahme in anderen STM-Bildern (die hier nicht gezeigt sind) eine Verdopplung von markanten Strukturen festgestellt wird. Dennoch ist die Spannungsabhängigkeit sehr ungewöhnlich.

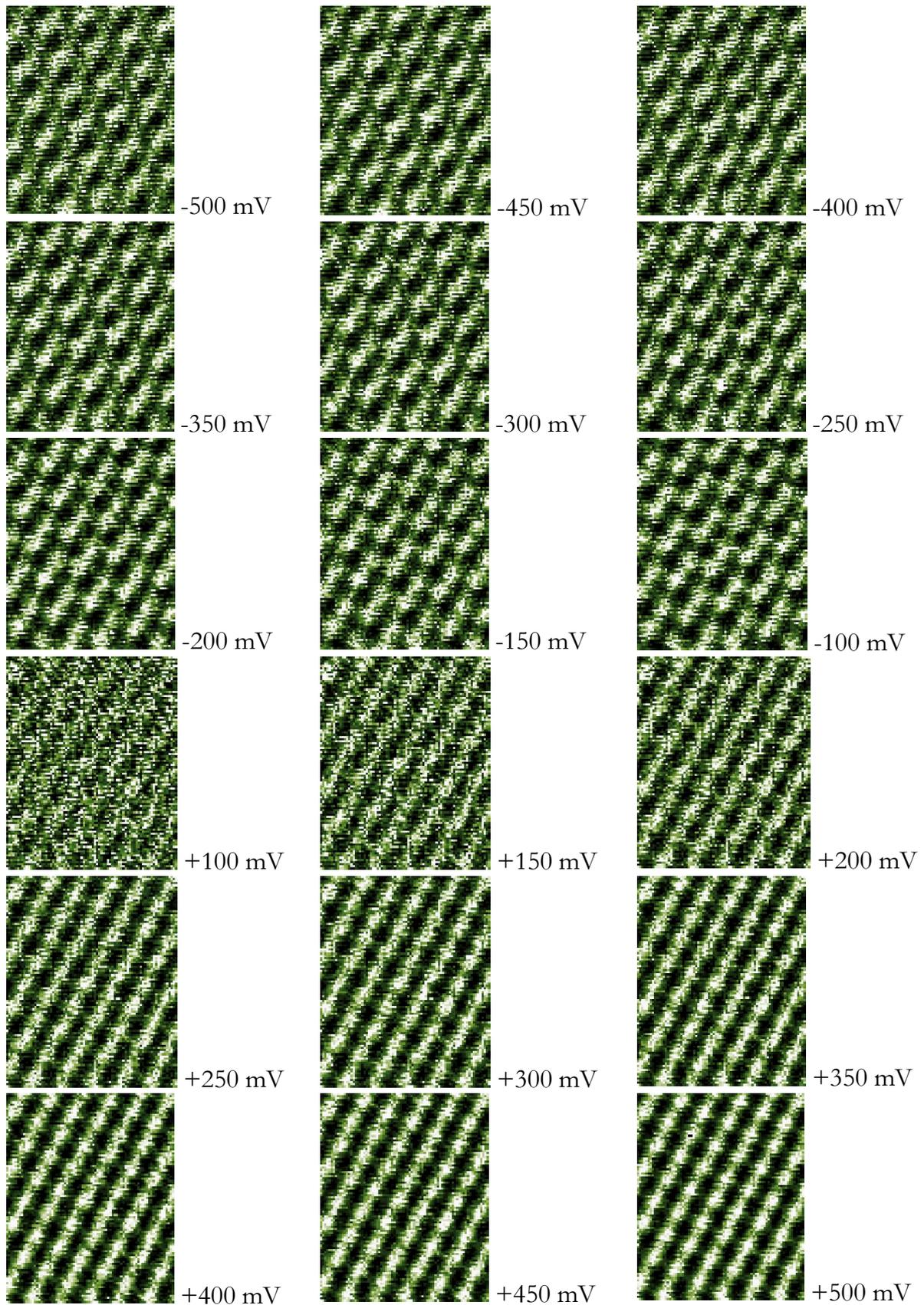


Abbildung 42

Abnormale Spannungsabhängigkeit in CITS auf Sr_2RuO_4 bei einer Aufnahme mit einer Doppelspitze

Ein vergleichbares Verhalten wurde von Nishikawa et al. auf einer Si (111)-7x7-Oberfläche beobachtet und dort mit der Adsorption eines H-Atoms an der W-Spitze erklärt [74]. Während bei negativem Bias nur die W-Spitze zum Tunnelstrom beiträgt, fließt bei positiver Spannung auch ein Teil des Stroms über das adsorbierte H-Atom und führt damit zu einer „Verdopplung“ der Strukturen.

Bei der hier beschriebenen Beobachtung könnte es sich um einen ähnlichen ‘chemischen Kontrast’ der Spitze handeln. Neben der Adsorption eines H-Atoms am Ende der Spitze wäre im hier vorliegenden Fall auch eine Doppelspitze, bestehend aus einem Ir-Atom und einem Pt-Atom, vorstellbar. Letzteres würde zumindest das gleiche Verhalten bei Aufnahmen mit unterschiedlichen Spitzen erklären. Zudem spricht hierfür die bekannte Tendenz von mechanisch hergestellten PtIr-Spitzen, Mehrfachspitzen auszubilden (vgl. auch S. 50).

6 Diskussion

Neben den im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Messungen an Sr_2RuO_4 wurden während dieser Arbeit auch Untersuchungen an dem HTSL BSCCO 2212 durchgeführt. Wie sich herausstellt, zeigen beide Systeme einige auffällige Parallelen, so dass es sich lohnt, sie im Zusammenhang zu diskutieren¹. Dabei soll versucht werden, die Bedeutung von Korrelationen in diesen Verbindungen und deren Einfluss auf Tunnelspektren zu beleuchten. In diesem Kontext ist eine aktuelle Kontroverse über die elektronische Struktur unmittelbar unterhalb von E_F von großer Bedeutung. Diese wurde in beiden Systemen durch scheinbar widersprüchliche ARUPS-Ergebnisse ausgelöst, und zur Erklärung wurden in letzter Zeit unter anderem auch Korrelationseffekte vorgeschlagen. Im Folgenden soll daher zuerst diese Kontroverse kurz skizziert werden, bevor Rückschlüsse für die Tunnelspektren von Sr_2RuO_4 und BSCCO 2212 diskutiert werden.

Zur Klärung der elektronischen Struktur unterhalb von E_F hat ARUPS sowohl bei den HTSL als auch bei Sr_2RuO_4 einen wesentlichen Beitrag geliefert. In letzter Zeit haben jedoch Messungen mit einer höheren Photonenenergie in unmittelbarer Nähe von E_F signifikante Unterschiede im Vergleich zu älteren Untersuchungen ergeben, durch die sich auch die Topologie der Fermioberfläche(n) ändert. In beiden Fällen betreffen die Abweichungen einen kleinen Bereich der Brillouinzone um \bar{M} .

Für Sr_2RuO_4 ergeben die LDA-Rechnungen hier 60 meV *oberhalb* von E_F eine vHS des γ -Bandes mit einem Maximum des Bandes entlang ΓZ und einem Minimum entlang XY . In ARUPS-Messungen mit Photonenenergien von 17 und 21 eV wird dieser Sattelpunkt jedoch knapp *unterhalb* von E_F beobachtet. Die resultierende Fermioberfläche des γ -Bandes steht dadurch im Widerspruch zu den Rechnungen und auch zu dHvA-Messungen. Von Mazin und Singh wurde die Diskrepanz auf die geringe „Nachweistiefe“ und die damit verbundene Oberflächenempfindlichkeit von ARUPS zurückgeführt [75]. Sie zeigen anhand einer Abschätzung (der die Volumen-Bandstrukturrechnungen zugrunde liegt), dass die ARUPS-Ergebnisse mit einer Oberflächenrelaxation der Ru-O(2)-Bindung um 20% erklärt werden *können*. In Anbetracht des zweidimensionalen Charakters von Sr_2RuO_4 und der schwachen Bindung zwischen den Ebenen erscheint eine derartig starke Relaxation jedoch unwahrscheinlich. Andere, bisher unveröffentlichte Rechnungen zur elektronischen Struktur der Oberfläche zeigen auch, dass die vHS selbst bei einer Oberflächenrelaxation oberhalb von E_F bleibt [76]. In neueren ARUPS-Messungen bei $h\nu = 26,4$ eV kreuzt das γ -Band entlang ΓZ die Fermienergie. Damit liegt die vHS oberhalb von E_F und die Fermioberflächen stimmen mit den Rechnungen überein.

Für BSCCO 2212 sind die Resultate der ARUPS-Messungen ähnlich verwirrend: bei einer Photonenenergie von 21 eV wird knapp unterhalb von E_F bei \bar{M} eine vHS beobachtet [88]. Ähnlich wie bei Sr_2RuO_4 schneidet bei $h\nu = 33$ eV das entsprechende

¹ Auf eine getrennte Darstellung der Messungen an BSCCO wird verzichtet, da zu dieser Substanz schon mehrere umfangreiche Untersuchungen vorliegen und an dieser Stelle nur eine Interpretation bereits bekannter Spektren im normalleitenden Zustand erfolgt. Eine Zusammenfassung der Eigenschaften, die im Kontext dieser Diskussion von Bedeutung sind, findet sich in Anhang A.

Band entlang ΓZ die Fermienergie und die vHS verschwindet, um bei 50 eV wieder zu erscheinen (vgl. Abbildung 48 im Anhang A). Ein Vergleich mit LDA-Rechnungen zeigt für BSCCO 2212 bei $h\nu = 21$ eV eine Übereinstimmung der Fermioberflächen und bei 33 eV einen Widerspruch. Allerdings tritt in den Rechnungen keine vHS auf: durch eine „vermeidene Kreuzung“ des CuO_2 -Bandes mit dem BiO-Band (die entsprechenden Zustände zeigen eine merkliche Hybridisierung) wird das Maximum des CuO_2 -Bandes entlang ΓZ und damit auch die vHS unterdrückt [98].

Eine Sattelpunkt führt zu einer Singularität in der Zustandsdichte und damit zu einer sehr auffälligen Struktur in der DOS. Diese sollte auch in Tunnelspektren erkennbar sein, besonders wenn sie in der Nähe der Fermienergie liegt. Bei Sr_2RuO_4 betrifft die Kontroverse das γ -Band, welches in den Tunnelspektren unglücklicherweise nicht nachweisbar ist, da es durch die beiden anderen Bänder vollständig verdeckt wird (vgl. Kapitel 5.5). Zumindest zeigen die Messungen an Sr_2RuO_4 aber, dass eine vHS (nämlich die des β -Bandes) in Tunnelspektren tatsächlich beobachtet werden *kann*. Für BSCCO 2212 wird allgemein davon ausgegangen, dass nur zwei entartete CuO_2 -Bänder E_F kreuzen. Damit entfallen bei der Interpretation der Tunnelspektren für BSCCO 2212 die Komplikationen, die sich bei Sr_2RuO_4 aus dem Umstand ergeben, dass sich die Zustände der drei Bänder nahe E_F in unterschiedlichem Abstand zur Oberfläche befinden und eine unterschiedliche Dispersion senkrecht zur Spaltebene besitzen. Temperaturabhängige Widerstandsmessungen zeigen außerdem, dass die Kohärenzlänge dieser Bänder entlang der c-Achse – im Gegensatz zu Sr_2RuO_4 – selbst bei niedrigen Temperaturen kleiner ist als die Gitterkonstante [54,77]. Die Anisotropie von BSCCO 2212 ist also deutlich ausgeprägter als die von Sr_2RuO_4 , so dass die differentielle Leitfähigkeit nahe E_F in guter Näherung proportional zur DOS der CuO_2 -Bänder sein sollte.

Abbildung 43 zeigt Tunnelspektren einer leicht unterdotierten BSCCO-2212-Probe, aufgenommen bei verschiedenen Temperaturen (weitere Spektren auch bei tieferer Temperatur sind in Abbildung 16 zu sehen). Die Spektren im normalleitenden Zustand (281 K und 160 K) zeigen, abgesehen von einer zu positivem Bias leicht abfallenden Leitfähigkeit und der Andeutung eines Pseudogaps [43], keine auffälligen Strukturen. Insbesondere ergibt sich aus den Tunnelspektren *kein* Hinweis auf eine vHS bei -20 meV – im übrigen auch nicht bei einer anderen Bindungsenergie. Damit weichen die Tunnelspektren signifikant von den ARUPS-Untersuchungen mit $h\nu = 21$ eV ab (an dieser Stelle sollte nochmals erwähnt werden, dass die hier gezeigten Kurven nur eine Reproduktion bereits bekannter Messungen darstellen). Weder in STS-Untersuchungen anderer Arbeitsgruppen [43,78,79] noch in Supraleiter-Isolator Supraleiter-(SIS)-Tunnelspektren [80,81,82,83] sind Hinweise auf eine vHS nahe E_F zu finden.

Zusammen mit den ARUPS-Messungen bei einer Photonenenergien von 33 eV stellen die Tunnelspektren die Existenz einer vHS nahe E_F für BSCCO 2212 in Frage. Dies ist insofern von Bedeutung, als eine solche bisher als Eigenheit aller HTSL angenommen wird. Diese Annahme stützt sich im wesentlichen auf die Ergebnisse winkelaufgelöster Photoemission.

In einigen Modellen zur Hochtemperatur-Supraleitung wird die vHS an E_F als so bedeutend eingeschätzt, dass sogar die hohe Übergangstemperatur in den HTSL auf diese vHS und die damit verbundenen hohen Zustandsdichte nahe der Fermienergie

zurückgeführt wird. Diese Modelle sind unter der Bezeichnung van-Hove-Szenario bekannt. In Tabelle 2 sind HTSL (und verwandte Verbindungen) aufgelistet, bei denen mit ARUPS eine vHS beobachtet wurde.

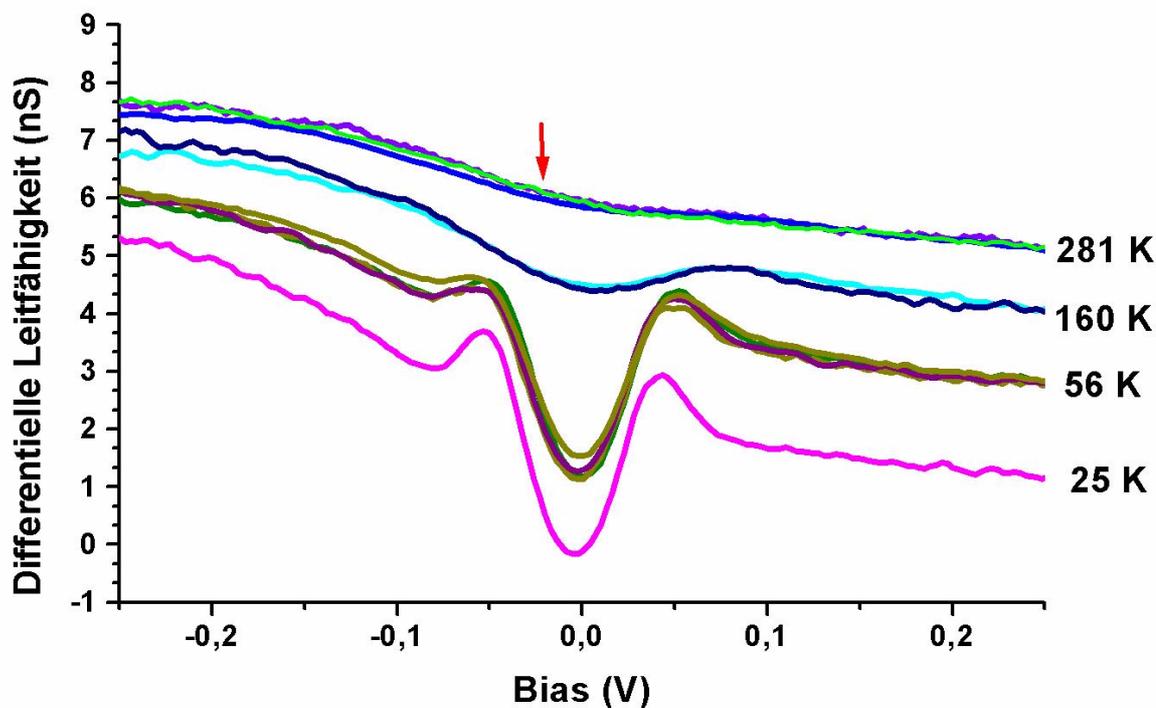


Abbildung 43

Tunnelspektren einer leicht unterdotierte BSCCO 2212-Probe. Mit einem Pfeil ist die energetische Lage der in ARUPS (bei $h\nu = 21$ eV) beobachteten vHS markiert.

	T_c	E_{vHS}	
$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	92	<10 [84]	? [85]
$YBa_2Cu_4O_8$	82	<19 [84,86]	
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$	92	<30 [87,88]	? [89]
$Bi_2(Sr_{0,97},Pr_{0,03})_2Cu_2O_6$	9	<30 [90]	? [89]
Sr_2RuO_4	1,5	17 [15,16]	? [17]

Tabelle 2

Übersicht zu den zweidimensionalen perovskitartigen Supraleitern, bei denen mit ARUPS eine vHS nahe E_F beobachtet wurde. Bei den mit einem Fragezeichen versehenen Substanzen hängt es von der Photonenenergie ab, ob die vHS beobachtet wird oder nicht.

Ein Blick in Tabelle 2 zeigt, dass die beobachtete Abhängigkeit der ARUPS-Spektren von der Photonenenergie sich nicht auf Sr_2RuO_4 und BSCCO 2212 beschränkt. Auch bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ und BSCCO 2201 wurde ein ähnliches Verhalten festgestellt. Es stellt sich natürlich die Frage, wie diese Veränderung der Spektren mit der Energie der eingestrahlten Photonen zu erklären ist. Da die Ursache hierfür möglicherweise auch eine Erklärung für die Unterschiede zwischen ARUPS- und dHvA-Messungen bei Sr_2RuO_4 und ARUPS- und STS-Messungen bei BSCCO 2212 liefert, werden im folgenden einige Überlegungen hierzu vorgestellt. Eine zufriedenstellende Antwort kann an dieser Stelle aber nicht gegeben werden.

Obwohl die Abhängigkeit von der Photonenenergie in allen Verbindungen sehr ähnlich ist, ist es nicht klar, ob sich eine einheitliche Erklärung finden lässt – zu groß sind die Unterschiede der elektronischen Struktur nahe E_F . Die bisher vorgeschlagenen Erklärungsversuche beziehen sich auch sehr stark auf die spezifischen Eigenschaften einzelner Verbindungen und lassen sich nicht ohne weiteres verallgemeinern.

Bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ wurde die Änderung der ARUPS-Spektren mit der Photonenenergie zuerst beobachtet. Aufgrund umfangreicher Messungen mit unterschiedlicher Polarisation führen Schabel *et al.* die entsprechende Struktur nahe \bar{M} auf einen Oberflächenzustand der CuO-Ketten zurück [85]. Diese Interpretation wurde (etwas unglücklich) von Puchkov *et al.* direkt auf Sr_2RuO_4 übertragen, obwohl dort keine den Ketten vergleichbaren Strukturen existieren [17]. Die in Kapitel 5.6 beschriebenen ortsaufgelösten Messungen der differentiellen Leitfähigkeit von Sr_2RuO_4 lassen ebenfalls Zweifel an dieser Interpretation aufkommen.

Für BSCCO 2212 haben Bansil und Lindroos gezeigt, dass ein scheinbares Verschwinden der vHS bei bestimmten Photonenenergien auch durch Matrixelementeffekte bzw. durch eine Struktur der Endzustände erklärt werden kann [91]. Für die Rechnungen wurde die Existenz einer vHS aber explizit vorausgesetzt und dazu das BiO-Band entsprechend zu einer höheren Energie verschoben. Die oben gezeigten Tunnelspektren stellen aber gerade die Existenz dieser vHS in Frage und damit natürlich auch diesen Erklärungsversuch. Die Endzustände in der Tunnelspektroskopie befinden sich (für Untersuchungen der besetzten Zustandsdichte) in der Spitze. Zahlreiche STS-Untersuchungen haben bisher noch keine Anzeichen dafür ergeben, dass PtIr-Spitzen nahe E_F eine auffällig strukturierte DOS besitzt, die eine Beobachtung der vHS verhindern würde.

Einen sehr interessanten und vielversprechenden Ansatz zur Beschreibung der ARUPS-Spektren von Sr_2RuO_4 verfolgen Liebsch und Lichtenstein in einer aktuellen Veröffentlichung [76]. Mit einer erweiterten Bandstrukturrechnung („LDA+U“) wird explizit der Einfluss von Korrelationen auf Anregungsspektren berechnet. Wegen der geringen Bandbreite von α und β spielen Korrelationseffekte in diesen Bändern eine größere Rolle als im γ -Band. Durch die starke Renormierung infolge der Bildung eines Lochs bei der Photoionisation kommt es jedoch - unter Berücksichtigung von Luttingers Theorem - zu einem Ladungstransfer von α und β in das γ -Band. Dadurch wird die Fermienergie in diesem Band zu einer höheren Energie verschoben. Obwohl das γ -Band selbst also nur eine geringe Renormierung erfährt, führen Korrelationseffekte in den *anderen* Bändern zu einer Veränderung der Lage dieses Bandes in den Photoemissionsspektren. Da die in den Rechnungen benutzten Werte für die Coulomb-

Wechselwirkung ($U = 1,5$ eV) und Austausch-Wechselwirkung ($J = 0,2$ eV) mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sind, können die Autoren aber keine Aussage darüber gemacht werden, ob die vHS tatsächlich unter die Fermienergie rutscht. Für das α -Band ergeben die Rechnungen in quantitativer Übereinstimmung mit den ARUPS-Messungen jedenfalls eine erhebliche Verminderung der Bandbreite.

Die Rechnungen sind also in der Lage, die beobachteten Abweichungen zwischen den LDA-Rechnungen und den ARUPS-Messungen qualitativ und z.T. auch quantitativ zu erklären. Dies zeigt, dass bei der Interpretation der ARUPS-Spektren von Sr_2RuO_4 Korrelationseffekte berücksichtigt werden müssen.

In Bezug auf Korrelationseffekte gibt es bei der Untersuchung der besetzten Zustandsdichte keinen prinzipiellen Unterschied zwischen Photoemission und Tunnelspektroskopie: vereinfacht gesprochen wird in beiden Fällen ein Elektron entfernt, wodurch sich lokal die Elektronenzahl verändert. Dies kann in einem korrelierten System zu einer Verschiebung der Energieeigenwerte führen. Es überrascht daher nicht, dass auch in den Tunnelspektren eine deutliche Renormierung der Strukturen nahe E_F erkennbar ist. Der Trend entspricht qualitativ den Vorhersagen, allerdings ist die Renormierung in den Tunnelspektren stärker als in den Rechnungen und in den ARUPS-Messungen. Dieser Unterschied lässt sich möglicherweise ebenfalls auf Korrelationseffekte zurückführen.

Der wesentliche Unterschied zwischen ARUPS und Tunnelspektroskopie ist die Energieskala der Anregung. Effekte, die von der Energie der Endzustände abhängen, werden in der Rechnung von Liebsch und Lichtenstein jedoch nicht berücksichtigt. Beim Tunnelprozess ändert sich die Energie des Elektrons kaum. In der Photoemissionsspektroskopie dagegen ist die Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand typischerweise einige -zig Elektronenvolt. Durch die Wechselwirkung des angeregten Elektrons mit dem zurückbleibenden Loch kann es zu einer Energieverschiebung kommen, die explizit von der Anregungsenergie abhängt. Damit ließe sich zum einen der Unterschied zwischen ARUPS und STS, zum anderen aber auch die Abhängigkeit der ARUPS-Spektren von der Photonenenergie erklären. Eine quantitative Abschätzung dieser Prozesse höherer Ordnung ist jedoch sehr aufwändig und gegenwärtig noch nicht möglich.

Obwohl es eine phänomenologische Analogie zwischen Sr_2RuO_4 und den Kupraten bezüglich der ARUPS-Spektren gibt, ist es aus mehreren Gründen fraglich, ob die oben skizzierte Beschreibung von Sr_2RuO_4 ohne weiteres auf BSCCO 2212 übertragen werden kann. Die Rechnungen von Liebsch und Lichtenstein legen nahe, dass die beobachtete Verschiebung der vHS in Sr_2RuO_4 ein Multiband-Effekt ist, der voraussetzt, dass mehrere Bänder die Fermienergie kreuzen. Genau dies ist in BSCCO 2212 jedoch nach übereinstimmender Auffassung nicht der Fall. Es ist nicht klar, ob ein vergleichbarer Transfer von Elektronen zwischen verschiedenen Bändern auch durch einen anderen Mechanismus möglich ist. Ein weiteres Argument gegen Korrelationen als Ursache für die Energieabhängigkeit ergibt sich aus dem orbitalen Charakter der Zustände nahe E_F . Für Sr_2RuO_4 liegt die Fermienergie im Bereich von Bändern mit starkem $\text{Ru}4d^4$ -Charakter. In diesen d-Orbitalen gibt es eine starke Coulomb-Wechselwirkung U . Die Lokalisierung (geringe Bandbreite) in Verbindung mit dem Hubbard-Potential erklären die massive Auswirkungen der Korrelationen auf die Spektren. Bei den HTSL besitzen die Zustände nahe E_F dagegen vor allem $\text{O}2p$ -

Charakter. In den p-Orbitalen spielen Korrelationen erfahrungsgemäß eine geringere Rolle¹ und nur über die Hybridisierung mit Cu erwartet man am Sauerstoff merkliche Korrelationseffekte.

Trotzdem erscheint es plausibel, die beobachteten Unterschiede in ARUPS- und STS-Messungen mit Korrelationseffekten in Zusammenhang zu bringen. Hierfür spricht nicht zuletzt, dass das Verhalten von BSCCO 2212 von dem einer Fermiflüssigkeit abweicht. Dies lässt sich sowohl in winkelaufgelöster Photoemission [92] als auch in der Tunnelspektroskopie (s. Abbildung 43) an einer Unterdrückung von spektralem Gewicht an E_F erkennen - dem sogenannten Pseudogap. Es ist jedoch nicht klar, ob sich die Korrelationen auf die Coulomb-Wechselwirkung U zurückführen lassen.

Die Messungen an Sr_2RuO_4 haben gezeigt, dass Korrelationen auch in der Tunnelspektroskopie einen starken Einfluss auf die Spektren haben. Eine Interpretation der Tunnelspektren in einem einfachen Einteilchenbild kann in einem solchen Fall zu falschen Schlüssen führen. Auf die Kontroverse an BSCCO 2212 übertragen bedeutet dies, dass aus der Nicht-Beobachtung der vHS nicht ohne weiteres geschlossen werden kann, dass eine solche nicht existiert. Vielmehr muss damit gerechnet werden, dass die Eigenheiten des Anregungsprozesses die Spektren beeinflussen. Mit den verschiedenen Untersuchungsmethoden werden dann unterschiedliche Anregungszustände des Systems untersucht.

¹ Das Hubbard-Modell beschreibt eine lokale (*on site*) Korrelation. Um im Rahmen des Modells zu bleiben, darf an dieser Stelle nicht das im Vergleich zu Ru große Coulomb-Potential von Cu $3d^9$ eingesetzt werden.

Anhang A: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$

Nach dem Aufbau der STM-Apparatur wurde $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (BSCCO 2212) als Testsystem für erste Messungen ausgewählt. Da schon zahlreiche STM- und STS-Untersuchungen an dieser Verbindung durchgeführt wurden, können die eigenen Messungen mit diesen verglichen werden. An mehreren Stellen dieser Arbeit werden die eigenen Ergebnisse zu $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (BSCCO 2212) gezeigt und z.T. auch diskutiert, so dass hier eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Eigenschaften gegeben werden soll. Der Schwerpunkt liegt wie schon bei Sr_2RuO_4 auf der elektronischen Struktur.

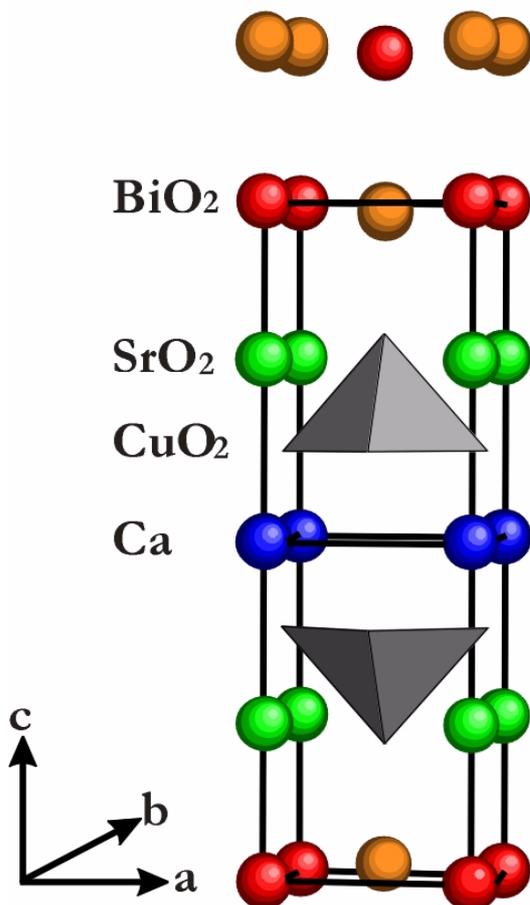


Abbildung 44

Kristallstruktur von $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$. Abgebildet ist die primitive Einheitszelle mit den Gittervektoren $a = b = 3,83 \text{ \AA}$, $c = 15,43 \text{ \AA}$. Ähnlich wie bei Sr_2RuO_4 sind zwei aufeinanderfolgende primitive Einheitszellen $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ gegeneinander versetzt. Damit ergibt sich letztlich eine Einheitszelle mit $a = b = 5,41 \text{ \AA}$, $c = 30,861 \text{ \AA}$.

BSCCO 2212 besitzt eine (*pseudo*-) tetragonal raumzentrierte Kristallstruktur (Raumgruppe $I/4mmm$) mit den Gittervektoren $a = b = 5,41 \text{ \AA}$ und $c = 30,87 \text{ \AA}$. In Röntgenbeugung wird eine inkommensurable Volumen-Überstruktur mit einer Periodizität von $\sim 4,8 \times b$ beobachtet [93], die auch in den eigenen STM-Aufnahmen (Abbildung 12 - 15) deutlich zu erkennen ist. Diese lässt sich auf unterschiedliche Gitterparameter der BiO- bzw. SrO-Ebene zurückzuführen. Aufgrund experimenteller Schwierigkeiten sind die Details der Überstruktur noch nicht eindeutig geklärt, die

überwiegende Anzahl der Modelle geht jedoch von einer starken Modulation der BiO-Ebenen aus, verbunden mit dem Einbau von zusätzlichem Sauerstoff in diesen Ebenen [94].

Bandstruktur

Zu BSCCO 2212 liegen eine Reihe von LDA-Bandstrukturrechnungen vor [95,96,97,98,99]. Diese berücksichtigen allerdings nicht den Einfluss von Elektron-Elektron-Korrelationen. Die Ergebnisse sind folglich mit Vorsicht zu genießen.

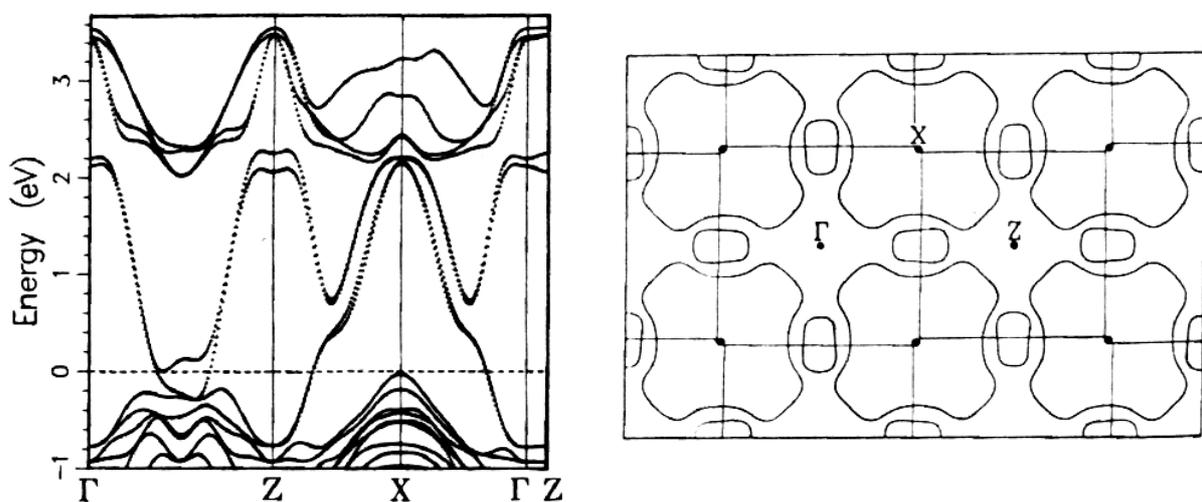


Abbildung 45

Links: Bandstruktur von BSCCO 2212 nach Krakauer *et al.* [97]. Rechts: die aus der Bandstruktur abgeleitete Fermioberfläche.

Abbildung 45 zeigt die Bandstruktur von BSCCO 2212 und die daraus abgeleiteten Fermioberflächen (die Hochsymmetrierichtungen in der dreidimensionalen Brillouinzone können Abbildung 21 rechts entnommen werden). Bei der Berechnung blieb die Volumen-Überstruktur unberücksichtigt. Herman *et al.* weisen aber darauf hin, dass die detaillierte Struktur der BiO-Ebenen die Bandstruktur erheblich beeinflusst [96]. Eine Modifikation aufgrund der Überstruktur kann also nicht ausgeschlossen werden.

Zwei nahezu entartete antibindende $\text{Cu}4d_{x^2-y^2}-\text{O}2p_{x,y}$ Bänder der CuO_2 -Ebenen kreuzen E_F . Diese Bänder besitzen große lochartigen Fermioberflächen um X. Außerdem kreuzt noch ein BiO-abgeleitetes Band die Fermienergie, woraus eine zusätzliche elektronenartige Fermioberflächen um \bar{M} resultiert. Die Existenz einer zweiten Fermioberfläche führt dazu, dass selbst für stöchiometrisches BSCCO 2212 das CuO_2 -Band weniger als halbgefüllt ist.

Die Bandstrukturrechnungen liefern Hinweise auf eine erhebliche Hybridisierung der CuO_2 - und BiO-Bänder. Damit kommt den BiO-Ebenen in BSCCO 2212 eine ähnliche

Bedeutung zu, wie den CuO-Ketten in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$, allerdings mit dem Unterschied, dass Korrelationen in den BiO-Ebenen eine geringere Rolle spielen [95]. Die Dispersion entlang der c-Achse ist gering ($<0,1$ eV). Dies spiegelt sich in einer ähnlichen Form der Fermioberflächen um Γ und Z wider. Eine Entkopplung der Ladungsträger in den CuO_2 -Doppelebenen und in den BiO-Doppelebenen unterstreicht die zweidimensionale elektronische Struktur von BSCCO 2212 und erklärt die leichte Spaltbarkeit zwischen den BiO-Ebenen sein. In Abbildung 46 ist die berechnete Zustandsdichte nach Krakauer *et al.* abgebildet. O(1) entspricht dem Sauerstoff der CuO_2 -, O(2) dem der SrO- und O(3) dem der BiO-Ebene.

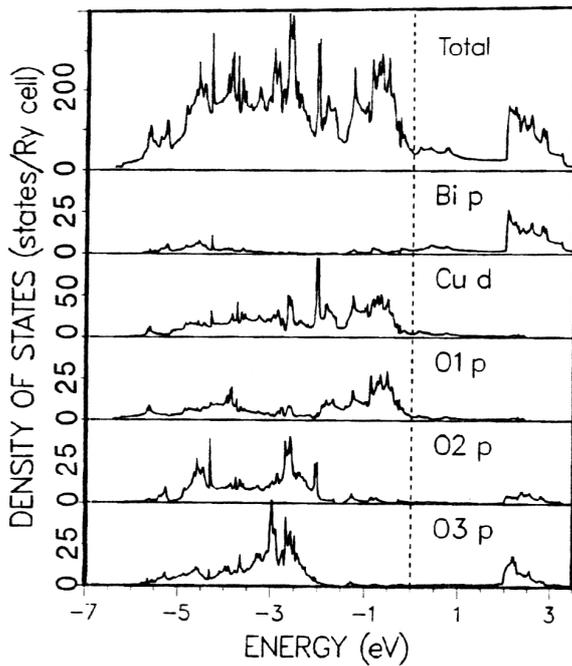


Abbildung 46

Zustandsdichte von BSCCO 2212 nach [97]. Zu beachten ist die endliche Zustandsdichte von Bi bei E_F . Zur Zustandsdichte an E_F tragen bei: Bi (14%), Cu (15%), O(1) 38,4%, O(2) (12%) und O(3) 20,6% [98].

ARUPS

Die leichte Spaltbarkeit macht BSCCO 2212 für ARUPS-Untersuchungen attraktiv und entsprechend liegen eine große Anzahl von Veröffentlichungen vor. Eine erst kürzlich beobachtete Veränderung der Spektren mit der Photonenenergie [100,101,102,103] hat hier jedoch für einige Aufregung gesorgt und solange die Ursache hierfür nicht geklärt ist, sind die ARUPS-Ergebnisse nahe E_F mit Vorsicht zu genießen. Die Resultate der verschiedenen ARUPS-Messungen sind in Abbildung 47 a) und b) zusammengefasst. In Messungen bei einer Photonenenergie von 22 eV wird in Übereinstimmung mit den Bandstrukturrechnungen eine lochartige Fermioberfläche um X (Y) beobachtet, die den entarteten antibindenden $\text{Cu}4d_{x^2-y^2}-\text{O}2p_{x,y}$ Bändern zugeordnet wird [104,105,106,107]. Auffällig ist ein flacher Bereich dieser Bänder um \bar{M} , der von Ma *et al.* als ausgedehnte vHS identifiziert wurde [88]. Aufgrund neuer ARUPS-Messungen bei einer

Photonenenergie von 33 eV stellen Chuang *et al.* die Existenz der vHS bei \bar{M} jedoch in Frage und schlagen eine elektronenartige Fermioberfläche um Z (Γ) vor.

Eine Bestimmung der Volumen-Fermioberfläche(n) von BSCCO 2212 mit anderen Methoden steht noch aus - wegen der notwendigen hohen Felder zur Unterdrückung der Supraleitung und der intrinsischen Unordnung durch die nicht-stöchiometrische Zusammensetzung, konnten in BSCCO 2212 bisher keine dHvA- bzw. Shubnikov-de-Haas-Messungen (SdH) durchgeführt werden.

Eine Gemeinsamkeit aller ARUPS-Untersuchungen ist, dass im Gegensatz zu den Bandstrukturrechnungen keine BiO-abgeleitete Fermioberfläche beobachtet wird. Als Ursache hierfür wird von Dessau *et al.* die von der idealen Stöchiometrie abweichende Zusammensetzung und die Überstruktur diskutiert [104]. Es ist aber auch bekannt, dass LDA-Rechnungen dazu tendieren, Bandlücken nahe E_F zu unterschätzen [108], so dass damit gerechnet werden muss, dass das BiO-Band zu höherer Energie verschoben ist und die kleinen Elektronentaschen des Bi-O-Bandes um \bar{M} verschwinden.

In STM-Messungen an BSCCO 2212 beobachten Manabe *et al.* eine Abhängigkeit der Oberflächenstruktur von der Biasspannung [38]. Aus dieser folgern sie, dass nahe E_F die CuO_2 -Ebenen beobachtet werden, während für Spannungen $U > +100$ mV die BiO-Ebenen abgebildet werden. Damit geben die STM-Untersuchungen einen indirekten Hinweis auf ein isolierende Verhalten der BiO-Ebenen.

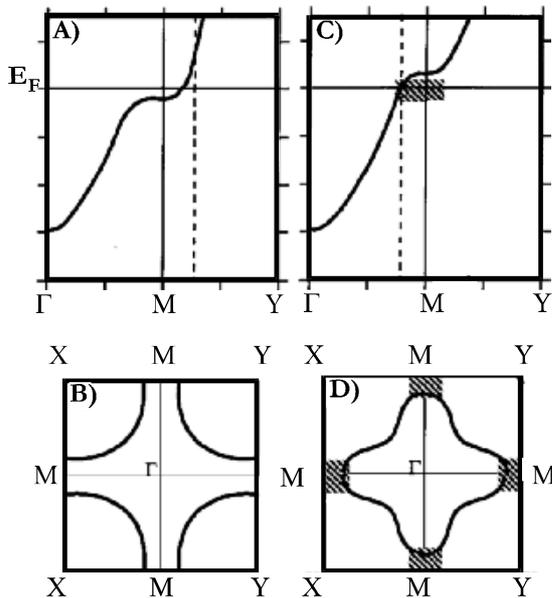


Abbildung 47

Mit ARUPS gemessene Fermioberflächen von BSCCO 2212 nach [89].

(A) bei einer Photonenergie von 22 eV

(D) bei einer Photonenergie von 33 eV

In den oberen Bildern ist der Verlauf des entsprechenden Bandes schematisch dargestellt.

Anhang B: Rastereinheit

In Kapitel 3.1.4 wurden die Eigenschaften der Rastereinheit beschrieben. Bei dem verwendeten Röhrenscanner handelt es sich um eine Sonderanfertigung der Firma Physikalische Instrumente¹, bei der sich am Ende des Röhrens eine auf Masse gelegte Ringelektrode befindet. Diese dient der elektrischen Abschirmung der Spitze gegen die Streufelder der Rasterelektroden.

Die beobachteten unterschiedlichen Werte der Empfindlichkeit Δx und Δy könnten auf eine unterschiedlichen „effektive“ Länge, verursacht durch eine ungleichmäßige Klebung, hindeuten. Eine partielle Depolarisation des Röhrenscanners aufgrund einer zu hohen Spannung oder mechanischer Belastung beim Spitzentransfer kann ebenfalls nicht ausgeschlossen werden. Die gemessenen temperaturabhängigen Werte der Empfindlichkeit des Röhrenscanners weichen deutlich von der im Datenblatt gefundenen Kurven (s. Abbildung 48) ab. Zudem weist die Rastereinheit unabhängig von der Temperatur eine sehr starke Drift auf. Die Ursache für dieses Verhalten konnte nicht geklärt werden, es empfiehlt sich daher, den Röhrenscanner vor weiteren Messungen auszutauschen.

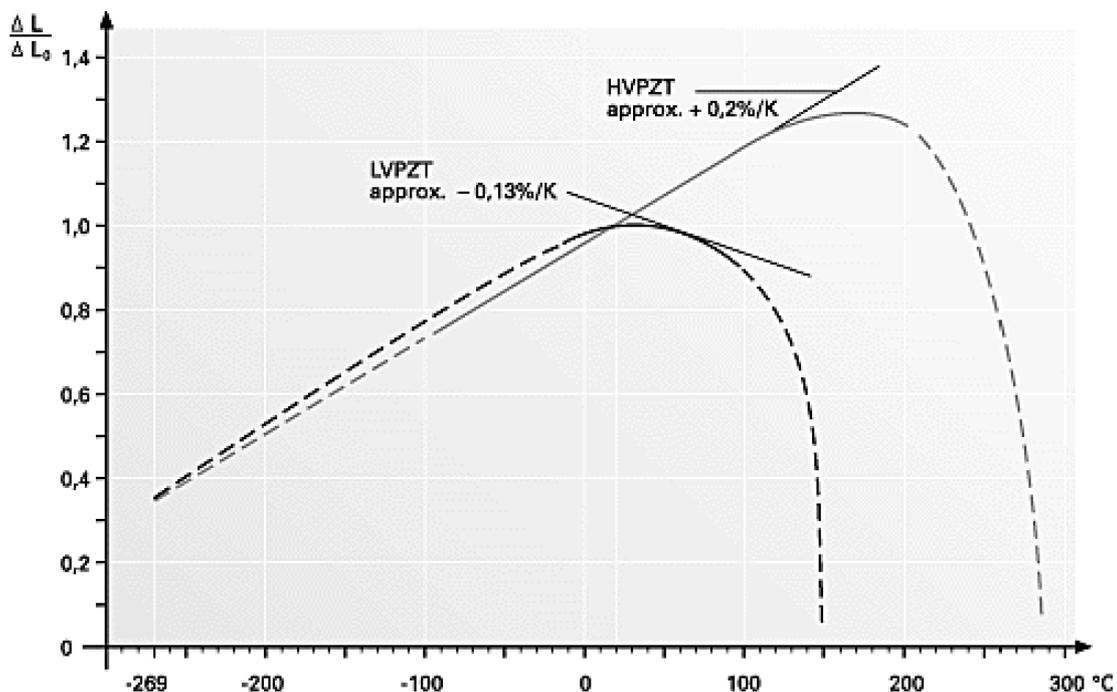


Abbildung 48

Temperaturabhängigkeit des Piezoeffekts bei Blei-Zirkonat-Titanat (PZT) Piezokeramiken. Der verwendete Röhrenscanner ist für niedrige Spannungen ausgelegt, sein Verhalten wird durch die Kurve LVPZT wiedergegeben (nach [109]).

¹ PI Ceramic GmbH Lindenstraße D-07589 Lederhose/Thüringen

Schlusswort

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. An erster Stelle ist hier Prof. Dr. H. Rietschel (†) zu nennen, der mir überhaupt erst die Möglichkeit zur Promotion am IFP bot. Zu großem Dank bin ich auch Prof. Dr. T. Schimmel verpflichtet, der sich nach dem frühen Tod von Prof. Dr. H. Rietschel bereit erklärte, das Referat zu übernehmen. Prof. Dr. H. v. Löhneysen schließlich danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Die Mitglieder der Gruppe Elektronenspektroskopie haben mit zahlreichen Anregungen zu dieser Arbeit beigetragen. Ganz besonderen Dank schulde ich hier Dr. S. Schuppler für die vielen hilfreichen Ratschläge und die stete Diskussionsbereitschaft. Dr. N. Nücker und S. Gerhold überließen mir die Kristalle, an denen ich meine Messungen durchführte und S. Gerhold fertigte die LEED-Aufnahmen der Sr_2RuO_4 -Proben an. B. Scheerer stand mir mit seiner Erfahrung bei den Konstruktionsaufgaben zur Seite.

Dr. M. Merz und D. Ernst möchte ich für die Durchführung der T_c -Messungen danken. S. Massing fertigte zahlreiche Laue-Aufnahmen und war mir bei Problemen mit der UHV-Anlage behilflich.

M. Stenzel (†) war stets zur Stelle, wenn einer der Rechner seinen Dienst versagte.

Der Beitrag der feinmechanischen Werkstatt zum Gelingen dieser Arbeit kann nicht überschätzt werden. Stellvertretend möchte ich mich hier bei B. Grüninger bedanken, der auf unbürokratische Weise dafür sorgte, dass es beim Aufbau der Anlage zu keinem Stillstand kam. Zu großem Dank bin ich auch den Mitarbeitern der elektronischen Werkstatt verpflichtet, stellvertretend möchte ich hier G. Ludwig nennen.

Literaturverzeichnis

- [1] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986)
- [2] J. J. Randall, R. Ward, *J. Am. Phys. Soc.* **81**, 2629 (1959)
- [3] F. Lichtenberg, A. Catana, J. Mannhart, D. G. Schlom, *J. Appl. Phys.* **60**, 1138 (1992)
- [4] Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz, F. Lichtenberg, *Nature* **372**, 532 (1994)
- [5] A. V. Puchkov, M. C. Schabel, D. N. Basov, T. Startseva, G. Cao, T. Timusk, Z.-X. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2747 (1998)
- [6] I. I. Mazin, D. J. Singh, *cond-mat/9902193* (1999)
- [7] O. Friedt, M. Braden, *persönliche Mitteilung*
- [8] T. M. Rice, M. Sigrist, *J. Phys. Cond.: Matt* **7**, L643 (1995)
- [9] G. M. Luke, Y. Fudamoto, K. M. Kojima, M. I. Larkin, J. Merrin, B. Nachumi, Y. J. Uemura, Y. Maeno, Z. Q. Mao, Y. Mori, N. Nakamura, M. Sigrist, *Nature* **394**, 558 (1998)
- [10] K. Ishida, H. Mukuda, Y. Kitaoka, K. Asayama, Z. Q. Mao, Y. Mori, Y. Maeno, *Nature* **396**, 658 (1998)
- [11] A. P. Mackenzie, R. K. W. Haselwimmer, A. W. Tyler, G. G. Lonzarich, Y. Mori, S. Nishizaki, Y. Maeno, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 161 (1998)
- [12] A. P. Mackenzie, S. R. Julian, A. J. Diver, G. J. McMullan, M. P. Ray, G. G. Lonzarich, Y. Maeno, S. Nishizaki, T. Fujita, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3786 (1996)
- [13] E. Ohmichi, H. Adachi, Y. Mori, Y. Maeno, T. Ishiguro, T. Oguchi, *Phys. Rev. B* **59**, 7263 (1999)
- [14] T. Oguchi *Phys. Rev. B* **51**, 1385 (1995)
- [15] D. H. Lu, M. Schmidt, T. R. Cummins, S. Schuppler, F. Lichtenberg, J. G. Bednorz, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4845 (1996)
- [16] T. Yokoya, A. Chainani, T. Takahashi, H. Katayama-Yoshida, M. Kasai, Y. Tokura *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3009 (1996)
T. Yokoya, A. Chainani, T. Takahashi, H. Katayama-Yoshida, M. Kasai, Y. Tokura *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2271 (1997)
- [17] A. V. Puchkov, Z.-X. Shen, T. Kimura, Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **58**, R13322 (1998)
- [18] E. H. Synge, *Phil. Mag* **6**, 356 (1928)

-
- [19] E. A. Ash, G. Nicholls, *Nature* **237**, 510 (1972)
- [20] R. D. Young, J. Ward, R. Scire, *Rev. Sci. Instrum.* **43**, 999 (1972)
- [21] G. Binnig, H. Rohrer, *Helv. Phys. Acta* **55**, 726 (1982)
- [22] E. Wolf „*Principles of Electron Tunneling Spectroscopy*“, Oxford University Press, New York (1989)
- [23] „*Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy*“, hrsg. von T. Wolfram, Springer-Verlag Berlin (1978)
- [24] J.G. Simmons, *J. Appl. Phys.* **34**, 1793 (1963)
- [25] J. A. Stroscio, R. M. Feenstra, A. P. Fein, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2579 (1986)
R.M. Feenstra, J.A.Stroscio, A. P. Fein, *Surf. Sci.* **181**, 295 (1987)
- [26] I. Giaever, *Phys. Rev. Lett.* **5**, 147 (1960)
- [27] J. Bardeen *Phys. Rev. Lett.* **6**, 57 (1961)
- [28] J. Tersoff, D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1998 (1983)
- [29] J. Tersoff, D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **31**, 805 (1995)
- [30] M. Tsukada, K. Kobayashi, N. Isshiki, S. Watanabe, H. Kageshima, T. Schimizu in „*Scanning Tunneling Microscopy III*“, p 77, hrsg. von R. Wiesendanger u. H.-J. Güntherodt, Springer-Verlag Berlin (1993)
- [31] C. J. Chen *ibid.* p141
- [32] J. Winterlin, J. Wiechers, H. Brune, T. Gritsch, H. Höfer, R. J. Behm, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 59 (1989)
- [33] G. Doyen in „*Scanning Tunneling Microscopy III*“, p 23, hrsg. von R. Wiesendanger u. H.-J. Güntherodt, Springer-Verlag Berlin (1993)
C. Noguera *ibid.* p 51
- [34] C. J. Chen, *Ultamicrosc.* **42-44**,1653 (1992)
- [35] „*Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy*“, hrsg. von D. A. Bonnell VCH New York (1993)
- [36] R. Wiesendanger „*Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*“, Cambridge University Press (1994)
- [37] M. D. Kirk, J. Nogami, A. A. Baski, D. B. Mitzi, A. Kapitulnik, T. H. Geballe, C. F. Quate, *Science* **242**, 1673 (1988)
- [38] C. Manabe, M. Oda, M. Ido, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 1776 (1997)

-
- [39] N. D. Lang in „*Scanning Tunneling Microscopy III*“, p 13, hrsg. von R. Wiesendanger u. H.-J. Güntherodt, Springer-Verlag Berlin (1993)
- [40] J. P. Ibe, P. P. Bey, S. L. Brandow, R. A. Brizzolara, N. A. Burnham, D. P. DiLella, K. P. Lee, C. R. K. Marrian, R. J. Colton, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 3570 (1990)
- [41] „*The science and technology of tungsten, tantalum, molybdenum niobium and their alloys*“ p. 293 hrsg. von N. Promisel, Pergamon Press New York (1964)
- [42] Y. Hwu, L. Lozzi, M. Marsi, S. La Rosa, M. Winokur, P. Davis, M. Onellion, H. Berger, F. Gozzo, F. Lévy, and G. Margaritondo, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2573 (1991)
- Z.-X. Shen, J. R. Schrieffer, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1771 (1997)
- A. V. Fedorov, T. Valla, P. D. Johnson, Q. Li, G. D. Gu, N. Koshizuka, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2179 (1999)
- [43] C. Renner, B. Revaz, J.-Y. Genoud, K. Kadowaki, Ø. Fischer, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 149 (1998)
- [44] T. Vogt, D. J. Buttrey, *Phys. Rev. B* **52**, R 9843 (1995)
- [45] M. Braden, A. H. Moudden, S. Nishizaki, Y. Maeno, T. Fujita, *Physica C* **273**, 248 (1997)
- [46] R. J. Cava, B. Batlogg, K. Kiyono, H. Takagi, J. J. Krajewski, W. F. Peck, L. W. Rupp, C. H. Chen, *Phys. Rev. B* **49**, 11890 (1994)
- S. A. Carter, B. Batlogg, R. J. Cava, J. J. Krajewski, W. F. Peck, L. W. Rupp, *Phys. Rev. B* **51**, 17184 (1995)
- [47] G. Cao, S. McCall, V. Dobrosavljevic, C. S. Alexander, J. E. Crow, R. P. Guertin, *Phys. Rev. B* **61**, R5053 (2000)
- [48] M. Braden, G. André, S. Nakatsuji, Y. Maeno, *Phys. Rev. B* **58**, 847 (1998)
- [49] I. I. Mazin, D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **56**, 2556 (1997)
- [50] T. Imai, A. W. Hunt, K. R. Thurber, F. C. Chou, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3006 (1998)
- [51] H. Mukuda, K. Ishida, Y. Kitaoka, K. Asayama, Z. Mao, Y. Mori, Y. Maeno, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 3945 (1998)
- [52] Y. Sidis, M. Braden, P. Bourges, B. Hennion, S. Nishizaki, Y. Maeno, Y. Mori, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3320 (1999)
- [53] T. Katsufuji, M. Kasai, Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 126 (1996)
- [54] N. E. Hussey, A. P. Mackenzie, J. R. Cooper, Y. Maeno, S. Nishizaki, T. Fujita, *Phys. Rev. B* **57**, 5505 (1998)

-
- [55] K. Yoshida, F. Nakamura, T. Goko, T. Fujita, Y. Maeno, Y. Mori, S. Nishizaki, *Phys. Rev. B* **58**, 15062 (1998)
- [56] R. Jin, Y. Liu, F. Lichtenberg, *Phys. Rev. B* **60**, 10418 (1999)
- [57] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **52**, 1358 (1995)
- [58] T. Yokoya, A. Chainani, T. Takahashi, H. Katayama-Yoshida, M. Kasai, Y. Tokura, N. Shanthi and D. D. Sarma, *Phys. Rev. B*, **53**, 8151 (1995)
- [59] G. Burns „*High-Temperature Superconductivity*“, p. 105, Academic Press, Boston (1992)
- [60] M. Schmidt, T. R. Cummins, M. Bürk, D. H. Lu, N. Nücker, S. Schuppler, F. Lichtenberg, *Phys. Rev. B* **53**, R14761 (1996)
- [61] L. F. Mattheis, *Phys. Rev. B* **13**, 2433 (1975)
- [62] D. H. Lu, *PhD Thesis*, Beijing (1997)
- [63] A. P. Mackenzie, S. Ikeda, Y. Maeno, T. Fujita, S. R. Julian, G. G. Lonzarich, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 385 (1998)
- [64] Y. Yoshida, R. Settai, Y. Ōnuki, H. Takei, K. Betsuyaku, H. Harima, *J. Phys. Soc. Jpn* **67**, 1677, (1998)
- Y. Yoshida, A. Mukai, R. Settai, K. Miyake, Y. Inada, Y. Ōnuki, K. Betsuyaku, H. Harima, T. D. Matsuda, Y. Aoki, H. Sato *J. Phys. Soc. Jpn* **68**, 3041, (1999)
- [65] C. Bergemann, S. R. Julian, A. P. Mackenzie, S. Nishizaki, Y. Maeno, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2662 (2000)
- [66] Y. Maeno, S. Nishizaki, K. Yoshida, S. Ikeda, T. Fujita, *J. Low Temp. Phys.* **105**, 1577 (1996)
- [67] R. Wiesendanger, H.-J. Güntherodt „*Scanning Tunneling Microscopy II*“, 58, Springer-Verlag Berlin (1992)
- [68] S. Nishizaki, Y. Maeno, T. Fujita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 1876 (1996)
- [69] S. H. Pan, E. W. Hudson, J. C. Davis, *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 1459 (1999)
- [70] A. Yadzani, B. A. Jones, C. P. Lutz, M. F. Crommie, D. M. Eigler, *Science* **275**, 1767 (1997)
- [71] E. W. Hudson, S. H. Pan, A. K. Gupta, K.-W. Ng, J. C. Davis, *Science* **285**, 88 (1999)
- A. Yadzani, C. M. Howald, C. P. Lutz, A. Kapitulnik, D. M. Eigler, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 176 (1999)
- [72] S. Gerhold, priv. Mitteilung

-
- [73] L. Petersen, P. T. Sprunger, P. Hofmann, L. Lægsgaard, B. G. Briner, M. Doering, H.-P. Rust, A. M. Bradshaw, F. Besenbacher, E. W. Plummer, *Phys. Rev. B* **57**, R6858 (1998)
- J. Li, W.-D. Schneider, R. Berndt, S. Crampin, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3332 (1998)
- J. Li, W.-D. Schneider, R. Berndt, *Phys. Rev. B* **56**, 7656 (1997)
- [74] O. Nishikawa, M. Tomitori, F. Iwawaki, F. Katsuki, *J. de Phys. C* **8**, 217 (1989)
- [75] I. I. Mazin, D. J. Singh, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 733 (1997)
- [76] A. Liebsch, A. Lichtenstein, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1591 (2000)
- [77] Y. F. Pan, P. Matl, J. M. Harris, N. P. Ongm, *Phys. Rev. B* **52**, R751 (1995)
- [78] A. Matsuda, S. Sugita, T. Watanabe, *Phys. Rev. B* **60**, 1377 (1999)
- [79] M. Nantoh, S. Heike, H. Ikuta, T. Hasegawa, K. Kitazawa *Physica C* 861 (1991)
- [80] Qun Chen, K.-W. Ngm *Phys. Rev. B* **45**, 2569 (1995)
- [81] M. Miyakawa, J. F. Zasadzinski, L. Ozyuzer, P. Guptasarma, D. G. Hinks, C. Kendziora, K. E. Gray, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1018 (1999)
- [82] N. Miyakawa, P. Guptasarma, J. F. Zasadzinski, D. G. Hinks, K. E. Gray *Phys. Rev. Lett.* **80**, 157 (1998)
- [83] T. Ekino, Y. Sezaki, H. Fuji, *Phys. Rev. B* **60**, 6916 (1999)
- [84] K. Gofron, J. C. Campuzano, A. A. Abrikosov, M. Lindroos, A. Bansil, H. Ding, D. Koelling, B. Dabrowski, *J. Phys. Chem. Solids* **54**, 1193 (1993)
- [85] M. C. Schabel, C.-H. Park, A. Matsuura, Z.-X. Shen, D. A. Bonn, Ruixing Liang, W. N. Hardy, *Phys. Rev. B* **57**, 6090 (1998)
- M. C. Schabel, C.-H. Park, A. Matsuura, Z.-X. Shen, D. A. Bonn, Ruixing Liang, W. N. Hardy, *Phys. Rev. B* **57**, 6107 (1998)
- [86] K. Gofron, J. C. Campuzano, A. A. Abrikosov, M. Lindroos, A. Bansil, H. Ding, D. Koelling, B. Dabrowski, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 3302 (1994)
- [87] J. A. Dessau, Z.-X. Shen, D. M. King, D. S. Marshall, L. W. Lombardo, P. H. Dickinson, A. G. Loeser, J. DiCarlo, C.-H. Park, A. Kapitulnik, W. E. Spicer, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2781 (1993)
- [88] J. Ma, C. Quitman, R. J. Kelley, P. Almeras, H. Berger, G. Margaritondo, M. Onellion, *Phys. Rev. B* **51**, 3832 (1995)
- [89] Y.-D. Chuang, A. D. Gromko, D. S. Dessau, Y. Aiura, Y. Yamaguchi, K. Oka, A. J. Arko, J. Joyce, H. Eisaki, S. I. Uchida, K. Nakamura, Y. Ando, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3717 (1999)

-
- [90] D. M. King, Z.-X. Shen, D. S. Dessau, D. S. Marshall, C. H. Park, W. E. Spicer, J. L. Peng, Z. Y. Li, R. L. Greene, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 3298 (1994)
- [91] A. Bansil, M. Lindroos *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5154 (1999)
- [92] M. Randeria in „*Models and Phenomenology for conventional and High-Temperature Superconductivity*“, hrsg. von G. Iadonisi, J. R. Schrieffer und M. L. Chiofalo IOS Press Amsterdam (1998)
- [93] Y. Gao, P. Lee, P. Coppens, M. A. Subramanian, A. W. Sleight, *Science* **241**, 954 (1988)
- [94] E. A. Hewat, J. J. Capponi, M. Marezio, *Physica C* **157**, 502 (1989)
A. Yamamoto, M. Onoda, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, *Phys. Rev. B* **42**, 4228 (1990)
Y. Gao, P. Coppens, D. E. Cox, A. R. Moodenbaugh, *Acta Cryst. A* **49**, 141 (1993)
R. E. Gladyshevskii, R. Flükiger, *Acta Cryst. B* **52**, 38 (1996)
- [95] M. S. Hybertsen, L. F. Mattheis, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1661 (1988)
- [96] F. Hermann, R. V. Kasowski, H. Y. Hsu, *Phys. Rev. B* **38**, 204 (1988)
- [97] H. Krakauer, W. Pickett, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1665 (1988)
- [98] S. Massidda, J. Yu, A. J. Freeman, *Physica C* **152**, 251 (1988)
- [99] B. Szpunar, V. H. Smith, *Phys. Rev. B* **45**, 10616 (1992)
- [100] J. C. Campuzano, H. Ding, J. Mesot, A. Kaminski, T. Yokoya, T. Takahashi, T. Mochiku, H. Kadowaki, *cond-mat/9811349*
- [101] N. L. Saini, J. Avila, A. Bianconi, A. Lanzara, M. C. Asensio, S. Tajima, G. D. Gu, N. Koshizuka, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3467 (1997)
- [102] D. L. Feng, W. J. Zheng, K. M. Shen, D. H. Lu, F. Ronning, J.-I. Shimoyama, K. Kishio, G. Gu, D. Van der Marel, Z.-X. Shen, *cond-mat/9904050*
- [103] H. M. Fretwell, A. Kaminski, J. Mesot, J. C. Campuzano, M. R. Normann, M. Randeria, T. Sato, R. Gatt, T. Takahashi, K. Kadowaki, *cond-mat/9910221*
- [104] D. S. Dessau, Z.-X. Shen, D. M. King, D. S. Marshall, L. W. Lombardo, P. H. Dickinson, A. G. Loeser, J. DiCarlo, C.-H. Park, A. Kapitulnik, W. E. Spicer, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2781 (1993)
- [105] D. S. Marshall, D. S. Dessau, A. G. Loeser, C. -H. Park, A. Y. Matsuura, J. N. Eckstein, I. Bozovic, P. Fournier, A. Kapitulnik, W. E. Spicer, Z.-X. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4841 (1996)

- [106] N. R. Norman, H. Ding, M. Randeria, J. C. Camuzano, T. Yokoya, T. Takeuchi, T. Takahashi, T. Mochiku, K. Kadowaki, P. Guptasarma, D. G. Hinks, *Nature* **392**, 157 (1998)
- [107] P. Aebi, J. Osterwalder, P. Schwaller, L. Schlapbach, M. Shimoda, T. Mochiku, K. Kadowaki, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2757 (1994)
- [108] P. A. Cox „*Transition Metal Oxides*“ p 137, Clarendon Press, Oxford (1992)
- [109] Theory and Application of Piezo Actuators and PZT NanoPositioning Systems
<http://www.physikinstrumente.com/tutorial>