

Theorie der Rastertunnelmikroskopie

S. Blügel

IFF der KFA Jülich

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
2	Grundprinzip	5
3	Theorie des Tunnelstroms	10
3.1	Tunnel-Hamilton-Formalismus	10
3.2	Bardeen's Tunnelmatrixelement	16
3.3	Spinabhängiger Tunnelstrom	17
4	Die Beschreibung der Tunnelspitze	18
4.1	Tersoff-Hamann-Näherung	19
4.2	Tersoff-Hamann-Näherung für allgemeine Spitzenorbitale	22
4.3	Realistische Spitzenorbitale	26
5	Elektronische Struktur von Oberflächen	27
5.1	Qualitative Diskussion in einer Dimension	27
5.1.1	Der Volumenkristall	27
5.1.2	Das Vakuum	28
5.1.3	Die Oberfläche	28
5.2	Beschreibung in drei Dimensionen	29
5.2.1	Vakuumzustandsdichte	30
5.2.2	$\vec{k}_{\parallel}$ -Auswahl des Tunnelstromes	31
5.3	Ideale Oberflächen	35
5.3.1	Die Cu(111) Oberfläche	37
5.3.2	Die W(110) Oberfläche	37
5.4	Reale Oberflächen	38
5.4.1	Die Si(7×7) Oberfläche	39
5.4.2	Die III-V (110) Oberfläche	40
6	Beispiele: Theorie und Experiment	42
6.1	Vergleich berechneter und gemessener Größen	42
6.2	InP(110): Beispiel für spannungsabhängige Topographie	43
6.3	Fe(100): Beispiel für Tunnelspektroskopie	47

1 Einleitung

Seit dem Bau des ersten Rastertunnelmikroskops (kurz RTM oder STM vom englischen *scanning tunneling microscope*) durch Binnig, Rohrer, Gerber und Weibel im Jahre 1982 [1] und den damit erzielten atomar aufgelösten Abbildungen von elektrisch leitenden Oberflächen [2, 3], haben sich unsere Vorstellungen und unser Verständnis von Oberflächen explosionsartig erweitert. Bei der Rastertunnelmikroskopie handelt es sich um eine *Realraummethode*, mit der sich Oberflächen hinunter bis auf atomare Skala direkt abbilden lassen. Gegenüber herkömmlichen oberflächensensitiven Meßverfahren, wie Photoemissionspektroskopie (PES) oder inverse PES (IPES), oder beugende Verfahren wie Elektronenbeugung mit niedriger Energie (LEED) oder Heliumstreuung[†], die Informationen im *reziproken Raum* zur Verfügung stellen, die über große Bereiche der Oberfläche gemittelt wurden, können mittels des STM's lokale Effekte im Ortsraum betrachtet werden. Man kann daher Strukturen wie Stufenkanten, Domängengrenzen, Defekte, Adsorbate, Korngrenzen und Versetzungen identifizieren, und wie wir noch sehen werden, deren elektronische Eigenschaften lokal spektroskopieren. Der erste Erfolg des STM bestand in der atomaren Auflösung der Si(111)-(7×7)-Rekonstruktion [3]. Dadurch konnte das seit den 60-iger Jahren bestehende Rätsel um die atomare Konfiguration dieser Oberflächenrekonstruktion gelöst werden. Das STM wurde durch seine neuen Möglichkeiten zu einem wichtigen Motor für die Etablierung eines neuen Forschungsthemas: den Nanostrukturen, deren elektronische, magnetische, optische, chemische oder Transporteigenschaften gerade durch die geringe laterale Ausdehnung bestimmt sind.

Parallel zu den großen experimentellen Erfolgen wurden theoretische Modelle entwickelt, um einen tieferen Einblick in den Meßprozeß zu erhalten. Viele theoretische Vorstellungen und Modelle wie das elastische Einelektronentunneln, inelastisches Tunneln, spinpolarisiertes Tunneln usw. wurden bereits in den 60-iger Jahren im Zusammenhang mit den Untersuchungen an planaren Metall/Oxid/Metall Tunnelkontakten entwickelt. Einen weiteren Zugang eröffnet die theoretische Beschreibung des radioaktiven α -Zerfalls der ebenfalls auf dem Tunneleffekt beruht. Eine Einführung und einen Überblick in die Theorie des Tunneleffektes und des STM findet man in der Literatur [5–15] gut beschrieben. Ein Ziel, das wir zur Zeit theoretisch verfolgen, ist die Interpretation von (spannungsabhängigen) Topographieaufnahmen auf atomarer Skala und die Interpretation der Spektroskopie realer Systeme beides auf der Basis der elektronischen Struktur. Wichtige Themen sind dabei die chemische Sensitivität in multikomponentigen Oberflächen oder das Verständnis magnetischer Oberflächen (z.B. magnetische

[†]Einige verwendete Fachausdrücke und Meßmethoden mögen dem in der Oberflächenphysik wenig bewanderten Leser unbekannt sein. Diese sind aber für das Verständnis dieses Artikels auch nicht notwendig. Dem interessierten Leser empfehle ich ein Lehrbuch der Oberflächenphysik z.B. Ref. [4].

Domänenstruktur oder lokale magnetische Struktur (Ferrimagnetismus)).

Bis heute gibt es keine allseits befriedigende Theorie zur Beschreibung des Tunnelprozesses von realen Systemen. Die meisten Modelle zur Interpretation von STM und STS starten vom elastischen Einelektronentunneln unabhängiger Tunnelelektronen zwischen Spitze und Probe, d.h. inelastische Effekte beim Tunnelprozeß wie Anregung von Photonen, Exzitonen, Plasmonen, Phononen, Spinflipübergängen bleiben unberücksichtigt. Unberücksichtigt bleiben auch dynamische Korrekturen zum Tunnelprozeß [16]. Selbst dann unterliegen die meisten theoretischen Ansätze zur Interpretation von STM-Experimenten an realen Systemen Näherungen in einem oder mehreren der folgenden Punkte:

1. Näherung schwacher Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe.
2. Vernachlässigung des elektrischen Feldes zwischen Spitze und Probe.
3. Vernachlässigung des Tunnelstroms durch die Barriere.
4. Entkoppelung der Elektronenreservoirs.
5. Näherungen in der Beschreibung der elektronischen Struktur der Spitze.
6. Näherungen in der Beschreibung der elektronischen Struktur der Oberfläche.
7. Näherungen in der Beschreibung der Tunnelbarriere.
8. Näherungen in der Beschreibung der Wellenfunktionen in der Tunnelbarriere.

Die Streutheorie [17, 18, 19] liefert eine exakte Lösung des elastischen Einelektronentunnelns. Noguera [20] und Doyen [21] verfolgen diese Zielrichtung, aber die meisten Modelle gehen dagegen vom Bardeen'schen Tunnel-Hamiltonian-Formalismus [22] aus, der, abgeleitet mittels der zeitabhängigen Störungstheorie, den Tunnelstrom aus den Eigenzuständen der ungestörten Teilsysteme – Probe und Tunnelspitze – angibt. Der Tunnel-Hamiltonian-Ansatz läßt sich auch aus der Streutheorie ableiten, wenn man die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe vernachlässigt. Diese Annahme ist sicherlich gerechtfertigt für Spitzenabstände $\geq 5 \text{ \AA}$. Unter der Annahme einer Modelltunnelspitze charakterisiert durch einen (kugelsymmetrischen) elektronischen s -Zustand und konstanter Zustandsdichte ρ_s^T gaben Tersoff und Hamann [23, 24] einen sehr einfachen Ausdruck für die Interpretation von STM-Bildern an, der in den meisten Fällen heute verwendet wird. Im Fall von größeren Strukturen, wie z.B. der $(22 \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion von Au(111) [25], wird das STM-Bild nahezu unabhängig von Spitzenorbitalen, und Tunnelbedingungen und das s -Modell beschreibt die physikalische Realität gut. Für atomar aufgelöste Bilder kann die elektronische Struktur der Spitze jedoch einen dramatischen Einfluß haben. Die Berücksichtigung anderer Orbitaltypen, wie z.B. die bei Übergangsmetallspitzen häufig auftretenden d -Orbitale, unter Beibehaltung der Annahme konstanter Zustandsdichte der Spitze wurde von Chen [26] vorgenommen. Realistischere Modelle für die Spitze wurden von Lang [27, 28] und Tsukada (siehe Übersichtsartikel [29]) mit dem Ziel untersucht, ein besseres Verständnis

der Bedeutung der Tunnelspitze zu gewinnen. Die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe wurden auch von Ciraci, Baratoff und Batra [30] untersucht und für große Biasspannungen von Lang [31].

Die meisten Arbeiten konzentrieren sich auf Halbleiteroberflächen (siehe z.B. [32, 33]), für die die Verwendung des Modells von Tersoff und Hamann [23] außerordentlich erfolgreich ist. Im Bereich der Metalle sind die meisten Arbeiten an *sp*-Metallen (z.B. Al [34, 35]) gemacht worden, und nur wenige Arbeiten [36, 37, 38] beschäftigen sich mit Übergangsmetallen im allgemeinen und magnetischen Metallen [39, 40] im speziellen.

Neben seiner Funktion als abbildendes Instrument läßt sich das STM auch als Werkzeug zur Nanostrukturierung von Oberflächen verwenden. Dabei wird die genaue Positionierbarkeit der Tunnelspitze eingesetzt, um auf mechanischem Wege oder durch Spannungs- oder Strompulse lokale Modifikationen auf der Oberfläche durchzuführen. Ein eindrucksvolles Beispiel dieses Nanoengineerings liefert die von Crommie, Lutz und Eigler [41] aus einzelnen Eisenatomen zusammengesetzten Quantengatterstrukturen (den sogenannten *Quantum Corrals*) auf Cu(111) Oberflächen (für weitere interessante Quantum Corrals siehe Ref. [42]). Diese Quantum Corrals haben sehr interessante elektronische Eigenschaften, die im Detail mittels STS spektroskopisch untersucht wurden (siehe Vortrag von R. Berndt). Die Beschreibung der Atommanipulation durch das STM ist sowohl aus theoretischer [43, 44] als auch aus experimenteller Sicht [45] ein aktuelles Forschungsthema.

Die Entwicklung des ersten STM's hat eine rasante Evolution neuer Rastersondenmethoden ausgelöst, bei denen der Kontrast nicht auf dem Tunnelstrom basiert, sondern auf anderen physikalischen Meßgrößen. Die Wirkungsweise der verschiedenen Rastersondentechniken sind in zahlreichen Übersichtsartikel beschrieben [9, 15, 46, 47, 48, 49].

In diesem Vortrag konzentrieren wir uns auf die Rastertunnelmikroskopie und versuchen einen Bogen zwischen den elementaren theoretischen Grundlagen bis zu deren Anwendung auf reale Systeme zu spannen.

2 Grundprinzip

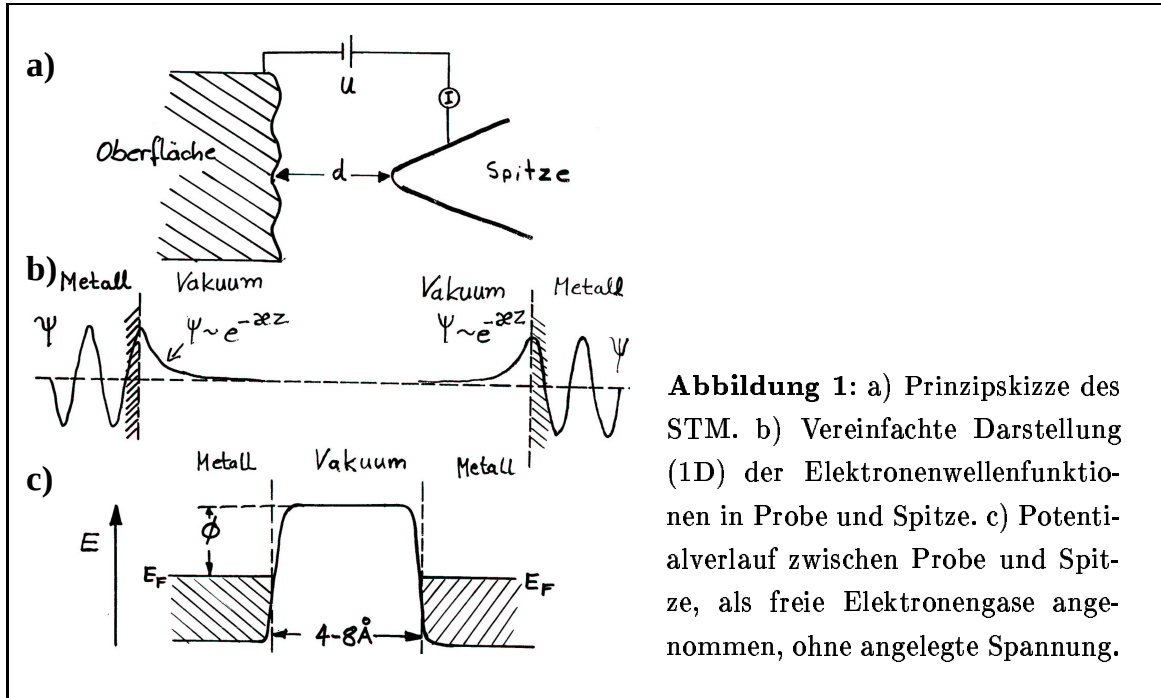


Abbildung 1: a) Prinzipskizze des STM. b) Vereinfachte Darstellung (1D) der Elektronenwellenfunktionen in Probe und Spitze. c) Potentialverlauf zwischen Probe und Spitze, als freie Elektronengase angenommen, ohne angelegte Spannung.

Die Wirkungsweise des STM (siehe Abb.1) beruht auf dem aus der Quantenmechanik bekannten *Tunneleffekt*. Um eine Vorstellung von der Wirkungsweise zu bekommen, betrachten wir ein einfaches eindimensionales Modell für das Vakuumtunneln, bei dem die z -Richtung senkrecht zur Oberfläche liegt. Der Vakuumbereich zwischen der Probenoberfläche und einer feinen metallischen Spitze, der Tunnelspitze, stellt für die Elektronen eine Barriere dar. Die Wellenfunktionen der Elektronen $\psi(z)$ klingen innerhalb einer rechteckigen Stufenbarriere[†] exponentiell ins Vakuum ab,

$$\psi(z) \propto \exp(\pm \kappa z), \quad \text{und} \quad \kappa = \sqrt{2m|E|/\hbar^2}. \quad (1)$$

κ ist die von der Austrittsarbeit abhängige Abklingkonstante. E ist die Energie eines elektronischen Zustandes, der am Tunnelprozeß beteiligt ist. Sie wird hier vom Vakuumnullpunkt aus gemessen und stellt die Potentialbarriere dar, die Elektronen beim Tunnelprozeß überwinden bzw. durchtunneln müssen. Im einfachsten Fall ist E einfach das Vakuumniveau, d.h. für Zustände am Fermi-niveau ist E gerade die Austrittsarbeit Φ ($E = E_F \sim \Phi = 4 \div 5 \text{ eV}$)[§]. Verringert man nun den Abstand zwischen Spitze und

[†]Die Tunnelbarriere zwischen Spitze und Probe ist natürlich im allgemeinen nicht konstant, aber für diese einfache prinzipielle Überlegung reicht es aus, wenn wir die Barriere durch eine mittlere Barriere ersetzen, so daß wir mit einer rechteckigen Stufenbarriere auskommen.

[§] Φ ist die Austrittsarbeit, die Energie, die benötigt wird ein Elektron unendlich weit aus der Oberfläche zu entfernen. E_F ist die Fermienergie, der höchste besetzte Zustand eines Metalls.

Probe auf wenige Ångström, so kommt es zu einem signifikanten Überlapp der Wellenfunktionen [50]. Elektronen können von der Spitze zur Probe und umgekehrt von der Probe zur Spitze tunneln. Im Mittel ist der Nettostrom Null. Man kann nun die Oberfläche und die Spitze als Elektroden annehmen und zwischen ihnen eine Spannung V , die sogenannte Biasspannung, anlegen (typischerweise $0 \sim 3$ V). Dadurch verschieben sich die Ferminiveaus zueinander, und es resultiert ein Nettostrom, der Tunnelstrom $I(V)$. Bei positiver Probenspannung tunneln die Elektronen aus besetzten Spitzenzustände in unbesetzte Probenzustände. Dreht man die Polarität der Spannung um, dann tunneln Elektronen von besetzten Zuständen der Probe in unbesetzte Spitzenzustände.

Man sieht daran, daß beim Tunneln von Elektronen zwischen zwei Metallen über eine Vakuumtunnelbarriere nur Zustände in einem Energieintervall von $(E_F - eV, E_F + eV)$ zum Tunnelstrom beitragen können. Andere Zustände können den Tunnelstrom nicht beeinflussen. Entweder gibt es keine Elektronen in höheren Zuständen, oder die Zustände sind bereits besetzt und können wegen des Pauli'schen Ausschließungsprinzips für Fermionen nicht weiter besetzt werden. Diese Überlegung fassen wir in der Abschätzung zusammen, daß $I(V) \propto V^\mathfrak{N}$ ist. Diese Erkenntnis führt direkt zu einem Widerspruch zu der intuitiven Vorstellung, daß das STM die atomare Oberfläche topographisch abbildet. Zur Topographie der atomaren Struktur einer Oberfläche tragen alle Elektronen bei, und sie ist deshalb durch die Gesamtladungsdichte bestimmt. Zum Tunnelstrom tragen aber nur Elektronen um die Fermienergie bei.

Aus der Quantenmechanik wissen wir, daß die Stromdichte $j \propto (\psi^*(z)\partial_z\psi(z) + \text{c.c.})$ ist, und mit Gl. (1) erhalten wir als Abschätzung für den Tunnelstrom I als Funktion des Abstands d zwischen Spitze und Probe für den Fall sehr kleiner Spannungen

$$I(d, V) \propto V \exp(-2\kappa d). \quad (2)$$

Gl. (2) erklärt die hohe Empfindlichkeit des Stromes mit dem Abstand. Für einen typischen Wert von $E = \Phi = 4$ eV, beträgt $\kappa \approx 1 \text{ Å}^{-1}$. Das bedeutet, daß bereits eine Erhebung auf der Probenoberfläche von einem Ångström ($\Delta d = 1 \text{ Å} \implies \Delta I = e^2 = 7.389$) eine Änderung des Tunnelstromes um fast eine Größenordnung bewirkt. Daher ist die Rastertunnelmikroskopie auf kleinste vertikale Änderungen Δd empfindlich, und Δd von 0.01 Å bis 0.002 Å können aufgelöst werden. Daraus kann man auch in guter Näherung folgern, daß das äußerste Atom der Tunnelspitze den Hauptbeitrag zum Tunnelstrom leistet. Außerdem nimmt der Tunnelstrom mit zunehmender Bindungsenergie der besetzten Elektronenzuständen (κ groß) schnell ab, und mit abnehmender Bindungsenergie der unbesetzten Zustände schnell zu. Verknüpft man die hohe vertikale Auflösung mit dem lateralen ($\vec{r}_\parallel$) Rastern der Spitze über die Probe nutzt man die Empfindlichkeit

^{\mathfrak{N}}Diese Proportionalität, die einen Ohm'schen Zusammenhang vortäuscht, gilt wirklich nur für sehr kleine Spannungen. Beim Tunneln ist $I(V)$ besser durch $I(V) \propto \sinh(V)$ beschrieben.

^{\parallel} $\kappa = 0.994 \text{ Å}^{-1}$

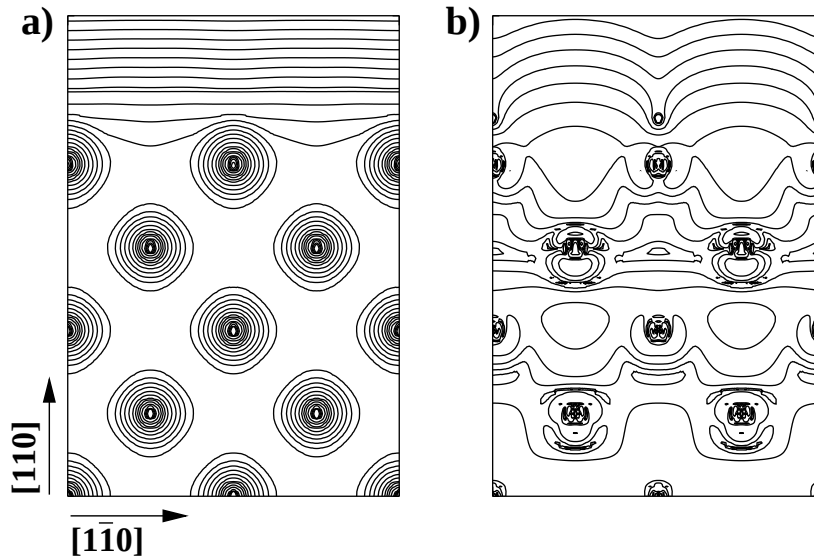


Abbildung 2: Berechnete Ladungsdichteverteilungen von W(110). (a) zeigt die Gesamtladungsdichte und (b) die Ladungsdichte eines einzelnen Zustandes 0.1 eV unterhalb der Fermienergie. In (a) erkennt man, wie die Elektronen die Kerne abschirmen, während in (b) durch die Ladungsdichteverteilung keine Zuordnung der Atompositionen mehr möglich ist.

im *Topographiemodus* aus. Wir merken uns zusammenfassend an dieser Stelle: In einem STM-Experiment ist der Tunnelstrom $I(\vec{r}_{\parallel}, d, V)$ die entscheidende Meßgröße, die als Funktion der lateralen Position $\vec{r}_{\parallel}$ auf der Oberfläche und als Funktion der Spannung V gemessen wird. Er hängt auch vom Abstand d zwischen Spitze und Probe ab, der im allgemeinen aber unbekannt ist**.

Ein zweiter wichtiger Aspekt kann ebenso an diesem einfachen Modell schon verstanden werden. Das Tunneln der Elektronen hängt ab von den Wellenfunktionen in der Tunnelbarriere, den leeren und besetzten Zuständen der Probe und der Spitze, also der *elektronischen Struktur* an der Oberfläche von Probe und Spitze. Anders ausgedrückt: der Tunnelstrom wird bestimmt durch die elektronische Struktur von Spitze und Probe. Insbesondere bei STM-Aufnahmen mit atomarer Auflösung lassen sich geometrische von elektronischen Effekte nicht mehr einfach trennen, was die Interpretation von STM-Aufnahmen erheblich erschwert. Die direkte topographische Interpretation von Defekten, Adsorbaten, die korrekte Bestimmung von Atompositionen oder chemische Identifikation von Atomen in mehrkomponentigen Oberflächen (z.B. CoSi₂ oder

**Durch theoretische Bestimmung des absoluten Tunnelstromes sollte man durch Vergleich mit dem experimentell gemessenen Tunnelstrom in der Lage sein auf den Abstand d zurückzuschließen.

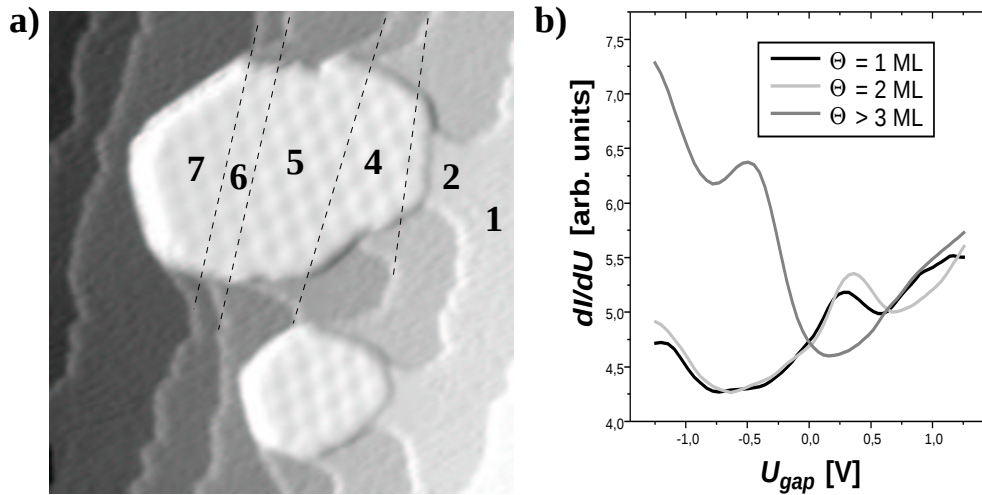


Abbildung 3: (a) Topographie eines 3 ML Fe-Films auf W(110) (Scanbereich: 50x50 nm) bei $U = -0.2$ V und $I = 0.5$ nA. Auf dem gestuften Substrat bilden sich Eisenkeile, deren unterschiedliche Dicke durch die Verlängerung der Stufen des Substrats (gestrichelte Linien) identifiziert wird. Die Zahlen geben die Bedeckung in ML an. Das Wolframsubstrat ist dabei vollständig durch eine Monolage Eisen bedeckt. Ab einer Bedeckung von 4 ML erkennt man ein Versetzungsnetzwerk, das bei zunehmender Eisenschicht schwächer wird. Es entsteht beim Wachstum aufgrund der um ca. 9% größeren Gitterkonstante von Wolfram gegenüber Eisen. (b) Spektroskopie an dem Eisenkeil aus (a). Die dI/dU -Kurven zeigen für geringe Bedeckung ($\theta \leq 2$ ML) ein dI/dU -Maximum bei ca. +0.2 V, das auf den dickeren Inseln nicht auftritt. Stattdessen beobachtet man ein Maximum bei -0.5 V. Die Abbildung stammt aus Ref. [54].

Fe_2O_3) ist oftmals ohne externe Zusatzinformation über die elektronische Struktur nicht möglich. Diese Zusatzinformation kann entweder experimentell gewonnen werden oder, wie wir in diesem Beitrag noch zeigen werden, mittels theoretischer Methoden bereitgestellt werden. Wir merken uns zusammenfassend an dieser Stelle: Der Schlüssel zur Interpretation von STM Aufnahmen ist die Kenntnis der elektronischen Struktur.

Die Abhängigkeit des Tunnelstromes von der elektronischen Struktur bietet aber auch gerade die Möglichkeit diese *lokal* zu untersuchen. Wie wir an obigem Beispiel gesehen haben, werden durch Variation der Biasspannung V unterschiedliche elektronische Zustände abgetastet. Deshalb erwarten wir, daß dI/dV proportional zur Anzahl der lokalen elektronischen Zustände sein sollte. Dies nutzen wir bei der Rastertunnel-spektroskopie (kurz RTS oder STS vom englischen *scanning tunneling spectroscopy*) aus. Sie erlaubt eine direkte Untersuchung der lokalen elektronischen Eigenschaften.

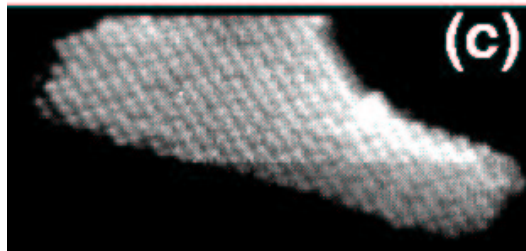
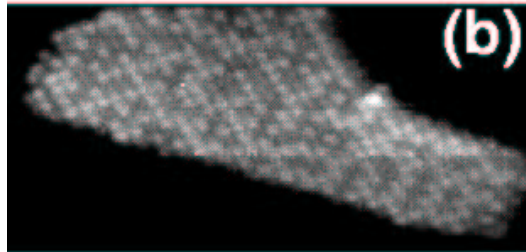
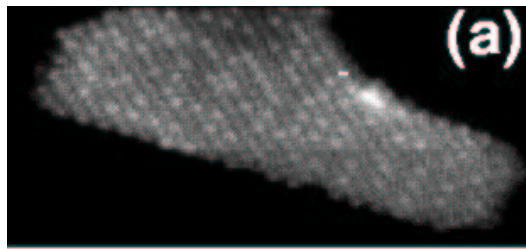


Abbildung 4: Atomar aufgelöste Bilder einer $\text{CoSi}_2(100)$ -Insel, die durch Deposition von 1.5 ML Co auf einem $\text{Si}(100)$ -Substrat ($T_{\text{Si}} = 500^\circ\text{C}$) gewachsen wurde. (a) wurde bei einer Biasspannung von +1.2 V und (b) bei +0.3 V aufgenommen ($I=150\text{ pA}$). Komplementäre Sätze von Gitterplätzen werden bei den beiden verschiedenen Spannungen als helle Erhebungen abgebildet. Die Summe der Bilder (a) und (b) ist in (c) gezeigt. Nun sind alle Gitterpositionen zu sehen. *Ab-initio* Rechnungen haben gezeigt, daß es sich hierbei um die chemisch selektive Abbildung von Co bzw. Si Atomen handelt [55].

Einen Zugang zur lokalen elektronischen Struktur gewinnt man auch im *spannungsabhängigen* Topographiemodus. Hier werden STM-Bilder für verschiedene Spannungen V aufgenommen. Das erlaubt manchmal die chemische Identifikation von inäquivalenten Atomen in der Oberfläche.

3 Theorie des Tunnelstroms

Wir führen hier in die theoretischen Grundlagen zum Tunnelstrom ein. Hintergrund ist das elastische Einelektronentunneln unabhängiger Elektronen. Zuerst leiten wir Schritt für Schritt die Gleichung für den Tunnelstrom aus der 1.ten Ordnung zeitabhängiger Störungstheorie her und leiten dann die Bardeen'sche Formulierung [22] des Tunnelmatrixelementes ab.

3.1 Tunnel-Hamilton-Formalismus

In Abb. (5) ist die Energie des kombinierten Systems Spitze und Probe schematisch dargestellt. Wenn sich die Spitze und die Probe, zwischen denen eine Biasspannung V anliegt, nähern, verändert sich das Potential $U(\vec{r})$ in der Barriere ausgehend vom Potential der freien Spitze und der freien Oberfläche. Um Störungsrechnungen durchzuführen, teilen wir das Potential $U(\vec{r})$ aus Probe und Tunnelspitze künstlich in zwei räumlich getrennte Bereiche

- $U_S(\vec{r})$, das Potential der Oberfläche oder Probe (“surface”, oder “sample”: S), und
- $U_T(\vec{r})$, das Potential der Tunnelspitze (“tip”: T),

auf. Dabei soll die Zerlegung 2 Bedingungen erfüllen. Erstens soll die Summe der Potentiale der zwei individuellen Teilsysteme gleich dem Potential des zusammengesetzten Systems sein, und zweitens soll das Produkt der zwei Potentiale im ganzen Raum disjunkt sein.

$$U(\vec{r}) = U_S(\vec{r}) + U_T(\vec{r}), \quad U_S(\vec{r}) U_T(\vec{r}) = 0 \quad (3)$$

Aus der 2.ten Bedingung folgt, daß der Beitrag aus der 2.ten Ordnung zeitabhängiger Störungstheorie klein ist und die 1.te Ordnung bereits eine sehr gute Näherung darstellt.

Die beiden Raumgebiete, $\mathcal{G}_T$ im Bereich der Spitze und $\mathcal{G}_S$ im Bereich der Oberfläche, sind durch eine Grenzfläche Σ getrennt. U_S und U_T werden so gewählt, daß sie jeweils im gegenüberliegenden Raumgebiet identisch verschwinden:

$$U_S(\vec{r}) = 0 \quad \text{in} \quad \mathcal{G}_T, \quad U_T(\vec{r}) = 0 \quad \text{in} \quad \mathcal{G}_S \quad (4)$$

Das Vakuumpotential dient als Referenzpotential ($U_{Vak} = 0$). Da das Gesamtsystem neutral ist, ist das Vakuumpotential (im Unendlichen) wohl definiert. Direkt zwischen Spitze und Probe sind die Potentiale $U_S(\vec{r})$ und $U_T(\vec{r})$ verschieden von den Potentialen der freien Spitze U_T^0 und der freien Oberfläche U_S^0 . Dies kann eine Folge der Umverteilung der Ladung in der Oberfläche oder in der Spitze aufgrund der Gegenwart des anderen

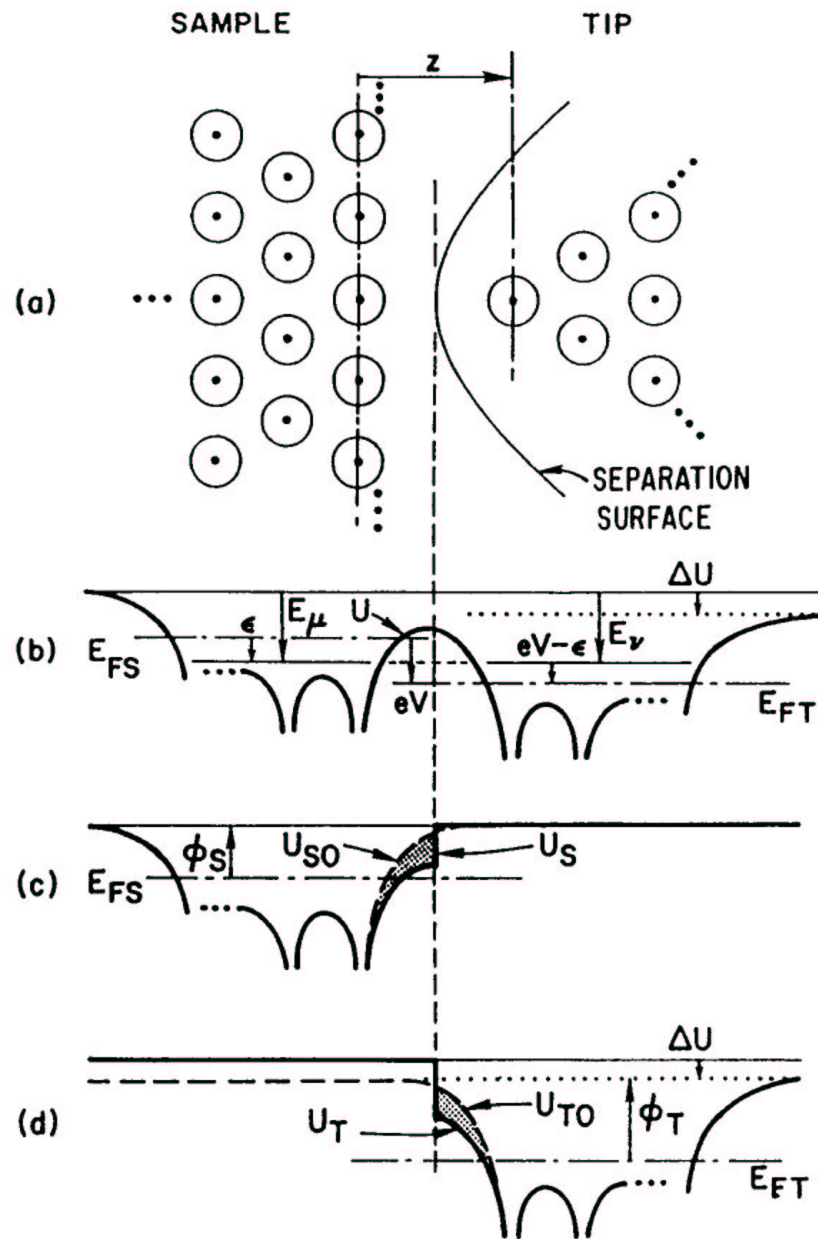


Abbildung 5: Prinzipskizze zur Berechnung des Tunnelstromes in zeitabhängiger Störungstheorie : (a) Geometrie von Probe und Spitze, die durch eine Trennfläche separiert sind, deren genaue Position nicht kritisch ist. (b) Das Potential des Gesamtsystems. (c) und (d) zeigen die Potentialverläufe der Untersysteme (Skizze aus [11]).

sein. Im Gegensatz zur ursprünglichen Bardeen'schen Theorie [22] berücksichtigen wir hier direkt die gestörten Potentiale. Wenn dies nicht möglich ist, kann man die Potentialveränderungen $\Delta U_T = U_T - U_T^0$ bzw. $\Delta U_S = U_S - U_S^0$ direkt in zeitunabhängiger Störungstheorie berücksichtigen.

Mit diesen beiden Potentialen werden im Folgenden nun Oberfläche und Spitze als getrennte Systeme behandelt:

$$(T + U_S) \Psi_\mu^S = E_\mu^S \Psi_\mu^S \quad (5)$$

$$(T + U_T) \Psi_\nu^T = E_\nu^T \Psi_\nu^T \quad (6)$$

Ψ_μ^S und Ψ_ν^T sind die ungestörten elektronischen Zustände in der Probe und der Spitze. T ist die kinetische Energie, $T = -(\hbar^2/2m)\Delta$. Das zusammengesetzte System wird aus den Eigenvektoren der getrennten Systeme berechnet. Die Zustände des zusammengesetzten Systems verhalten sich gemäß des Hamiltonoperators:

$$H = H_S + U_T = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U_S + U_T. \quad (7)$$

Wie sich das elektronische System von getrennten Systemen in das elektronische Gesamtsystem entwickelt, berechnen wir durch zeitabhängige Störungstheorie. Für Zeiten in der fernen Vergangenheit ($t \rightarrow -\infty$) war die Spitze noch nicht vorhanden und das Potential der Spitze U_T wird als Null angenommen. Dann schalten wir graduell oder adiabatisch das Potential als zeitabhängige Störung an. Diese Annahme ist nicht unvernünftig. Die intrinsische Zeitskala der Elektronen sind Femtosekunden ($\sim 10^{-15}$ sec). Das Heranfahren der Spitze dauert aber bestimmt eine Sekunde. Formal beschreiben wir dieses adiabatische Anschalten der Spitze durch ein zeitabhängiges Potential,

$$U_T(t) = e^{\frac{\eta t}{\hbar}} U_T, \quad \text{und} \quad \eta > 0. \quad (8)$$

U_T selbst ist konstant und η ist klein und positiv. Am Ende der Rechnung, wenn wir $\eta \rightarrow 0$ gehen lassen, wird das Potential dann konstant für alle Zeiten*. Wir betrachten ein Elektron, das für $t \rightarrow -\infty$ im Eigenzustand $\Psi_\mu^S(\vec{r})$ der Oberfläche ist. Wird die Störung $U_T(t)$ angeschaltet, werden auch Zustände $\Psi_\nu^T(\vec{r})$ der Spitze besetzt. Uns interessiert der Tunnelstrom bzw. die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit vom Zustand μ in irgendeinen Zustand ν . Die zeitabhängige Wellenfunktion $\Psi_\mu(\vec{r}, t)$ wird durch die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_\mu = (T + U_S + e^{\frac{\eta t}{\hbar}} U_T) \Psi_\mu \quad (9)$$

*Bei der Anwendung von η muß man ein klein wenig aufpassen. Der Grenzwert $\lim_{\eta \rightarrow 0}$ muß nach dem Grenzwert $\lim_{t \rightarrow -\infty}$ vollzogen werden, d.h. $\lim_{\eta \rightarrow 0, t \rightarrow -\infty} e^{\frac{\eta t}{\hbar}} = 0$. Die betrachteten Zeiten t müssen der Relation $|t| \ll (\hbar/\eta)$ genügen.

beschrieben. Für die Wellenfunktion des Elektrons im Zustand μ zur Zeit t machen wir den Ansatz,

$$\Psi(\vec{r}, t) = a_\mu(t) \Psi_\mu^S(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_\mu^S t} + \sum_\nu c_\nu(t) \Psi_\nu^T(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_\nu^T t} \quad (10)$$

mit den Anfangsbedingungen

$$a_\mu(-\infty) = 1 \quad \text{und} \quad c_\nu(-\infty) = 0. \quad (11)$$

Gl. (10) ist ein vernünftiger Ansatz. Der Faktor $e^{-iEt/\hbar}$ ist auch ohne $U_T(t)$ vorhanden, d.h. in diesem Ansatz ist die Zeitabhängigkeit von $c_\nu(t)$ bzw. $a_\mu(t)$ einzig durch das zeitabhängige Potential $U_T(t)$ gegeben. $c_\nu(t)$ würde ohne $U_T(t)$ identisch $c_\nu(-\infty) = 0$ sein. Außerdem genügt $c_\nu(t)$ einer relativ einfachen Differentialgleichung. Sie ergibt sich durch Einsetzen von Gl. (10) in Gl. (9):

$$i \hbar \frac{d}{dt} c_\nu(t) = \langle \Psi_\nu^T | U_T | \Psi_\mu^S \rangle e^{-\frac{i}{\hbar} (E_\mu^S - E_\nu^T + i\eta)t} + \sum_\lambda c_\lambda(t) \langle \Psi_\nu^T | U_S | \Psi_\lambda^T \rangle e^{-\frac{i}{\hbar} (E_\lambda^T - E_\nu^T)t} \quad (12)$$

In Gl. (12) sind bereits einige kleine Näherungen enthalten: (i) Eigentlich steht vor dem Faktor $\langle \Psi_\nu^T | U_T | \Psi_\mu^S \rangle$ noch $a_\mu(t)$. Wegen des langsamen adiabatischen Einschaltens bzw. des Vorfaktors $e^{\eta t/\hbar}$ ist die Zeitentwicklung von $a_\mu(t)$ aber sehr langsam und wird vernachlässigt,

$$\frac{d}{dt} a_\mu(t) = 0 \quad \text{und} \quad a_\mu(t) = 1. \quad (13)$$

(ii) Ein zweiter Beitrag $\sim (e^{\eta t/\hbar} - 1)$ wurde vernachlässigt, weil er im Grenzwert $\lim_{\eta \rightarrow 0}$ verschwindet.

Dieses etwas komplizierte lineare Gleichungssystem löst man mittels zeitabhängiger Störungstheorie iterativ. Wir beschränken uns auf die 1. Ordnung Störungstheorie. Die Anfangswerte der Koeffizienten c_ν substituiert man in die rechte Seite von Gl. (12). Da in unserem Falle alle Anfangswerte $c_\nu(-\infty) = 0$ sind, erhalten wir in 1. Ordnung Störungstheorie aus Gl. (12)

$$i \hbar \frac{d}{dt} c_\nu(t) = \langle \Psi_\nu^T | U_T | \Psi_\mu^S \rangle e^{-\frac{i}{\hbar} (E_\mu^S - E_\nu^T + i\eta)t}. \quad (14)$$

Nach Integration ergibt sich

$$c_\nu(t) = \frac{1}{E_\mu^S - E_\nu^T + i\eta} \langle \Psi_\nu^T | U_T | \Psi_\mu^S \rangle e^{-\frac{i}{\hbar} (E_\mu^S - E_\nu^T + i\eta)t}. \quad (15)$$

Die Wahrscheinlichkeit ein Elektron, welches sich zur Zeit $t = -\infty$ im Zustand Ψ_μ^S befunden hat, zur Zeit t im Zustand Ψ_ν^T zu finden, wird durch $|c_\nu(t)|^2$ beschrieben,

$$|c_\nu(t)|^2 = \frac{e^{2\eta t/\hbar}}{(E_\mu^S - E_\nu^T)^2 + \eta^2} \left| \langle \Psi_\nu^T | U_T | \Psi_\mu^S \rangle \right|^2. \quad (16)$$

$w_{\mu\nu}(t) = \frac{d}{dt} |c_\nu(t)|^2$ ist entsprechend die Übergangsrate in den Zustand Ψ_ν^T

$$w_{\mu\nu}(t) = \frac{2\eta}{(E_\mu^S - E_\nu^T)^2 + \eta^2} e^{2\eta t/\hbar} \frac{1}{\hbar} \left| \langle \Psi_\nu^T | U_T | \Psi_\mu^S \rangle \right|^2. \quad (17)$$

Wir erinnern uns an eine mögliche Darstellung der $\delta(x)$ Distribution,

$$\delta(x) = \frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{\eta}{x^2 + \eta^2}, \quad (18)$$

vollziehen den Grenzübergang $\lim_{\eta \rightarrow 0}$ und können dann die Übergangswahrscheinlichkeit schreiben als

$$w_{\mu\nu} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_\nu^T - E_\mu^S) |M_{\mu\nu}|^2 \quad (19)$$

$$M_{\mu\nu} = \langle \Psi_\nu^T | U_T | \Psi_\mu^S \rangle. \quad (20)$$

$M_{\mu\nu}$ ist das Übergangswahrscheinlichkeitsmatrixelement oder in diesem Fall das Tunnelmatrixelement. Es hat die Dimension der Energie. Da U_T nur im Gebiet $\mathcal{G}_T$ um die Spitze von Null verschieden ist, erstreckt sich das Volumenintegral auch nur über das Volumen $\mathcal{G}_T$ der Spitze. Indirekt haben wir mit Gl. (20) Fermi's Goldene Regel für die Störung U_T abgeleitet. Der Tunnelstrom lautet dann $I \sim ew_{\mu\nu}$, wobei e die Elementarladung des Elektrons ist. Der Term $\delta(E_\nu^T - E_\mu^S)$ reflektiert gerade die Energieerhaltung beim Tunnelprozeß, d.h. das elastische Tunneln.

Bisher haben wir nur einen Zustand μ und dessen Zerfall in den Zustand ν betrachtet. In der Probe als auch in der Spitze gibt es ein dichtes Spektrum von Zuständen, daher ersetzen wir μ, ν

$$\mu \rightarrow 2 \sum_\mu, \quad \nu \rightarrow 2 \sum_\nu.$$

Die "2" berücksichtigt die Doppelbesetzung der elektronischen Zustände. Ein Elektron kann natürlich nur dann von Ψ_μ^S nach Ψ_ν^T wechseln, wenn Ψ_μ^S besetzt ist und Ψ_ν^T unbesetzt und umgekehrt. Im thermischen Gleichgewicht ist der Tunnelstrom $I_{S \rightarrow T}$ von den besetzten Zuständen der Oberfläche in die leeren Zustände der Spitze und der Tunnelstrom $I_{T \rightarrow S}$ von den besetzten Zuständen der Spitze in die leeren Zustände der Probe im detaillierten Gleichgewicht. Mit der Fermi-Dirac Verteilung $f(E - E_F) = \{1 + \exp[(E - E_F)/k_B T]\}^{-1}$ für die Beschreibung der besetzten Zustände und $1 - f(E - E_F)$ für die Beschreibung der unbesetzten Zustände lassen sich die Ausdrücke $I_{S \rightarrow T}$ und $I_{T \rightarrow S}$ wie folgt hinschreiben:

$$I_{S \rightarrow T} = \frac{4\pi e}{\hbar} \sum_{\nu\mu} f(E_\mu^S - E_F^S) [1 - f(E_\nu^T - E_F^T)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu^T - E_\mu^S) \quad (21)$$

$$I_{T \rightarrow S} = \frac{4\pi e}{\hbar} \sum_{\nu\mu} f(E_\mu^T - E_F^T) [1 - f(E_\nu^S - E_F^S)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu^T - E_\mu^S). \quad (22)$$

Summation über alle Übergangsraten unter Berücksichtigung der Besetzung bzw. Nichtbesetzung der Zustände Ψ_μ^S und Ψ_ν^T liefert einen Ausdruck für den Nettostrom

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \sum_{\nu\mu} \left[f(E_\mu^S - E_F^S) - f(E_\nu^T - E_F^T) \right] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu^T - E_\mu^S). \quad (23)$$

Bei Anlegen einer Spannung V (siehe Abbildung 5) ergibt sich entsprechend:

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \sum_{\nu\mu} \left[f(E_\mu^S - E_F^S) - f(E_\nu^T - E_F^T) \right] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu^T - E_\mu^S - eV) \quad (24)$$

Die Summationen über diskrete Zustände werden durch die Energieintegration über die Zustandsdichte[†] $\rho(E)$ ersetzt.

$$\sum_\mu \rightarrow \sum_{\Delta E} \frac{1}{\Delta E} \sum_{\mu \in (E, E+\Delta E)} \xrightarrow{\lim_{\Delta E \rightarrow 0}} \int dE \sum_\mu \delta(E - E_\mu) = \int dE \rho(E) \quad (25)$$

bzw.

$$\sum_\mu \rightarrow \int \rho^S(E^S) dE^S \quad \text{und} \quad \sum_\nu \rightarrow \int \rho^T(E^T) dE^T,$$

der Nullpunkt der Energie wird verschoben

$$E^T \rightarrow E^T + E_F^T \quad \text{und} \quad E^S \rightarrow E^S + E_F^S,$$

und eine Energieintegration kann wegen der δ -Distribution ausgeführt werden, dann erhält man:

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int d\epsilon \left[f(E_F^T - eV + \epsilon) - f(E_F^S + \epsilon) \right] \times \rho^T(E_F^T - eV + \epsilon) \rho^S(E_F^S + \epsilon) |M(E_F^S + \epsilon, E_F^T - eV + \epsilon)|^2. \quad (26)$$

Dabei sind ρ^S und ρ^T die Zustandsdichten (abgekürzt auch DOS, aus dem Englischen *density of states*) von Oberfläche und Spitze. Hier zeigt sich auch formal, daß der Tunnelstrom von der elektronischen Struktur der Spitze und der Probe, beschrieben durch die Zustandsdichten, abhängt. Die Ortsabhängigkeit des Tunnelstromes ist im Übergangsmatrixelement vorhanden.

Im Limes $k_B T \rightarrow 0$ geht $[\dots] \rightarrow [\Theta(E_F^T - eV + \epsilon) - \Theta(E_F^T - E_F^T)]$ über, wobei $\Theta(x)$ die Stufenfunktion ist, und der Tunnelstrom ergibt sich zu:

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{eV} d\epsilon \rho^T(E_F^T - eV + \epsilon) \rho^S(E_F^S + \epsilon) |M|^2. \quad (27)$$

Für sehr kleine Tunnelspannungen vereinfacht sich das Integral zu

$$I = \frac{4\pi e^2}{\hbar} V \rho^T(E_F^T) \rho^S(E_F^S) |M|^2. \quad (28)$$

[†]Die Zustandsdichte $\rho(E)$ gibt an wieviele Zustände N es in einem Energieintervall ΔE gibt, $N(\Delta E) = \int_E^{E+\Delta E} \rho(E') dE'$.

Für die differentielle Leitfähigkeit erhält man dann aus Gl. (27)

$$\frac{dI}{dV} = \frac{4\pi e^2}{\hbar} \rho^T(E_F^T) \rho^S(E_F^S + eV) \left| M(E_F^S + eV, E_F^T) \right|^2. \quad (29)$$

Die hier verwendete Näherung bricht zusammen, wenn die Tunnelspannung eV nicht klein ist gegenüber der “work function” $\Phi = V_{Vakuum} - E_F$. Das Potential des zusammengesetzten Systems aus Spitze und Probe $U(\vec{r})$ kann zwar immer nach Gleichung (3) zerlegt werden, jedoch sind die Wellenfunktionen $\Psi_\mu^S(\vec{r})$ und $\Psi_\nu^T(\vec{r})$ Lösungen zu den Referenzpotentialen $U_S^0(\vec{r})$ und $U_T^0(\vec{r})$ und müssen korrigiert werden. Der Fehler kann in der WKB-Näherung abgeschätzt werden [11]. Nach dieser Abschätzung muß das Matrixelement M mit einem spannungsabhängigen Faktor $T(V)$ multipliziert werden, d.h. $M \longrightarrow M T(V)$.

3.2 Bardeen’s Tunnelmatrixelement

In diesem Abschnitt zeigen wir, daß das Tunnelmatrixelement $M_{\mu\nu}$ nach Bardeen mit Hilfe der Schrödingergleichungen Gl. (5) und (6) in ein Oberflächenintegral umtransformiert werden kann,

$$M_{\mu\nu} = \langle \Psi_\nu^T | U_T | \Psi_\mu^S \rangle \quad (30)$$

$$= \int_{\mathcal{G}_T} \Psi_\mu^S U_T \Psi_\nu^{*T} dV^T \quad (31)$$

$$= \int_{\mathcal{G}_T} \Psi_\mu^S (E_\nu^T - T) \Psi_\nu^{*T} dV^T. \quad (32)$$

Die Bedingung des elastischen Tunnels bzw. der Delta-Distribution in Gl. (23) verlangt daß $E_\mu^S = E_\nu^T$. Durch Einsetzen der Schrödingergleichung der Probe Gl. (5) und Berücksichtigung der Tatsache, daß das Potential der Probe U_S im Gebiet $\mathcal{G}_T$ identisch Null ist, wird das Tunnelmatrixelement

$$M_{\mu\nu} = \int_{\mathcal{G}_T} \left(\Psi_\nu^{*T} E_\mu^S \Psi_\mu^S - \Psi_\mu^S T \Psi_\nu^{*T} \right) dV^T \quad (33)$$

$$= \int_{\mathcal{G}_T} \left(\Psi_\nu^{*T} T \Psi_\mu^S - \Psi_\mu^S T \Psi_\nu^{*T} \right) dV^T \quad (34)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{\mathcal{G}_T} \left(\Psi_\nu^{*T} \Delta \Psi_\mu^S - \Psi_\mu^S \Delta \Psi_\nu^{*T} \right) dV^T. \quad (35)$$

Das Integral (35) über $\mathcal{G}_T$ kann dann mit dem Green’schen Integraltheorem analog zu Bardeen in ein Oberflächenintegral über die beliebige Grenzfläche Σ in der Barriere

zwischen Oberfläche und Spitze umgeformt werden[†] :

$$M_{\mu\nu} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{\Sigma} d\vec{S} \cdot (\Psi_{\nu}^{T*} \vec{\nabla} \Psi_{\mu}^S - \Psi_{\mu}^S \vec{\nabla} \Psi_{\nu}^{T*}) \quad (36)$$

Dies ist das Tunnelmatrixelement von Bardeen. Das Matrixelement wird einzig beschrieben durch die Wellenfunktionen der Spitze und Probe an der beliebigen Trennfläche zwischen den Gebieten der Probe und Spitze.

3.3 Spinabhängiger Tunnelstrom

Ist die Probe magnetisch und hat die Spitze ein spinabhängiges Potential, entweder dadurch, daß die Spitze ebenfalls magnetisch ist, oder aufgrund der durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung induzierten spinabhängigen Streuung oder Absorption, wird ein spinabhängiger Tunnelstrom diagnostizierbar. Vereinfachend nehmen wir an, daß Probe und Spitze magnetisch sind, beschrieben durch die Magnetfelder $\vec{B}_S(\vec{r})$ und $\vec{B}_T(\vec{r})$. Die Potentiale $U_S(\vec{r})$ und $U_T(\vec{r})$ aus Gl. (3) gehen danach über in

$$U_S(\vec{r}) \longrightarrow U_S(\vec{r}) + \vec{B}_S(\vec{r}) \quad \text{und} \quad U_T(\vec{r}) \longrightarrow U_T(\vec{r}) + \vec{B}_T(\vec{r}) \quad (37)$$

Die Wellenfunktionen $\Psi_{\mu}^S(\vec{r})$ und $\Psi_{\nu}^T(\vec{r})$ von Probe und Spitze werden zu Spinoren bzgl. der Quantisierungsachsen z und z'

$$\Psi_{\mu}^S(\vec{r}) \longrightarrow \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \Psi_{\mu\sigma}^S(\vec{r}) \chi_{\sigma}^S \quad \text{und} \quad \Psi_{\nu}^T(\vec{r}) \longrightarrow \sum_{\sigma''=\uparrow,\downarrow} \Psi_{\nu\sigma''}^T(\vec{r}) \chi_{\sigma''}^T \quad (38)$$

$$\text{wobei} \quad \chi_{\uparrow} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \chi_{\downarrow} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (39)$$

($\uparrow$) indiziert die Majoritäts- und ($\downarrow$) die Minoritätselektronen. Dementsprechend ergibt sich aus Gl. (23)

$$I(\Theta) = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\substack{\nu\mu \\ \sigma'\sigma}} [f(E_{\mu\sigma}^S - E_F^S) - f(E_{\nu\sigma'}^T - E_F^T)] |M_{\mu\nu}^{\sigma\sigma'}(\Theta)|^2 \delta(E_{\nu\sigma'}^T - E_{\mu\sigma}^S - eV), \quad (40)$$

bzw. aus Gl. (27)

$$\begin{aligned} I(\Theta) &= \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\sigma'\sigma} \int d\epsilon [f(E_F^T - eV + \epsilon) - f(E_F^S + \epsilon)] \\ &\quad \times \rho_{\sigma'}^T(E_F^T - eV + \epsilon) \rho_{\sigma}^S(E_F^S + \epsilon) |M_{\sigma\sigma'}(\Theta | E_F^S + \epsilon, E_F^T - eV + \epsilon)|^2. \end{aligned} \quad (41)$$

$\rho_{\sigma}^S(E)$ und $\rho_{\sigma'}^T(E)$ sind die spinaufgespaltenen Zustandsdichten der Probe und der Spitze. Beim Analogieschluß vom nicht-spinpolarisierten Tunneln zum spinpolarisierten

[†]Wir machen dabei die Annahme, daß die anderen Oberflächen des Oberflächenintegrals im Unendlichen liegen und daher keinen Beitrag liefern.

Tunneln setzt man voraus, daß der Tunnelprozeß spinerhaltend ist und damit mögliche Spinflipübergänge vernachlässigt werden können. Da die Quantisierungsachsen von Probe und Spitze im allgemeinen nicht gleich sind, beschreibt das Tunnelmatrixelement $M_{\sigma'\sigma}$ den Übergang von einem Zustand $\chi_\sigma \rightarrow (\uparrow, \downarrow)$ an der Grenzfläche Σ . Formal wird dieser Übergang durch die Spinortransformation $\Psi_{\sigma'}^T = U(\Theta)\Psi_\sigma^T$ beschrieben, wobei $U(\Theta)$ durch

$$U(\Theta) = \begin{pmatrix} \cos \frac{\Theta}{2} & -\sin \frac{\Theta}{2} \\ \sin \frac{\Theta}{2} & \cos \frac{\Theta}{2} \end{pmatrix} \quad (42)$$

gegeben ist. Θ beschreibt die Winkel zwischen den Achsen z und z' bei einer Drehung um die y -Achse. Für das Tunnelmatrixelement M bedeutet das: $M \propto U(\Theta)$, und damit ist $M_{\sigma'\sigma}(\Theta)$ abhängig vom relativen Winkel der Quantisierungsachsen. Der Tunnelstrom, $I(\Theta) \propto |M_{\sigma'\sigma}(\Theta)|^2 \propto U^2(\Theta) = U(2\Theta)$, hängt damit ebenso von der relativen Spinorientierung Θ ab. Wenn es nun experimentell möglich ist, entweder die Magnetisierungsrichtung der Spitze oder die der Probe einfach zu drehen, $\Theta = 0 \rightarrow \Theta = \pi$, oder wenn bereits zwei unterschiedliche Magnetisierungsrichtungen auf der Probe vorliegen, wie z.B. beim topologischen Antiferromagnetismus der Cr-Oberfläche [56, 57], dann läßt sich damit die Polarisation P des Tunnelkontaktes

$$P = \frac{I(\Theta = 0) - I(\Theta = \pi)}{I(\Theta = 0) + I(\Theta = \pi)} \quad (43)$$

bestimmen.

4 Die Beschreibung der Tunnelspitze

Offensichtlich stellt die Berechnung des Tunnelmatrixelementes $M_{\mu\nu}$ in Gl. (36) das zentrale Problem bei der Berechnung des Tunnelstromes auf der Basis von Bardeen's Näherung dar. Es hängt ab von den Wellenfunktionen der Spitze und der Probe auf der Trennfläche Σ . Die Bestimmung dieser Wellenfunktionen für reale System ist nicht trivial. Viele Autoren haben sich bereits mit der Berechnung der Tunnelmatrixelemente beschäftigt. Zentrales Problem ist, daß die tatsächliche atomare Struktur der Spitze im allgemeinen unbekannt ist[§]. Selbst wenn die atomare Struktur der Spitze bekannt wäre, wäre wegen der geringen Symmetrie des Problems die exakte Berechnung der elektronischen Struktur der Spitze selbst im Einteilchenbild nicht einfach. Einfache Annahmen für die elektronische Struktur der Spitze und der Wellenfunktionen der Spitze bieten einen ersten Schritt zur Interpretation von STM Ergebnissen. Zwei dieser einfachen Modelle wollen wir hier vorstellen: (i) Die Näherung von Tersoff und Hamann (TH) [23, 24] (s -Wellenfunktionen für die Spitze, strukturlose Zustandsdichte der Spitze) und (ii) die Erweiterung des TH-Modells von Chen [26, 51, 52]. Im letzten Kapitel diskutieren wir

[§] Als ein Beispiel für eine rühmliche Ausnahme siehe Ref. [58].

kurz realistische Spitzen. Im nächsten Schritt machen wir dann eine Modellannahme für die Spitze (s -Wellenfunktionen für die Spitze, strukturlose Zustandsdichte der Spitze) und leiten die Tersoff-Hamann-Näherung für den Tunnelstrom her.

4.1 Tersoff-Hamann-Näherung

Wir starten mit der Beobachtung, daß das Tunnelmatrixelement $M_{\mu\nu}$ in Gl. (36) nur von den Wellenfunktionen der Spitze und Probe an der Trennfläche Σ abhängt. Welche Potentiale diese Wellenfunktionen erzeugen, ist erstmal zweitrangig. An der Trennfläche Σ sind das Potential der Probe U_S und das der Spitze U_T Null bzw. fast Null. Deshalb genügen die Wellenfunktionen der Probe Ψ_μ^S und der Spitze Ψ_ν^T der Vakuum-Schrödingergleichung,

$$[\Delta - \kappa^2]\Psi = 0 \quad \text{mit} \quad \kappa^2 = \frac{2m}{\hbar^2} |E|. \quad (44)$$

Wir ersetzen die Spitze durch ein einziges Spitzenatom[¶]. Dieses Spitzenatom nehmen wir als sphärisch an und machen für die Wellenfunktion der Spitze den Ansatz eines s -Orbitals. Innerhalb des Spitzenatoms ist die Wellenfunktion für diesen Zustand erst einmal unbekannt. Außerhalb der Reichweite des Spitzenpotentials, also an der Trennfläche Σ genügt es obiger Differentialgleichung. Die Differentialgleichung ist zweiter Ordnung und für das Spitzenatom ist sie vom Sturm-Liouville-Typ. Sie hat zwei Lösungen, eine reguläre und eine irreguläre Lösung. Wir interessieren uns hier für die reguläre Lösung, die einen exponentiell abklingenden Verlauf vom Spitzenatom ins Vakuum hat. Die Lösung ist bekannt und ist die sphärische, modifizierte Besselfunktion zweiter Art,

$$\Psi_\nu^T(\vec{r} - \vec{R}) = Ch_0^{(1)}(i\kappa|\vec{r} - \vec{R}|) = Ck_0(\kappa|\vec{r} - \vec{R}|) = C \frac{e^{-\kappa|\vec{r} - \vec{R}|}}{\kappa|\vec{r} - \vec{R}|}, \quad |\vec{r} - \vec{R}| \neq 0. \quad (45)$$

$\vec{R}$ ist der Aufpunkt zum Mittelpunkt des Spitzenatoms um die das s -Orbital zentriert ist. $\vec{r}$ liegt im Vakuum bzw. auf der Trennfläche. Da die Trennfläche typischerweise in der Mitte der Vakuumbarriere und damit einige Ångström vom Zentrum des Spitzenatoms entfernt liegt, ist die Bedingung $|\vec{r} - \vec{R}| \neq 0$ stets erfüllt. C ist eine Konstante und garantiert eine stetige Anpassung der Wellenfunktion im Vakuum an die unbekannte Wellenfunktion der Spitze innerhalb des Tunnelpotentials. Die Anpassung geschieht an einer Grenzfläche zwischen Tunnelpotential und Vakuum. Statt die Wellenfunktionen Ψ_μ^S , über die wir vorerst keine Aussage machen, außer daß sie nicht divergent sein soll, und Ψ_ν^T direkt in Gl. (36) einzusetzen, gehen wir einen Schritt zurück und benutzen Gl.

[¶]Diese Näherung ist nicht ganz so drastisch, wie sie zuerst klingt. Wegen der exponentiellen Abhängigkeit des Stromes vom Abstand, $I(d) \propto \exp(-\kappa d)$, trägt das äußerste Spitzenatom den Hauptbeitrag zum Tunnelstrom bei. Spitzeneffekte wie z.B. die Doppelspitze können natürlich mit dieser Näherung nicht berücksichtigt werden.

(35). Damit ergibt sich für $M_{\mu,s}(\vec{R})$,

$$M_{\mu,s}(\vec{R}) = -\frac{C\hbar^2}{2m} \int_{\mathcal{G}_T} \left[k_0(\kappa|\vec{r} - \vec{R}|) \Delta \Psi_\mu^S(\vec{r}) - \Psi_\mu^S(\vec{r}) \Delta k_0(\kappa|\vec{r} - \vec{R}|) \right] dV^T. \quad (46)$$

Da die Probenwellenfunktion in $\mathcal{G}_T$ und die Spitzenwellenfunktion an der Trennfläche der gleichen Schrödingergleichung Gl. (44) genügen und die Energie beim Tunneln erhalten bleibt, muß $\Delta \Psi^S = \kappa^2 \Psi^S$ gelten. Für $\Delta k_0(\kappa|\vec{r} - \vec{R}|)$ ist eine Zusatzüberlegung erforderlich, weil die Wellenfunktion im Integrationsgebiet für $\vec{r} = \vec{R}$ divergent ist. Im Integrationsgebiet $\mathcal{G}_T$ liegt das Potential U_T . Dies ist aber irrelevant, da das Volumenintegral nur das Oberflächenintegral über die Vakuumschwänze der Spitzenwellenfunktionen ersetzt. Allerdings ist Ψ_T im Gegensatz zu Ψ_S im Gebiet $\mathcal{G}_T$ nicht quellenfrei, was die Divergenz von k_0 zur Folge hat.

Analog zum Coulombpotential $1/|\vec{r} - \vec{r}'|$, das die Green'sche Funktion $G(\vec{r} - \vec{r}')$ der Poissongleichung

$$\Delta G(\vec{r} - \vec{r}') = -4\pi\delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (47)$$

ist, ist $\kappa k_0(\kappa|\vec{r} - \vec{r}'|)$ die Green'sche Funktion der Vakuum-Schrödingergleichung,

$$[\Delta - \kappa^2]G(\vec{r} - \vec{r}') = -4\pi\delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (48)$$

Setzen wir diese Gleichung ($\Delta k_0 = \kappa^2 k_0 - 4\pi/\kappa\delta$) in Gl. (46) ein, erhalten wir für das Tunnelmatrixelement in der Näherung der s -Wellenfunktion für die Spitze,

$$M_{\mu,s}(\vec{R}) = -\frac{2\pi C\hbar^2}{\kappa m} \Psi_\mu^S(\vec{R}) \quad (49)$$

Dies ist das Resultat von Tersoff und Hamann [23, 24]. Deren Weg der Ableitung war allerdings etwas aufwendiger. Die Wellenfunktionen der Probe und der Spitze wurden an der Grenzfläche nach zweidimensionalen ebenen Wellen entwickelt und der Tunnelstrom wurde direkt aus Gl. (36) berechnet.

Nähert man also die Wellenfunktion der Spitze im Vakuum durch ein s -Orbital, dann ist das Tunnelmatrixelement proportional zur Wellenfunktion der Probe am Ort der Tunnelspitze, beschrieben durch das Zentrum $\vec{R}$ des Spitzenatoms.

Setzt man $M_{\mu,s}$ in Gl. (27) ein und nimmt man weiter an, daß die Zustandsdichte der Spitze gegenüber der Zustandsdichte der Oberfläche weitgehend strukturlos ist ($\rho^T = \text{konst.}$), so ergibt sich für den Tunnelstrom:

$$I(\vec{R}, V) = \frac{16\pi^3 C^2 \hbar^3 e}{\kappa^2 m^2} \rho^T \int_0^{eV} d\epsilon \rho_{lok}^S(\vec{R}, E_F^S + \epsilon) \quad (50)$$

bzw. für sehr kleine Spannungen

$$I(\vec{R}, V) = \frac{16\pi^3 C^2 \hbar^3 e}{\kappa^2 m^2} V \rho^T \rho_{lok}^S(\vec{R}, E_F^S) \quad (51)$$

und für die differenzielle Leitfähigkeit erhalten wir

$$\frac{dI}{dV} = \frac{16\pi^3 C^2 \hbar^3 e^2}{\kappa^2 m^2} \rho^T \rho_{lok}^S(\vec{R}, E_F^S + eV) \quad (52)$$

Die Ableitung des Tunnelstroms I nach der Tunnelspannung V ist also proportional zur lokalen Zustandsdichte $\rho_{lok}^S(\vec{R}, E_F^S + eV)$ am Ort der Tunnelspitze $\vec{R}$ zur Energie $E_F + eV$. Für kleine Tunnelspannungen V wird Gleichung (50) zur Tersoff-Hamann-Formel [24]. Gleichung (50) ist die Grundlage der meisten Arbeiten zur Interpretation von STM-Bildern realistischer Systeme.

Ein absoluter Tunnelstrom kann nicht angegeben werden, da die Information über das Spitzenorbital, die in der Konstanten C verborgen ist, nicht bekannt ist.

Man kann also in dieser Näherung STM-Experimente durch die Berechnung reiner Probeneigenschaften simulieren. Für den topographischen Modus bei kleinen Spannungen $eV \ll \phi$ erhält man die wichtige Aussage, daß Konstantstrombilder^{||} ($I = konst.$) Flächen konstanter lokaler Zustandsdichte an der Fermienergie entsprechen:

$$I \propto eV \rho^S(\vec{R}, E_F^S) \Rightarrow \rho^S(\vec{R}, E_F^S) = konst. \quad (53)$$

Hieran erkennt man auch die exponentielle Abhängigkeit des Stromes vom Abstand zwischen Spitze und Probe, wenn man beachtet, daß eine Wellenfunktion der Probe im Vakuum exponentiell abnimmt

$$\Psi^S(\vec{R}) \propto \exp(-\kappa z) \quad (54)$$

und daß die lokale Zustandsdichte

$$\rho^S(\vec{R}, E) = \sum_{\mu} \left| \Psi_{\mu}^S(\vec{R}) \right|^2 \delta(E - E_{\mu}) \quad (55)$$

dem Betragsquadrat dieser Wellenfunktion proportional ist. Für die Spektroskopie ergab sich im Falle einer strukturlosen Spitze durch Differentiation von (50) nach V :

$$\frac{dI}{dV} \propto \rho^S(\vec{R}, E_F^S + eV). \quad (56)$$

Man kann also durch Änderung der Biasspannung eV die lokale Zustandsdichte der Probe „abfahren“. Auf diese Weise lassen sich – nach dieser Theorie – Strukturen mit spezifischer elektronischer Struktur wie z.B. charakteristische Maxima sichtbar machen, indem man die differentielle Leitfähigkeit an der Position des Maximums lateral über der Probe aufträgt. Dadurch läßt sich bei bekannten elektronischen Eigenschaften möglicherweise eine chemische Unterscheidung mit dem STM erreichen.

^{||}Beim Rastern über die Oberfläche wird an jedem Rasterpunkt $\vec{r}_{||}$ die vertikale Position der Spitze so verändert, daß der gewünschte, konstante Tunnelstrom I_0 fließt. Das Meßergebnis ist $\Delta z(\vec{r}_{||})$.

Nach diesem Modell – der s -artigen Spitze – lassen sich mit dem STM also wichtige Eigenschaften der Probe untersuchen, ohne daß man die genaue Struktur der Spitze kennen muß. Obwohl es weitläufig eingesetzt wird, besitzt es eine ganze Reihe von Mängeln. So konnte man bei der quantitativen Prüfung des Modells für die Korrugationsamplitude, die als Differenz der maximalen und minimalen Auslenkung der z -Koordinate der Spitze definiert ist, zwar die gemessenen Werte auf groben Strukturen wie Rekonstruktionen auf Halbleitern oder Metallen erklären [24], aber für dichtgepackte Metalloberflächen ($a_0 = 2.5 \div 3 \text{ \AA}$) ergaben sich um eine Größenordnung zu geringe Ergebnisse. Für Strukturen mit Periodizitäten $\geq 6 \text{ \AA}$ dagegen wird die gemessene Topographie für Metalle nahezu unabhängig von der Spitze und den genauen Tunnelparametern, wie hier vorhergesagt. Auch die Spektroskopie ergibt nur eine erste Näherung und in der Praxis zeigt sich der Einfluß der Spitze bei den Schwierigkeiten, theoretische Ergebnisse und Messungen in Einklang zu bringen.

Der Einfluß der Spitze in ähnlicher aber verbesserter Näherung wurde auch von M. Tsukada und N. Shima [59] diskutiert. Dort wird gezeigt, daß sich der Einfluß der Spitze auf $\frac{dI}{dV}$ wie folgt abschätzen läßt:

$$\frac{dI}{dV} \sim \rho^T(E_F - eV) \rho_{lok}^S(\vec{R}(V), E_F - eV) \quad (57)$$

Demnach ist der Tunnelstrom proportional zu einer effektiven Zustandsdichte der Spitze und der lokalen Zustandsdichte der Probe, allerdings nicht am Ort der Tunnelspitze, sondern an einem spannungsabhängig leicht verschobenen Ort $\vec{R}(V)$.

4.2 Tersoff-Hamann-Näherung für allgemeine Spitzenorbitale

Wir werden noch sehen, daß viele Spitzenmaterialien aus Übergangsmetallen bestehen, für die das s -Orbital sicherlich keine gute Näherung darstellt. Eine Verallgemeinerung des TH-Modells für allgemeine Spitzenorbitale geht auf Chen [26] zurück. Die Vorgehensweise ist Analog zur Ableitung des TH-Modells. Man kann ganz allgemein die Eigenzustände der Spitze im Vakuum nach radialen Lösungen der Vakuumschrödingergleichung Gl. (44) entwickeln:

$$\Psi^T(\vec{r}) = \sum_{\ell, m} c_{\ell m} k_{\ell}(\kappa|\vec{r} - \vec{R}|) Y_{\ell m}(\widehat{|\vec{r} - \vec{R}|}). \quad (58)$$

Dabei ist $|\vec{r} - \vec{R}|$ der Abstand zwischen einem Aufpunkt $\vec{r}$ im Vakuum und dem Zentrum $\vec{R}$ der Tunnelspitze. Die $Y_{\ell m}$ sind die Kugelflächenfunktionen und die k_{ℓ} sphärisch modifizierte Besselfunktionen zweiter Art, die einen Satz linear unabhängiger Standardlösungen der Radialgleichung bilden. Sie genügen der Nebenbedingung der Regularität für große Argumente, die für die Wellenfunktionen der Spitze erfüllt sein muß.

Die erzeugende Darstellung dieser Funktionen ist:

$$k_\ell(u) = (-1)^\ell u^\ell \left(\frac{1}{u} \frac{d}{du} \right)^\ell k_0(u). \quad (59)$$

Die Entwicklungskoeffizienten $c_{\ell m}$ bestimmen sich aus den Anschlußbedingungen an die Wellenfunktionen in der Spitze. Einen Spitzenzustand mit bestimmtem orbitalen Charakter erhält man dabei, indem man nur einen Entwicklungskoeffizienten $c_{\ell m}$ ungleich Null wählt. Für allgemeine Zustände erhält man die Koeffizienten aus dem Vergleich mit Wellenfunktionen aus *ab initio* Rechnungen für Cluster oder andere Modelle (z.B. ein Atom auf einer Oberfläche), die zur Simulation der Spitze gewählt werden.

$\ell = 0$ führte zum TH-Modell. Aus Gleichung Gl. (59) folgt, daß die Drehimpulsquantenzahl ℓ direkt verknüpft ist mit der ℓ -ten Ableitung von $k_0(\kappa|\vec{r} - \vec{R}|)$. Wir erinnern uns daran, daß sich die Kugelflächenfunktionen $Y_{\ell m}(\hat{r})$ als harmonische Polynome $(x/r, y/r, z/r) = (\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z)r$, der Ordnung ℓ darstellen lassen. Beschreiben wir zum Beispiel die Tunnelspitze durch ein p_z Spitzenorbital $\Psi_{p_z}^T(\vec{r})$,

$$\Psi_{p_z}^T(\vec{r}) = C_{p_z} k_1(\kappa|\vec{r} - \vec{R}|) Y_{1,0}(\widehat{|\vec{r} - \vec{R}|}) \quad (60)$$

$$= C_{p_z} \frac{d}{dR} k_0(\kappa|\vec{r} - \vec{R}|) \frac{\partial R}{\partial Z} \quad (61)$$

$$= C \frac{\partial}{\partial Z} \Psi_s^T(\vec{r}). \quad (62)$$

Die Konstante C ist C_{p_z}/C_s und $\frac{\partial}{\partial Z}$ ist die Ableitung nach der z-Komponente des Aufpunktes $\vec{R}$. Analog Gl. (46) erhalten wir dann für das Tunnelmatrixelement dargestellt durch ein p_z -Orbital für die Spitze

$$M_{\mu,p}(\vec{R}) = -\frac{C_{p_z} \hbar^2}{2m} \int_{\mathcal{G}_T} [\Psi_{p_z}^T(\vec{r}) \Delta \Psi_\mu^S(\vec{r}) - \Psi_\mu^S(\vec{r}) \Delta \Psi_{p_z}^T(\vec{r})] dV^T \quad (63)$$

$$= -\frac{C \hbar^2}{2m} \int_{\mathcal{G}_T} \left[\frac{\partial}{\partial Z} \Psi_s^T(\vec{r}) \Delta \Psi_\mu^S(\vec{r}) - \Psi_\mu^S(\vec{r}) \Delta \frac{\partial}{\partial Z} \Psi_s^T(\vec{r}) \right] dV^T \quad (64)$$

$$= -\frac{C \hbar^2}{2m} \frac{\partial}{\partial Z} \int_{\mathcal{G}_T} [\Psi_s^T(r) \Delta \Psi_\mu^S(\vec{r}) - \Psi_\mu^S(\vec{r}) \Delta \Psi_s^T(r)] dV^T \quad (65)$$

$$= C \frac{\partial}{\partial Z} M_{\mu,s}(\vec{R}) \quad (66)$$

$$= -\frac{2\pi C_{p_z} \hbar^2}{\kappa m} \frac{\partial}{\partial Z} \Psi_\mu^S(\vec{R}). \quad (67)$$

Nähert man also die Wellenfunktion der Spitze im Vakuum durch ein p_z -Orbital, dann ist das Tunnelmatrixelement proportional zur räumlichen Ableitung der Wellenfunktion der Probe am Ort der Tunnelspitze, beschrieben durch das Zentrum $\vec{R}$ des Spitzenatoms.

Orbital der Spitze	Matrixelement M
s	$\frac{2\pi C\hbar^2}{\kappa m} \Psi^S(\vec{R})$
p_x	$\frac{2\pi C\hbar^2}{\kappa m} \frac{\partial}{\partial x} \Psi^S(\vec{R})$
p_y	$\frac{2\pi C\hbar^2}{\kappa m} \frac{\partial}{\partial y} \Psi^S(\vec{R})$
p_z	$\frac{2\pi C\hbar^2}{\kappa m} \frac{\partial}{\partial z} \Psi^S(\vec{R})$
d_{zx}	$\frac{2\pi C\hbar^2}{\kappa m} \frac{\partial^2}{\partial z \partial x} \Psi^S(\vec{R})$
$d_{z^2-\frac{1}{3}r^2}$	$\frac{2\pi C\hbar^2}{\kappa m} \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{\kappa^2}{3} \right) \Psi^S(\vec{R})$

Tabelle 1: Tabelle zur Ableitungsregel. Man erkennt, daß sich das Matrixelement aus der Bezeichnung des Orbitaltyps der Tunnelspitze ableiten läßt. Nur für den $d_{z^2-\frac{1}{3}r^2}$ -Zustand muß die Austrittsarbeit der Spitze explizit verwendet werden.

Dies ist die *Ableitungsregel* von Chen [51] für die Matrixelemente höherer Spitzenorbitale. Sie läßt sich leicht verallgemeinern: Schreibt man die Winkelabhängigkeit der Wellenfunktion der Spitze in Form von x , y , z und ersetzt sie durch die einfache Regel

$$x \rightarrow \partial/\partial x; \quad y \rightarrow \partial/\partial y; \quad z \rightarrow \partial/\partial z; \quad \text{und} \quad r^2 \rightarrow \kappa^2 \quad (68)$$

angewandt auf die Wellenfunktion der Probe am Ort der Tunnelspitze, erhält man die Tunnelmatrixelemente in der Näherung von Tersoff und Hamann für Tunnelspitzen mit beliebigem Orbitalcharakter. In Tabelle (1) sind einige Beispiele für typische Spitzenorbitale aufgeführt.

Mit Hilfe der Ausdrücke für die $(m = 0)$ -Orbitale konnte Chen anhand von Modelloberflächen eine Erhöhung der Korrugationsamplitude erklären, so daß auch für die vorher kritischen Systeme eine gute Übereinstimmung erzielt wurde [35]. Der Effekt kommt dadurch zustande, daß die p_z - bzw. die d_{z^2} -Orbitale durch ihre Form bedingt näher an die Oberfläche heranreichen und dadurch die lokale Zustandsdichte in einem geringeren Abstand von der Probe messen. Da diese exponentiell ins Vakuum abfällt, kommt es zu einer starken Erhöhung der gemessenen Amplitude.

Daneben wurde der Einfluß von $(m \neq 0)$ -Orbitalen diskutiert. Betrachtet man z.B. den miteinander entarteten p_x - und p_y -Zustand, so erhält man eine torusartige Elektronenwahrscheinlichkeitsdichte. Wenn man diese nun z.B. über eine Metalloberfläche rastert, die eine lokale Zustandsdichte mit Maxima über den Atompositionen besitzt, so kommt es zu einem minimalen Überlapp der Wellenfunktionen für direkt übereinander

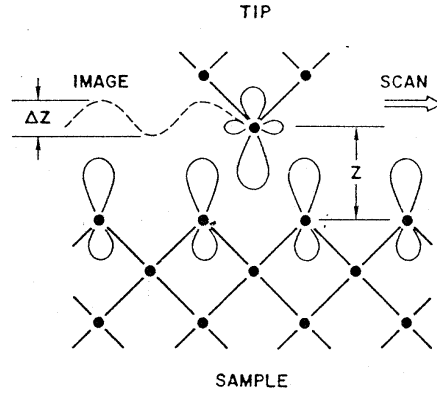


Abbildung 6: Prinzipskizze eines lokalisierten d_{z^2} -Zustandes an der Tunnelspitze. Für die Probe sind Oberflächenzustände mit p_z -Charakter angedeutet (Skizze aus Referenz [52]).

liegende Spitzen- und Probenatome und zu einem maximalen bei Versetzung zueinander. Dadurch fließt der maximale Strom dann, wenn die Spitze über eine „Lücke“ der Oberfläche fährt und ein minimaler über einem Probenatom. Es entsteht ein Topographiebild mit Antikorrugation, d.h. die Atome sind als Senken und die Lücken als Erhebungen zu erkennen.

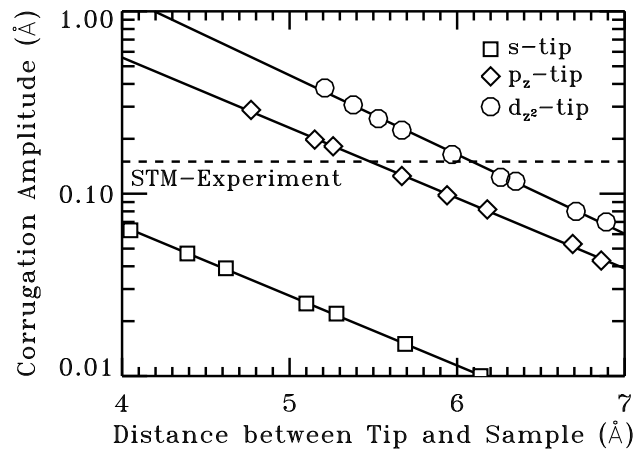
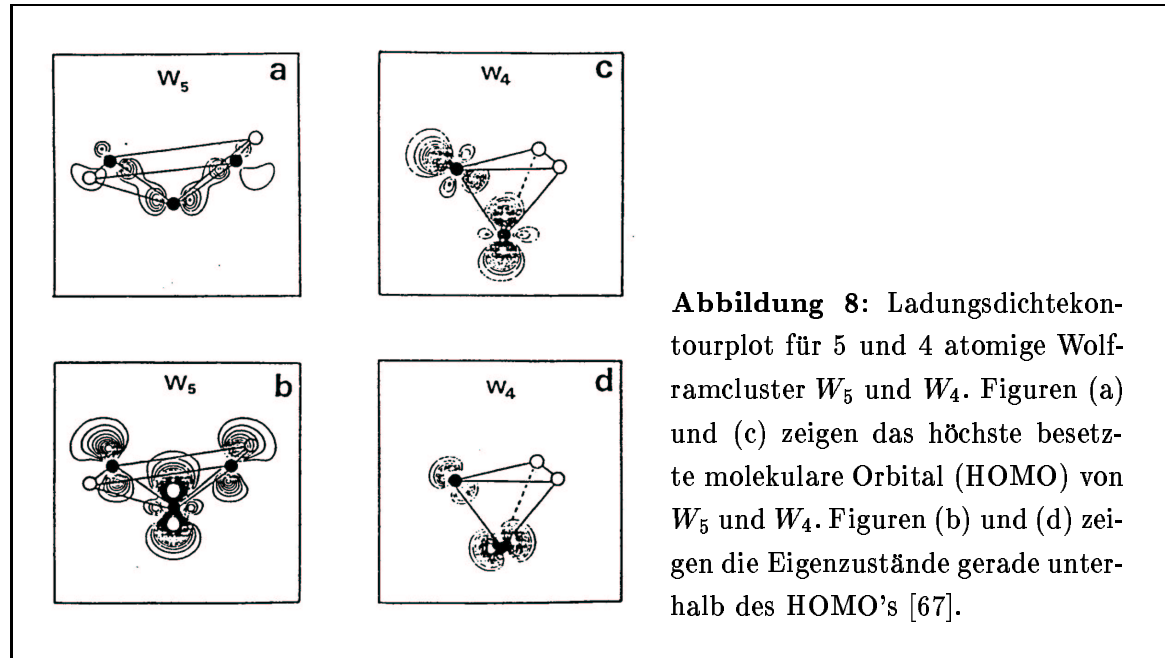


Abbildung 7: Korruptionsamplitude für W(110) als Funktion des Spitze-Probens Abstandes für drei verschiedene Orbitaltypen des Spitzenzustandes bei einer Biasspannung von +0.1 V. Die Korruktion wurde mit Hilfe der Chen'schen Ableitungsregel [51] und der elektronischen Struktur aus *ab initio* Rechnungen ermittelt [38]. Gestrichelt ist der experimentelle Wert eingetragen.

Wir haben die Korrugationsamplitude für $W(110)$ als Funktion des Spitze–Probe–Abstandes für drei verschiedenen Spitzenorbitale berechnet, s , p_z und d_{z^2} . Die experimentell gemessene Korrugationsamplitude Δz [53] liegt bei etwa $0.15 \text{ \AA}$. Der Abstand zwischen Probe und Spitze läßt sich im Experiment nicht bestimmen, aber wir gehen hier vom wechselwirkungsfreien Regime aus, d.h. $d > 4 \text{ \AA}$. Für eine s –Orbitalspitze ist Δz dann kleiner als $0.1 \text{ \AA}$. Im Vergleich zum Experiment realistische Korrugationsamplituden erhält man für Spitzen, die durch p_z und d_{z^2} Orbitale charakterisiert sind. Eine reale Tunnelspitze besitzt sicherlich eine Mischung verschiedener Orbitaltypen, die zum Tunnelstrom beitragen, aber man sieht, daß erst die Berücksichtigung von p und d Orbitalen die gemessene Korrugationsamplitude erklärt.

4.3 Realistische Spitzenorbitale

In einigen Arbeiten wird die Zustandsdichte der Spitze durch selbstkonsistente Clusterrechnungen berücksichtigt [60–66]. Auf diese Weise können auch sogenannte anomale STM–Aufnahmen simuliert werden. Zur Illustration zeigen wir hier die elektronische Struktur eines 4 und 5 atomigen Wolframclusters. Man sieht, daß je nach Zustand, der zum Tunnelstrom beiträgt, die Ladungsdichteverteilung und damit auch die Tunnelbedingungen sehr verschieden sind.



5 Elektronische Struktur von Oberflächen

Wie wir in Kapitel (3) gesehen haben, bestimmen die elektronischen Eigenschaften der Probenoberfläche und der Tunnelspitze den Tunnelstrom. Im vorherigen Kapitel wurde der Tunnelstrom durch einfache Modellannahmen für die Spitze auf die elektronischen Eigenschaften der Probe zurückgeführt; diese sollen hier diskutiert werden.

5.1 Qualitative Diskussion in einer Dimension

Die elektronischen Eigenschaften von Oberflächen werden natürlich durch die des Volumenkristalls bestimmt. Oberflächen induzieren neue elektronische Zustände, die es im Volumenkristall nicht gibt. Diese *Oberflächenzustände* bzw. *Oberflächenresonanzen*** sollen hier kurz für den eindimensionalen Fall diskutiert werden. Das Oberflächensystem besteht aus den zwei unendlich ausgedehnten Halbräumen ($-\infty < z < 0$) Vakuum und dem Volumenkristall ($0 \leq z < \infty$).

Das System wird durch die Schrödingergleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + U(z) \right] \psi_\nu(z) = E_\nu \psi_\nu(z) \quad (69)$$

beschrieben. Bevor wir die Schrödingergleichung für dieses System lösen, erinnern wir uns nochmals an die Lösung der Schrödingergleichung für die zwei Referenzsysteme: Volumenkristall und Vakuum.

5.1.1 Der Volumenkristall

Im Volumenkristall ist das effektive Potential der Elektronen gitterperiodisch, d.h.

$$U(z + a) = U(z) \quad (70)$$

wobei a die eindimensionale Gitterkonstante ist. Die gitterperiodische Translationsymmetrie induziert eine Quantenzahl, den *Blochvektor* k . Der Wertebereich von k liegt innerhalb der ersten *Brillouinzone* ($-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$), und die Eigenlösungen zu diesem Potential haben Blochsymmetrie:

$$\psi_{k\nu}(z + a) = e^{ikz} u_{k\nu}(z) \quad (71)$$

wobei $u_{k\nu}(z)$ die gitterperiodischen Blochfaktoren sind, d.h. $u_{k\nu}(z) = u_{k\nu}(z + a)$. $E_{k\nu}$ ist die *Bandstruktur* des periodischen Kristalls. ν ist der Bandindex. Aus Gründen der Normierbarkeit können nur reelle k ($k \in \mathbb{R}$) zugelassen werden.

**Oberflächenresonanzen sind Zustände, die eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit an der Oberfläche haben, aber im Volumen an Volumenzustände ankoppeln.

5.1.2 Das Vakuum

Setzen wir das Potential $U(z) = 0$, erhalten wir für die Vakuumschrödingergleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} \phi_K(z) = E_K \phi_K(z) \quad (72)$$

mit der Lösung

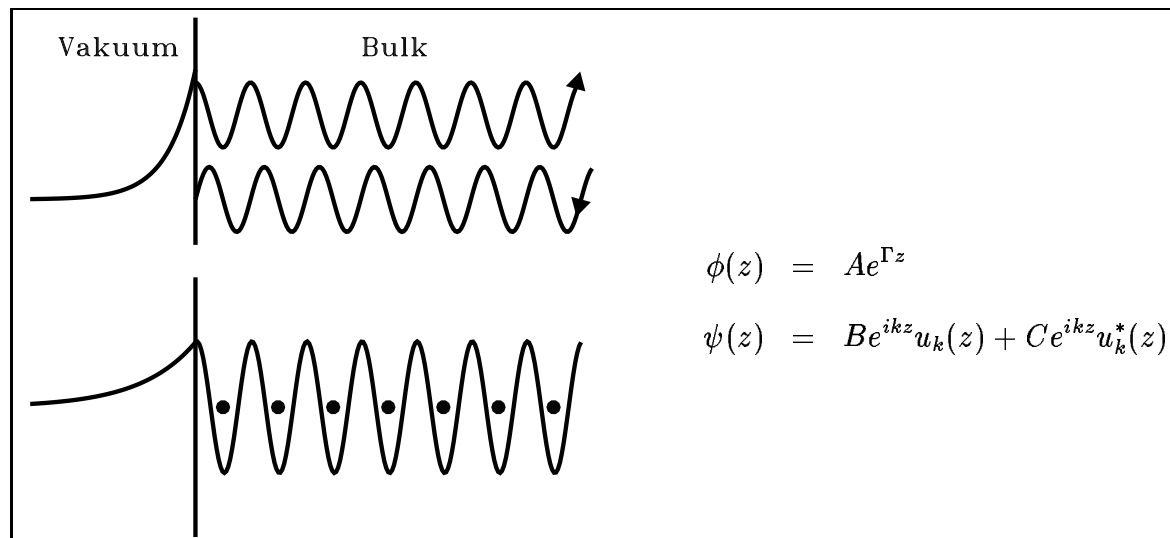
$$\phi_K(z) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{iKz} \quad \text{und} \quad E_K = \frac{\hbar^2}{2m} K^2 \quad \text{bzw.} \quad K = \pm \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_K}. \quad (73)$$

L ist eine makroskopische Normierungslänge. Falls $E \geq 0$, dann ist K reell, falls $E < 0$, dann ist K imaginär. Diese Lösung ist zwar mathematisch zulässig, muß aber aus physikalischen Gründen verworfen werden, da diese Lösung wegen der Divergenz für $z \rightarrow \pm\infty$ nicht normierbar ist.

5.1.3 Die Oberfläche

Beim Oberflächensystem handelt es sich um zwei halbunendliche Räume. Dadurch ändern sich die Randbedingungen für die Normierung der Wellenfunktion. Es können jetzt auch Lösungen mit komplexem $Q = K + i\Gamma$ oder $q = k + i\gamma$ induziert werden, die oben ausgeschlossen werden mußten. Dies diskutieren wir kurz für Energien gebundener Elektronen $E < 0$. Dabei gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten:

- 1.) Energie $E < 0$ liegt im Band^{††} des Volumenkristalls:



Es gibt einlaufende und auslaufende Kristallzustände, die an der Oberfläche elastisch reflektiert werden. Ihre Amplitude fällt exponentiell ins Vakuum ab. Die drei

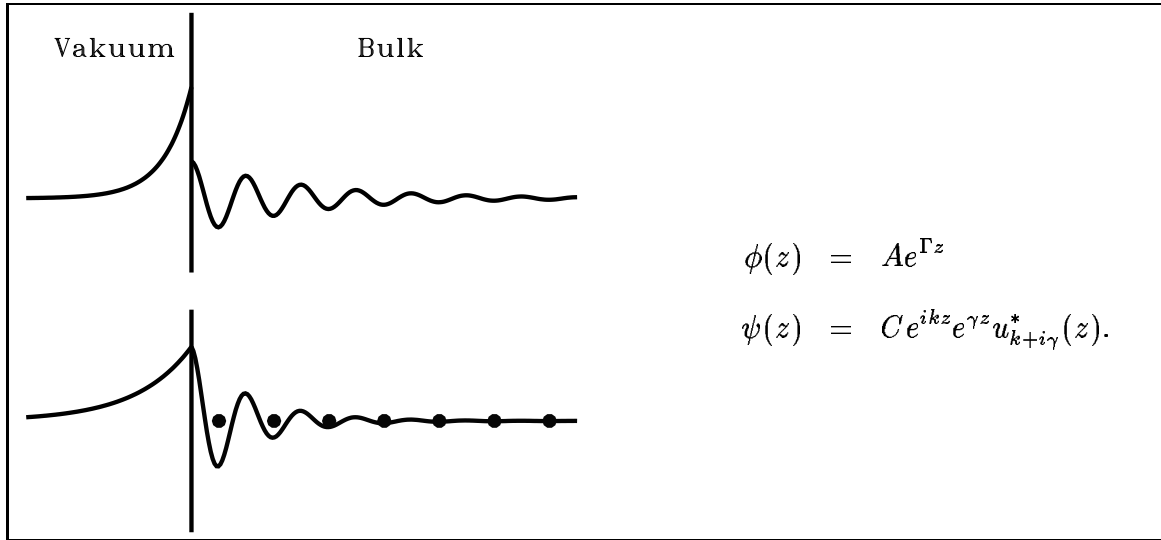
^{††}erlaubtes Eigenwertspektrum E_k .

Konstanten sind durch zwei Randbedingungen an der Oberfläche ($z = 0$)

$$(i) \quad \phi(0) = \psi(0), \quad \text{und} \quad (ii) \quad \frac{d\phi}{dz}|_{z=0} = \frac{d\psi}{dz}|_{z=0}, \quad (74)$$

und (iii) der Normierbarkeit bestimmt. Diese drei Bedingungen kann man stets erfüllen und deshalb gibt es für alle Energien innerhalb eines Bandes Lösungen.

2.) Energie $E < 0$ liegt in der Bandlücke^{††} des Volumenkristalls:



Es gibt keine laufenden Zustände, weder im Vakuum noch im Kristall. Deshalb werden nur exponentiell abklingende Lösungen, die mittels komplexem Q bzw. q beschrieben werden, zugelassen. Normierbarkeit zusammen mit der Forderung nach stetig differenzierbarer Anpassung der Wellenfunktion an der Oberfläche führt zu einem Eigenwertproblem eines gebundenen Zustandes, des Oberflächenzustandes mit der Energie E_S . Die Lokalisierung $\gamma(E)$ bzw. $\Gamma(E)$ ist in der Mitte der Bandlücke am größten und geht an der Bandkante kontinuierlich ins Volumenband über. Zwischen Bandlückenunterkante und -oberkante verschiebt sich die Phase der Wellenfunktion um π .

5.2 Beschreibung in drei Dimensionen

Reale Volumenkristalle sind dreidimensional und deshalb sind die Blochvektoren $\vec{k}$ und die Brillouinzone dreidimensionale Vektoren bzw. Gebilde.

Durch die Oberfläche wird die gitterperiodische Translationssymmetrie in einer Richtung gebrochen, und die dreidimensionale gitterperiodische Translationssymmetrie reduziert sich auf 2 Richtungen parallel zur Oberfläche. Die Einheitszelle für die Atome

^{††}unerlaubtes Eigenwertspektrum E_k . Tritt auf bei Halbleitern aber auch bei Metallen. Bei letzteren aber nur in eingeschränkten Bereichen der Brillouinzone, sogenannten Taschen.

ist vertikal zur Oberfläche halbinendlich. Dies führt zur Symmetriereduktion des verwendeten Raumgitters. Zum Beispiel haben vormals kubische Kristalle mit Oberfläche eine tetragonale Einheitszelle.

Durch die Symmetrierniedrigung ist der dreidimensionale Blochvektor $\vec{k} = (k_\perp, \vec{k}_\parallel)$ keine gute Quantenzahl mehr, sondern lediglich dessen Parallelkomponente $\vec{k}_\parallel$. D.h. die elektronischen Zustände sind nur noch durch zweidimensionale Blochvektoren $\vec{k}_\parallel$ und durch zweidimensionale Brillouinzonen (auch Oberflächenbrillouinzonen oder SBZ aus dem englischen *surface Brillouinzone*) bestimmt.

Die Wellenfunktion im Vakuum, die uns im Zusammenhang mit dem Verständnis von STM-Aufnahmen vorwiegend interessiert, stellen wir in der Blochdarstellung dar,

$$\psi_{\vec{k}_\parallel\nu}(\vec{r}_\parallel, z) = \exp(i\vec{k}_\parallel\vec{r}_\parallel)u_{\vec{k}_\parallel\nu}(\vec{r}_\parallel, z). \quad (75)$$

Aufgrund der zweidimensionalen Gitterperiodizität der Blochfaktoren $u_{\vec{k}_\parallel\nu}(\vec{r}_\parallel, z)$, $u_{\vec{k}_\parallel\nu}(\vec{r}_\parallel, z) = u_{\vec{k}_\parallel\nu}(\vec{r}_\parallel + \vec{R}_\parallel, z)$, können wir $u_{\vec{k}_\parallel\nu}(\vec{r}_\parallel, z)$ in eine zweidimensionale Fourierreihe entwickeln und die Vakuumwellenfunktion wie folgt darstellen

$$\psi_{\vec{k}_\parallel\nu}(\vec{r}_\parallel, z) = \sum_n c_{\vec{k}_\parallel\nu}^n d_{\vec{k}_\parallel}^n(z) \exp[i(\vec{k}_\parallel + \vec{G}_\parallel^n)\vec{r}_\parallel]. \quad (76)$$

$\exp(i\vec{G}_\parallel^n\vec{r}_\parallel)$ sind die zweidimensionalen ebenen Wellen parallel zur Oberfläche und $d_{\vec{k}_\parallel}^n(z)$ sind eindimensionale z -abhängige Basisfunktionen, die den Abfall ins Vakuum beschreiben und die man z.B. durch Lösen einer eindimensionalen Schrödingergleichung im Vakuum

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + U(z) - \epsilon_v + \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k}_\parallel + \vec{G}_\parallel^n)^2 \right] d_{\vec{k}_\parallel}^n(\epsilon_v, z) = 0. \quad (77)$$

zu einem lateral gemittelten Potential $U(z)$ und einer Referenzenergie ϵ_v bestimmen kann.

5.2.1 Vakuumzustandsdichte

Die lokale Zustandsdichte (LDOS vom englischen *local density of states*) schreibt sich dann

$$n(\vec{r}_\parallel, z|\epsilon) = \sum_{\vec{k}_\parallel\nu} \delta(\epsilon - \epsilon_{\vec{k}_\parallel\nu}) |\psi_{\vec{k}_\parallel\nu}(\vec{r}_\parallel, z)|^2 \quad (78)$$

$$= \sum_{\vec{k}_\parallel\nu} \delta(\epsilon - \epsilon_{\vec{k}_\parallel\nu}) \sum_m n_{\vec{k}_\parallel\nu}^m(z) \exp(i\vec{G}_\parallel^m\vec{r}_\parallel) \quad (79)$$

mit

$$n_{\vec{k}_\parallel\nu}^m(z) = \sum_{n,n'} c_{\vec{k}_\parallel\nu}^n c_{\vec{k}_\parallel\nu}^{n'*} d_{\vec{k}_\parallel}^n(z) d_{\vec{k}_\parallel}^{n'}(z) \delta(\vec{G}_\parallel^n - \vec{G}_\parallel^{m'}, \vec{G}_\parallel^m). \quad (80)$$

Dies ist genau die Größe, die den Tunnelstrom im s -Wellenmodell von Tersoff und Hamann (siehe Gl. (50)) bestimmt. Für willkürliche Spitzen-Orbitale muß man gemäß Gl. (67) in Gl. (80) $d_{\vec{k}_{\parallel}}^n(z)$ durch Ableitungen von $d_{\vec{k}_{\parallel}}^n(z)$, ersetzen.

Eine erste Vorstellung über die Zustandsdichte im Vakuum gewinnt man dadurch, daß man die dreidimensionale Barriere im Vakuum durch eine einfache Barriere $U(z) = 0$ nähert. Dann kann man die Vakuumwellenfunktion exakt lösen und der z -abhängige Teil der Vakuumwellenfunktion wird ganz einfach:

$$d_{\vec{k}_{\parallel}}^n(z) = \exp(-\kappa_{\vec{k}_{\parallel}}^n z) \quad (81)$$

wobei z in die Richtung der Barriere weist ($z > 0$). Die Abklingkonstante $\kappa_{\vec{k}_{\parallel}}^n$ lautet:

$$\kappa_{\vec{k}_{\parallel}}^n = \sqrt{2m|\epsilon_v|/\hbar^2 + (\vec{k}_{\parallel} + \vec{G}_{\parallel}^n)^2}. \quad (82)$$

Die Energie ϵ_v wird bezüglich des Vakuumpotentials gemessen. Für die $\vec{k}_{\parallel}$ und $\vec{G}_{\parallel}$ abhängige LDOS können wir dann direkt

$$n_{\vec{k}_{\parallel}\nu}^m(z) = \sum_{n,n'} c_{\vec{k}_{\parallel}\nu}^n c_{\vec{k}_{\parallel}\nu}^{n'*} \exp[-(\kappa_{\vec{k}_{\parallel}}^n + \kappa_{\vec{k}_{\parallel}}^{n'})z] \delta(\vec{G}_{\parallel}^n - \vec{G}_{\parallel}^{n'}, \vec{G}_{\parallel}^m). \quad (83)$$

schreiben. Die gesamte Information über die elektronische Struktur ist in den Koeffizienten $c_{\vec{k}_{\parallel}\nu}^n$ enthalten.

Gl. (83) bedeutet, daß der $\vec{k}_{\parallel}$ - und $\vec{G}_{\parallel}^m$ - aufgelöste Beitrag zur LDOS bzw. zum Tunnelstrom gemessen in der Ebene $z = 0$ nach einer Distanz z eine $\vec{k}_{\parallel}$ - und $\vec{G}_{\parallel}^m$ -abhängige Dämpfung gemäß Gl. (81) erfährt. Wegen des großen Abstandes zwischen Tunnelspitze und Probe von 5 Å bis 7 Å ist diese Dämpfung beträchtlich. Bei diesen Abständen führt ein $\Delta\kappa = 0.1 \text{ Å}^{-1}$ zu einer Änderung des Tunnelstromes um 50%. Wichtig für einen großen Beitrag zum Tunnelstrom sind solche Zustände, die weit ins Vakuum reichen, d.h. für die die Abklingkonstanten klein sind. Wir sehen, dies sind Zustände für die (i) die Energien ϵ klein sind; (ii) die Gittervektoren $\vec{G}_{\parallel}^n$ möglichst klein sind; (iii) bzw. $|\vec{k}_{\parallel} + \vec{G}_{\parallel}^n|$ möglichst klein ist.

5.2.2 $\vec{k}_{\parallel}$ -Auswahl des Tunnelstromes

Diesen $\vec{k}_{\parallel}$ und $\vec{G}_{\parallel}$ -abhängigen Filtereffekt haben wir am Beispiel der W(110) Oberfläche untersucht. Die elektronische Struktur bleibt unberücksichtigt ($c_{\vec{k}_{\parallel}\nu}^n = 1$), und von W(110) werden nur die Geometrie und die Gitterkonstante ($a_0 = 5.972 \text{ a.u.}$) der Oberflächeneinheit zelle und die Austrittsarbeit bzw. die Fermienergie $E_F = -5.69 \text{ eV}$ verwendet. Für $z = 7 \text{ Å}$ sind unsere Ergebnisse in Abb. (9) zusammengefaßt. Abb. (9a-c) zeigt Grauskalendarstellungen von $n_{\vec{k}_{\parallel}}^m$ als Funktion von $\vec{k}_{\parallel}$ für die ersten 3 $\vec{G}_{\parallel}^{(m)}$

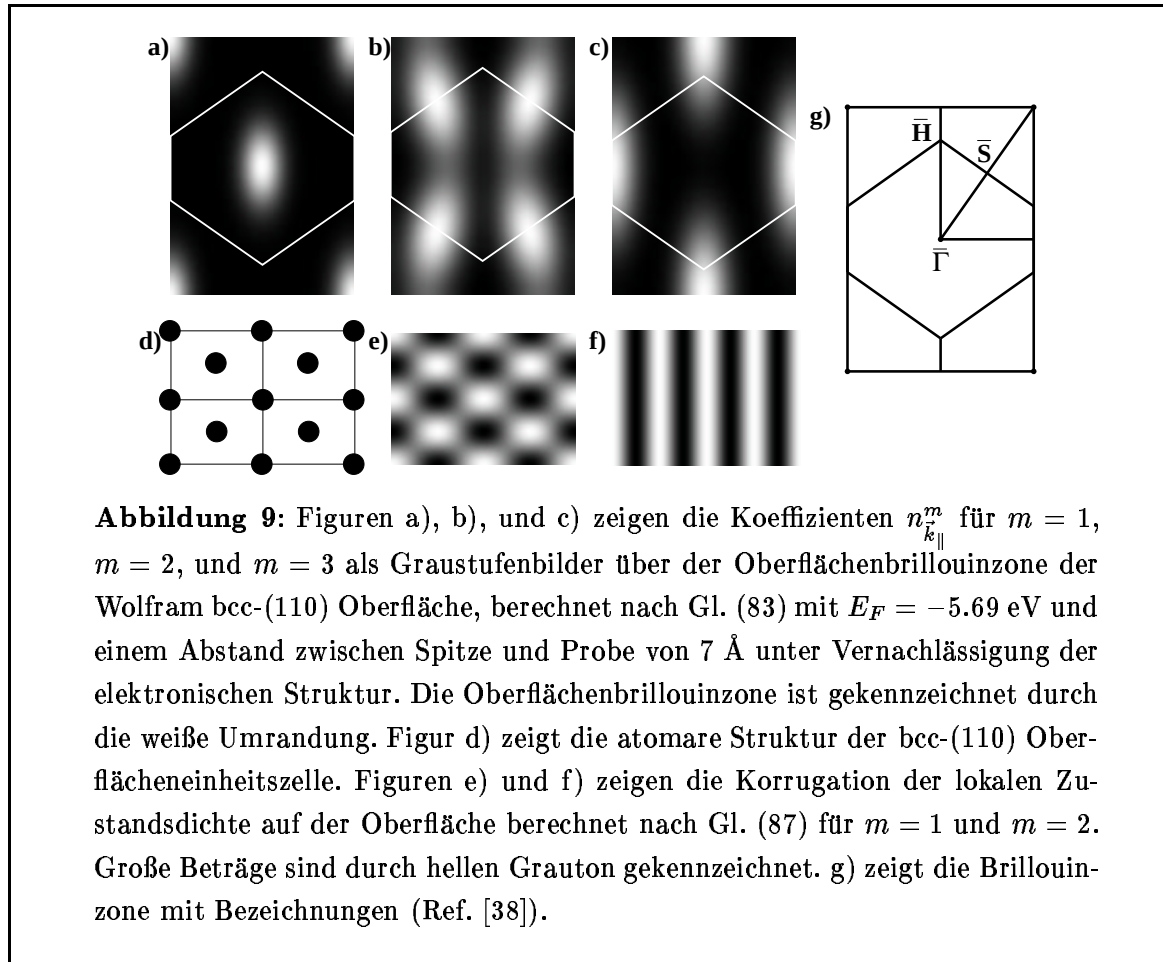
Vektoren

$$m = 0 \quad \vec{G}_{\parallel}^{(0)} = (0, 0) \quad (84)$$

$$m = 1 \quad \vec{G}_{\parallel}^{(1)} = (1, \sqrt{2}) \quad (85)$$

$$m = 2 \quad \vec{G}_{\parallel}^{(2)} = (2, 0), \quad (86)$$

im Abstand von $z = 7 \text{ \AA}$ oberhalb des Oberflächenatoms. G ist in Einheiten von $\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\pi}{a_0}$ angegeben.



$m = 0$ -Term: Gemäß Abb. (9a) kommt der Hauptbeitrag zum Tunnelstrom von Zuständen nahe des Zentrums der Brillouinzone, dem $\bar{\Gamma}$ -Punkt. Da $\vec{G}_{\parallel}^{(0)} = \vec{0}$, liefert dieser Term keinen korrugationsabhängigen Beitrag zur lateralen Auflösung der Oberfläche durch das STM, bestimmt aber den Gesamtbetrag des über die Einheitszelle aufsummierten Tunnelstromes.

$m = 1$ -Term: Der Betrag von $n_{\vec{k}_{\parallel}}^{(1)}$ ist bereits eine Größenordnung kleiner als $n_{\vec{k}_{\parallel}}^{(0)}$. Der Hauptbeitrag zum Tunnelstrom kommt nun von Zuständen nahe einem Hochsym-

metriepunkt am Rande der Brillouinzone, dem $\bar{S}$ Punkt. Abb. (9d) zeigt die Oberflächeneinheitszelle im Ortsraum und Abb. (9e) zeigt die Oberflächenkorrugation

$$I(\vec{r}_{\parallel}) \propto n(\vec{r}_{\parallel}|E_F) = \sum_{\vec{k}_{\parallel}} \delta(E_F - \epsilon_{\vec{k}_{\parallel}}) n_{\vec{k}_{\parallel}}^{(1)} \exp(i\vec{G}_{\parallel}^{(1)} \vec{r}_{\parallel}) \quad (87)$$

verursacht durch $n_{\vec{k}_{\parallel}}^{(1)}$. Man sieht, daß die Maxima der Korrugationsamplitude, respektive des Tunnelstromes, mit den Atomplätzen korrespondieren. Da $n_{\vec{k}_{\parallel}}^{(0)}$ keinen Beitrag zur lateralen Korrugation liefert und im Regelfall $n_{\vec{k}_{\parallel}}^{(m)} \ll n_{\vec{k}_{\parallel}}^{(1)}$ für $m > 1$ ist, wird die Gesamtkorrugation durch $n_{\vec{k}_{\parallel}}^{(1)}$ bestimmt. Das Integral aller besetzten Zustände $\sum_{\vec{k}_{\parallel}\nu} n_{\vec{k}_{\parallel}\nu}^{(1)}$ ist zumindest für Metalle positiv, da die Korrugation, respektive Ladungsdichte der Elektronen, den Atompositionen folgt. Im STM tragen aber nur bestimmte Zustände zum Tunnelstrom bei. Wenn aus Gründen der elektronischen Struktur die Produkte $(c_{\vec{k}_{\parallel}\nu}^n, c_{\vec{k}_{\parallel}\nu}^{*n+1})$ für $\vec{k}_{\parallel}$ in der Nähe des $\bar{S}$ Punktes zu $n_{\vec{k}_{\parallel}}^{(1)} < 0$ führt, dann führt dies zur Antikorrugation des STM-Bildes. In diesem Falle können die Atompositionen als Orte kleinen Tunnelstromes und damit als Atomzwischenplätze erscheinen und umgekehrt die Atomzwischenplätze als Atompositionen. Dann unterliegt man einer Täuschung. Am Zonenrandpunkt $\bar{S}$, $\vec{k}_{\parallel} = \frac{1}{2}\vec{G}_{\parallel}^{(1)}$ gilt gerade, daß $c_{\vec{k}_{\parallel}=\frac{1}{2}\vec{G}_{\parallel}^{(1)}}^n = \pm c_{\vec{k}_{\parallel}=-\frac{1}{2}\vec{G}_{\parallel}^{(1)}}^{n+1}$. An einer Bandlücke springt die Phase der Wellenfunktion um π . Das bedeutet, daß es zwischen dem Valenzband und dem Leitungsband zu einem Vorzeichenwechsel der Koeffizienten $c_{\vec{k}_{\parallel}\nu}$ verbunden mit einem Vorzeichenwechsel von $n_{\vec{k}_{\parallel}}^{(1)}$ kommt, und damit zu einer "Antikorrugation". Für Verbindungshalbleiter, z.B. die III-V-Halbleiter GaAs oder InP, deren (110) Oberflächen zwei Atomtypen aufweisen, bedeutet dies, daß unterhalb und oberhalb der Bandlücke zwei verschiedene Atomtypen abgebildet werden. Dies nutzt man explizit bei der spannungsabhängigen Topographie dieser Oberflächen aus (siehe auch Kapitel (6.2) oder Ref. [33, 71, 72]).

$m = 2$ -Term: Der Betrag von $n_{\vec{k}_{\parallel}}^{(2)}$ ist bereits zwei Größenordnungen kleiner als $n_{\vec{k}_{\parallel}}^{(0)}$. Abb. (9c) zeigt, daß der Hauptbeitrag zum Tunnelstrom von Zuständen nahe dem $\bar{H}$ Punkt, einem Hochsymmetriepunkt in der Ecke der Brillouinzone, kommt. Der Beitrag von $n_{\vec{k}_{\parallel}}^{(2)}$ führt im realen Raum (siehe Abb. (9f)) zu einem lateralen Streifenmuster der lokalen Zustandsdichte auf der Oberfläche bzw. des Tunnelstromes. Im allgemeinen ist das nicht sichtbar, weil das Topographiebild von $n_{\vec{k}_{\parallel}}^{(1)}$ bestimmt wird. Wenn aber auf Grund von Details der elektronischen Struktur in dem Energiebereich, in dem die Tunnelexperimente durchgeführt werden, $n_{\vec{k}_{\parallel}}^{(1)}$ und $n_{\vec{k}_{\parallel}}^{(2)}$ von der gleichen Größenordnung sind, dann können durch Superposition von Abb. (9e) und (f) komplizierte Muster entstehen, die die zugrundeliegende atomare Struktur nicht mehr erkennen lassen.

Zusammenfassend können wir sagen, daß die elektronische Struktur um Hochsymmetriepunkte der Brillouinzone eine besondere Bedeutung für die laterale Verteilung des Tunnelstromes und dessen Zusammenhang zur atomaren Struktur hat. Die elek-

tronische Struktur am Γ -Punkt bestimmt den Betrag des Tunnelstromes. Der Hochsymmetriepunkt auf der Mitte der Verbindungslinie zwischen $\bar{\Gamma}$ der ersten und zweiten Brillouinzone ($\bar{S}$ -Punkt im Falle der bcc-(110) Oberfläche) bestimmt im allgemeinen das Korrugationsverhalten. Besonderheiten der elektronischen Struktur an diesen Hochsymmetriepunkten wie z.B. Oberflächenzustände oder Resonanzen lassen sich direkt mittels des STM erschließen. Übergangsmetall bcc-(100) und fcc-(100) Oberflächen oder Edelmetall fcc-(111) Oberflächen haben zum Beispiel Oberflächenzustände nahe dem $\bar{\Gamma}$ Punkt, die wegen ihres großen Signals ($n_{\vec{k}_{\parallel}=\vec{0}}^{(0)}$) mittels des STM relativ leicht spektroskopisch untersucht werden können (siehe auch Kapitel (5.3.1) und (6)). bcc-(110) Oberflächen besitzen Oberflächenzustände nahe dem $\bar{S}$ -Punkt, die deshalb Einfluß auf die laterale Topographie haben (für weitere Details siehe Kapitel (5.3.2) oder Ref. [38]).

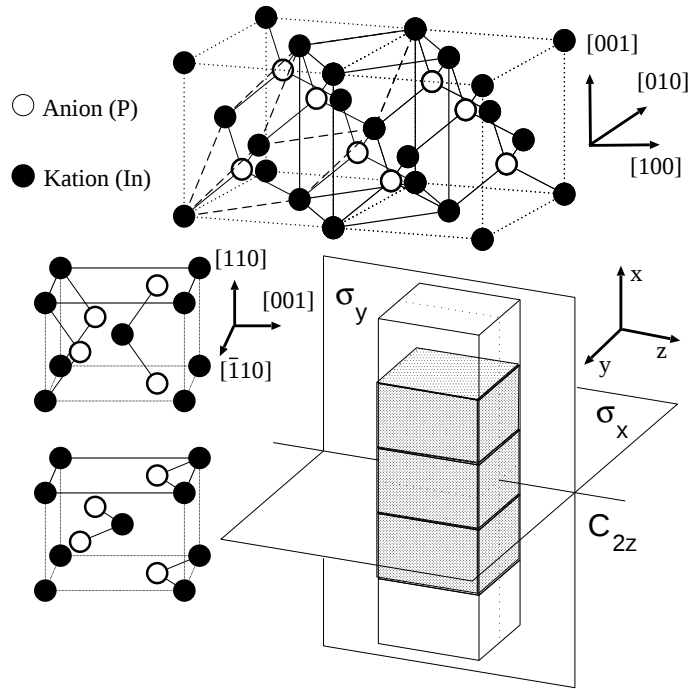


Abbildung 10: Das obere Bild zeigt die Zinkblendestruktur. In der Draufsicht sieht man die (100) Oberflächeneinheitszelle. In der linken kubischen Einheitszelle (EZ) ist die übliche fcc-EZ (gestrichelte Linie) eingezeichnet. In der Mitte der beiden kubischen Einheitszellen (punktiierte Linien) ist die tetragonale EZ (durchgezogene Linien) gezeichnet, deren vordere Begrenzungsebene die $\{110\}$ -Ebene ist. Zickzackketten von Atomen laufen parallel und senkrecht zu den $\{110\}$ -Ebenen, die die tetragonale EZ seitlich begrenzen (Bilder links um 90° gedreht). Aus diesen tetragonalen Einheitszellen wird eine halbunendliche (110) Oberflächen-Zelle (Bild rechts unten) aufgebaut.

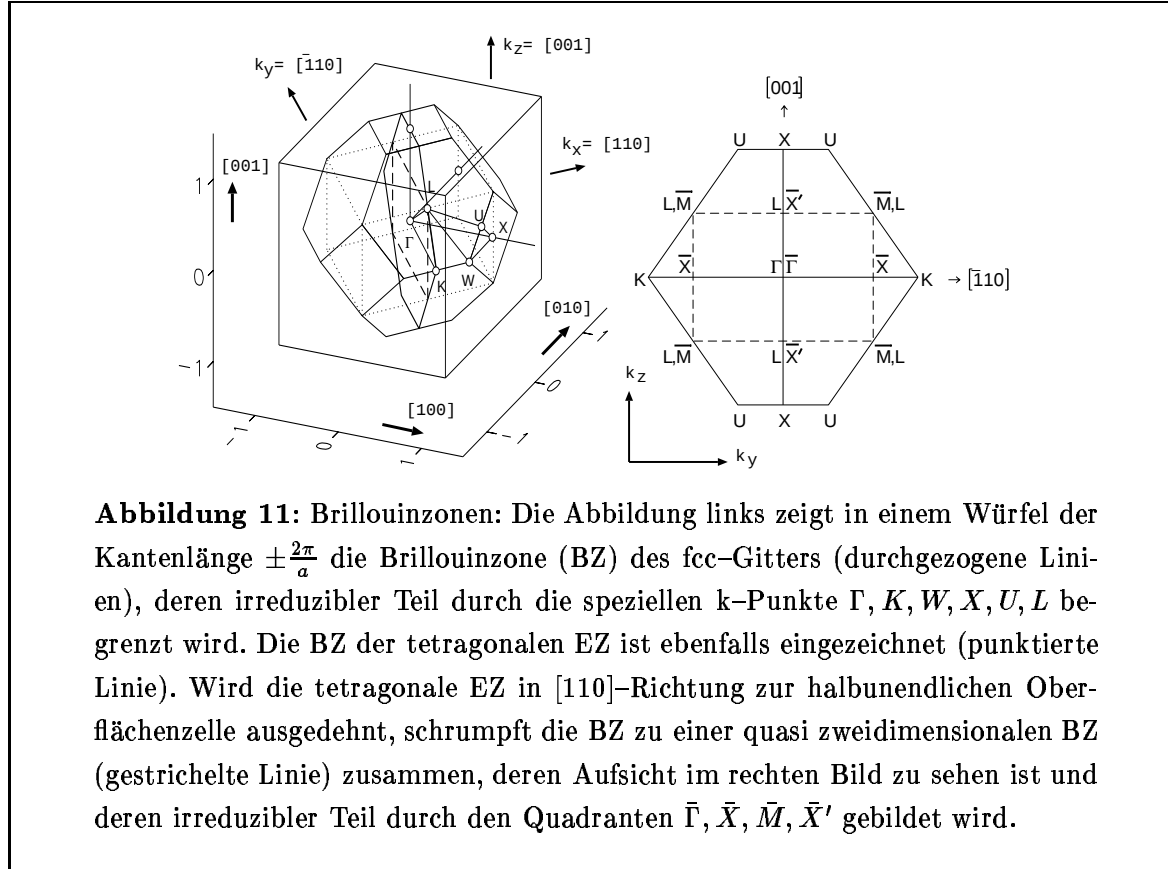
5.3 Ideale Oberflächen

Schneidet man den Kristall mittels einer unendlichen zweidimensionalen Ebene entlang von Kristallebenen durch, so erhält man die ideale Oberfläche. Dies ist in Abb. (10) für den Schnitt zur Erzeugung der (001)-Oberfläche eines Zinkblendekristalls im speziellen oder eines fcc-Kristalles im allgemeinen gezeigt.

Eine erste Vorstellung von der Bandstruktur des halbunendlichen Halbraumes erhalten wir durch die Projektion der dreidimensionalen Bandstruktur auf die zweidimensionale Oberflächenbrillouinzone, also

$$E_{\vec{k}\nu} = E_{(\vec{k}_{\parallel}, k_{\perp})\nu} =: E_{\vec{k}_{\parallel}}^{PBS}(k_{\perp}\nu) \quad (88)$$

Die daraus resultierende Bandstruktur nennt man die *projizierte Bulkbandstruktur*, abgekürzt PBS. Diese Projektion ist in Abb. (11) dargestellt.



Durch Betrachtung von Abb. (11) wird es offensichtlich, daß im Falle der (110)-Oberfläche alle Zustände von $k_{\perp}$ entlang Σ (d.h. zwischen Γ und K) zum zweidimensionalen $\vec{k}_{\parallel}$ -Punkt $\bar{\Gamma}$ beitragen. Abb. (12) zeigt für die Beispiele der GaAs(110)- und der InP(110)-Oberflächen die so konstruierte PBS. Dabei liefern Bandlücken in der Volumenbandstruktur auch Bandlücken in der PBS. Zusätzlich treten in bestimmten

$\vec{k}_{\parallel}$ -Richtungen und für bestimmte $\vec{k}_{\parallel}$ -Werte sogenannte Taschen auf, in denen Blochwellen ebensowenig wie in den Bandlücken existieren können. Es ist offensichtlich, daß es für unterschiedliche Oberflächengeometrien unterschiedliche PBS gibt.

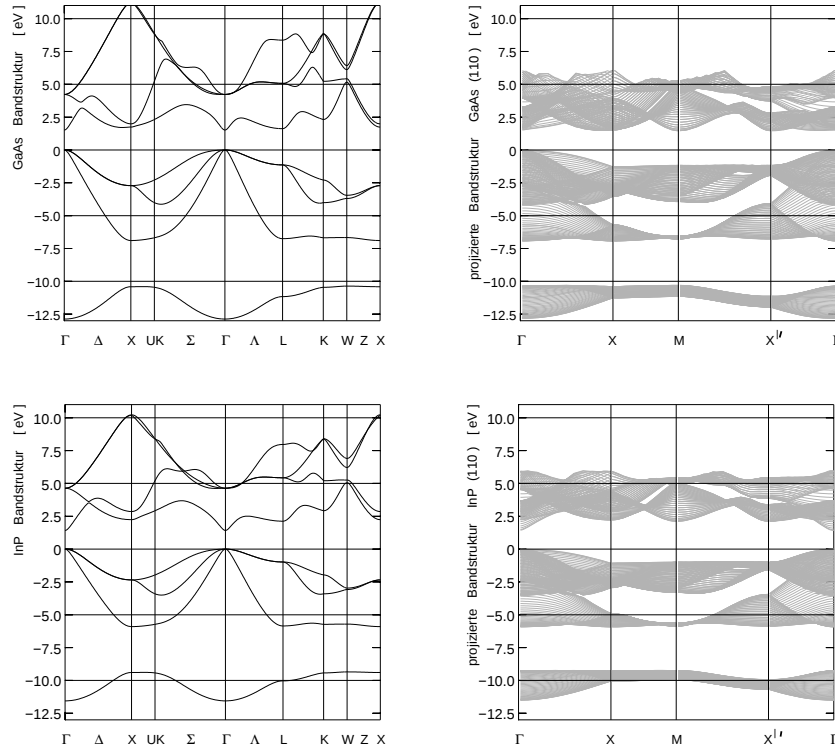


Abbildung 12: Volumenbandstrukturen von GaAs und InP [71]: Die Bandlücken sind durch Verschiebung der Leitungsbänder an die experimentell ermittelten Werte am Γ -Punkt (GaAs: 1.52 eV, InP: 1.42 eV) angepaßt. Die Volumenbandstrukturen (links) werden auf die Oberflächenbrillouinzone projiziert (rechts).

Oberflächenzustände und -resonanzen sind zusätzliche Lösungen, die nicht aus der Volumenbandstruktur gewonnen werden können. Aus historischen Gründen nennt man die Oberflächenzustände, die sich im Modell freier Elektronen gut beschreiben lassen, Shockley-Zustände [74], und solche, die sich im Modell stark gebundener (oder dem englischen Ausdruck *tight-binding-model*) Zustände gut beschreiben lassen, Tamm-Zustände [75]. Für reale Oberflächenzustände gelten beide Konzepte nur näherungsweise. Im allgemeinen werden die delokalisierten s - und p -Elektronen gut durch Shockley-Zustände beschrieben, während das Tamm-Konzept auf d - und f -Orbitale der Übergangsmetalle bzw. der Aktinide zutrifft. Oberflächenzustände gibt es an fast allen Oberflächen.

Zwei Beispiele:

5.3.1 Die Cu(111) Oberfläche

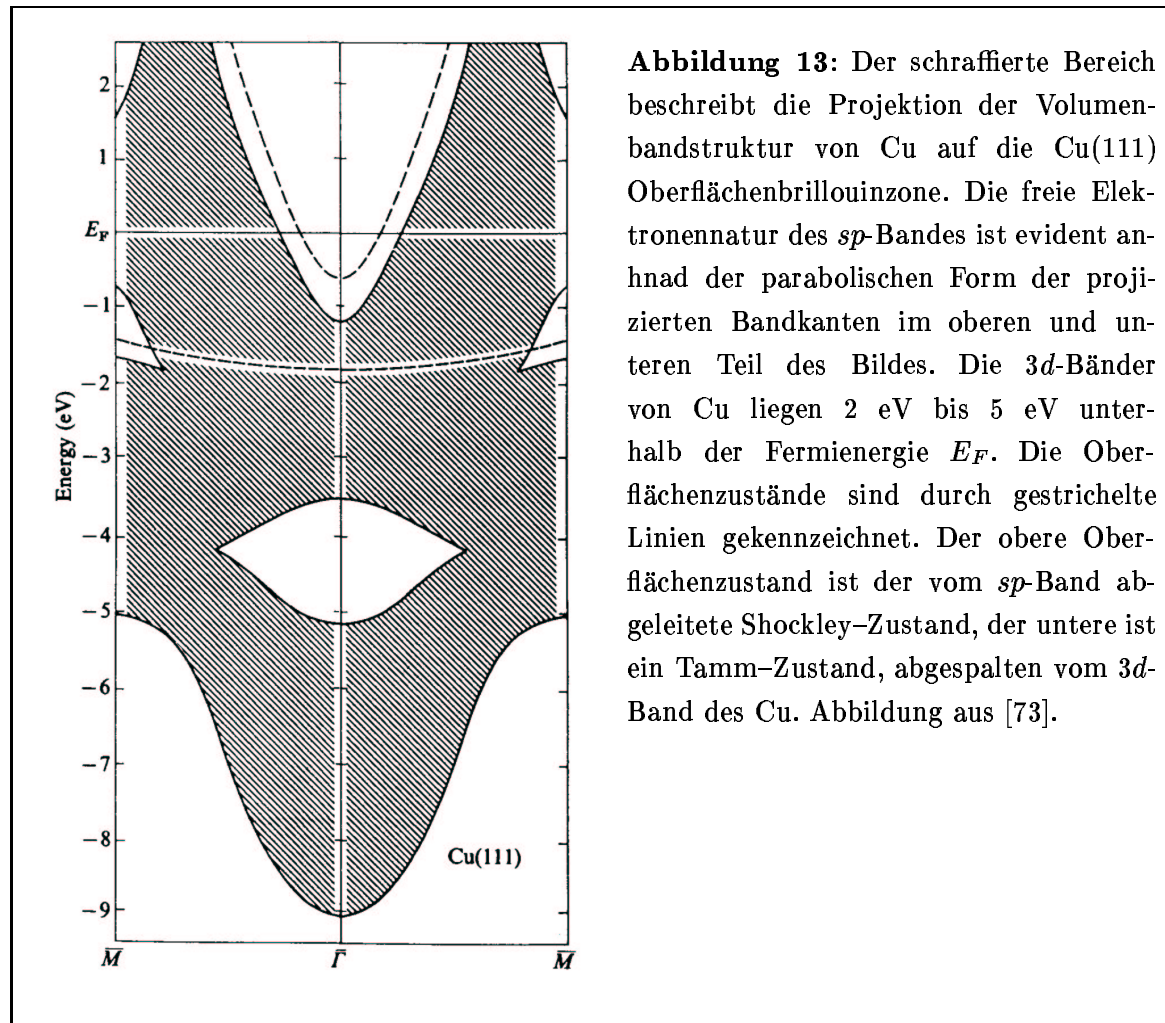


Abbildung 13: Der schraffierte Bereich beschreibt die Projektion der Volumenbandstruktur von Cu auf die Cu(111) Oberflächenbrillouinzone. Die freie Elektronennatur des *sp*-Bandes ist evident anhand der parabolischen Form der projizierten Bandkanten im oberen und unteren Teil des Bildes. Die 3*d*-Bänder von Cu liegen 2 eV bis 5 eV unterhalb der Fermienergie E_F . Die Oberflächenzustände sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Der obere Oberflächenzustand ist der vom *sp*-Band abgeleitete Shockley-Zustand, der untere ist ein Tamm-Zustand, abgespalten vom 3*d*-Band des Cu. Abbildung aus [73].

Edelmetall (111) Oberflächen haben sowohl einen Shockley- [76] als auch einen Tamm-Zustand [77]. Beide Zustände haben Lehrbuchcharakter und sind intensiv mit Photoemission und inverser Photoemission untersucht worden. Der Shockley-Zustand hat eine parabolische Dispersion, und die Elektronen des Zustands verhalten sich fast wie freie Elektronen. Er liegt direkt an der Fermienergie und ist damit dem STM leicht zugänglich. Die laterale Einschließung dieses Zustandes führt zu den interessanten elektronischen Effekten der Quantengatterstrukturen (siehe Vortrag von R. Berndt). Als Beispiel zeigen wir die Oberflächenbandstruktur von Cu(111). Ergebnisse zu Ag(111) und Au(111) findet man z.B. in Ref. [78].

5.3.2 Die W(110) Oberfläche

W(110) ist eine weitere sehr intensiv untersuchte Oberfläche [80]. Abb. (14a) zeigt die Oberflächenbandstruktur von $\bar{\Gamma}$ nach $\bar{S}$. Das Oberflächenband (offene Punkte) ist vom

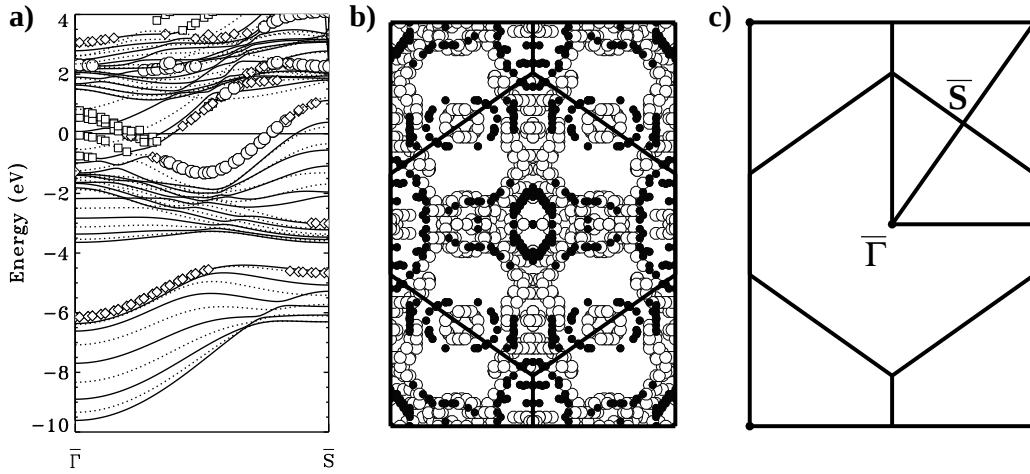


Abbildung 14: (a) Oberflächenbandstruktur von W(110) entlang der Verbindungsline $\bar{\Gamma}$ nach $\bar{S}$. (b) Zweidimensionale Fermioberfläche, (c) Darstellung der Oberflächenbrillouinzone mit 2 Hochsymmetriepunkten.

Volumen- d -Band abgespalten und hat ebenfalls d -Charakter. Dieses Oberflächenband schneidet die Fermienergie nahe dem Zonenrand und befindet sich damit in einem Energiebereich, der für das STM zugänglich ist. Abb. (14b) zeigt zum Vergleich die zweidimensionale Fermioberfläche von W(110) mit der Gesamtheit aller Zustände, die einen Beitrag zum Tunnelstrom leisten. Offene Punkte sind Volumenzustände, volle Punkte sind Oberflächenzustände. Daß das Oberflächenband die Ellipse von Oberflächenzuständen am $\bar{S}$ -Punkt verursacht, ist klar zu erkennen, genauso wie die Oberflächenresonanzbänder um $\bar{\Gamma}$.

5.4 Reale Oberflächen

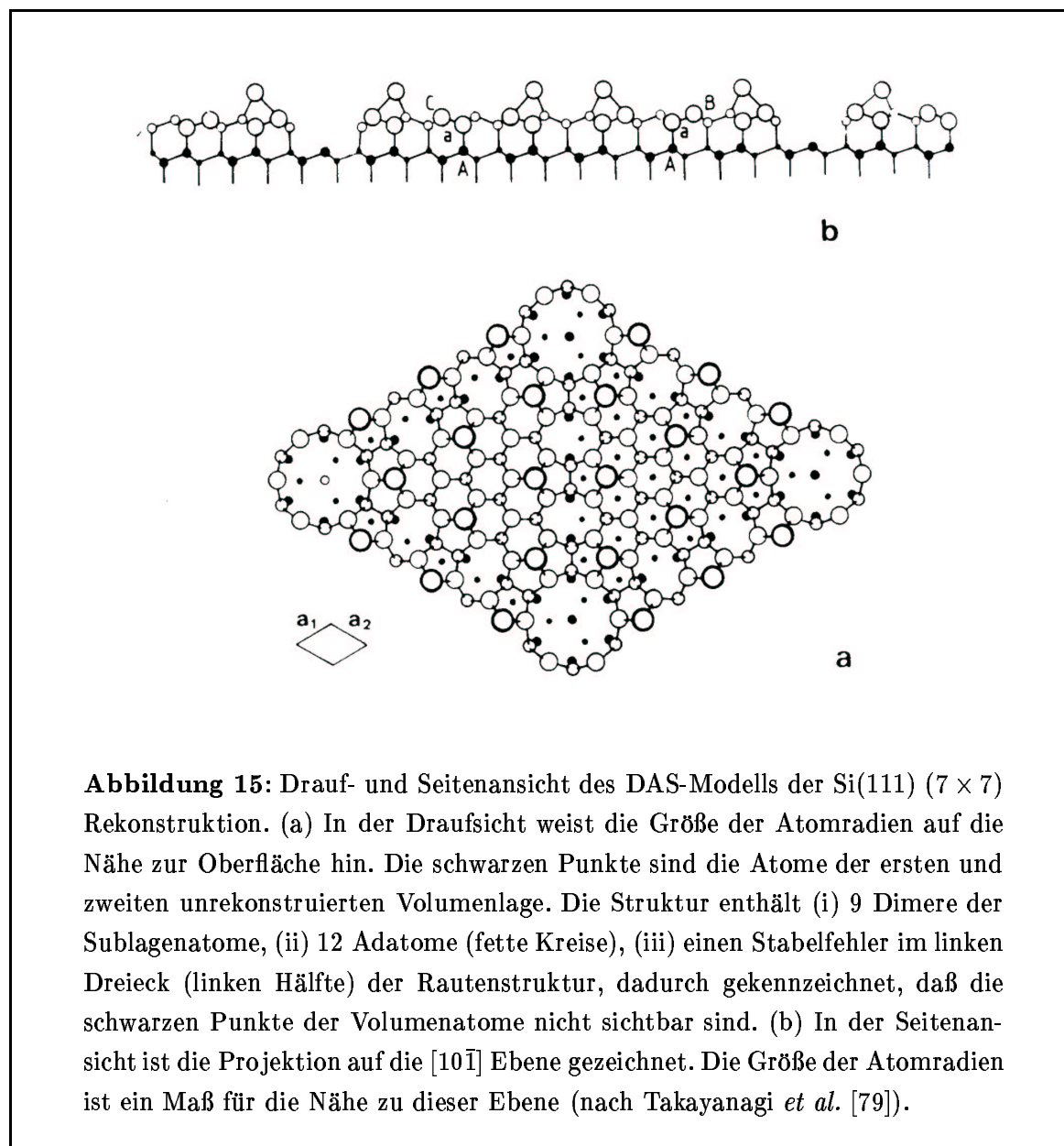
Bisher sind wir davon ausgegangen, daß sich die Atompositionen an den Oberflächen nicht ändern. Das ist in der Natur niemals ganz erfüllt, da sich die Bindungsverhältnisse an der Oberfläche drastisch ändern. Die Positionen der Atome in einer realen Oberfläche können durch *Relaxation* und *Rekonstruktion* von denen idealer, volumenterminierter Oberflächen abweichen. Im Falle der Relaxation stimmt die Oberflächeneinheitzelle mit der der Idealen überein, aber die Atompositionen sind entlang symmetrieerhaltender Freiheitsgrade (z.B. der Oberflächennormalen) verschoben. Ein Symmetrierniedrigung findet nicht statt. Im Falle der Rekonstruktion liegt zusätzlich noch eine Änderung der Translationssymmetrie parallel zur Oberfläche vor.

Viele niedrigindizierte Oberflächen von Metallen (z.B. (100), (110) oder (111)) re-

konstruieren nicht und relaxieren wenig. Das Modell der idealen Oberflächen ist recht gut erfüllt.

5.4.1 Die Si(7×7) Oberfläche

Halbleiteroberflächen rekonstruieren fast ausnahmslos mit teilweise phantastischen Rekonstruktionen, wie z.B. die Si(111) (7×7) Rekonstruktion, die über Jahrzehnte hinweg ein Puzzle darstellte und durch K. Takayanagi (heißt zu deutsch: Hohe Weide) [79] eine endgültige Konvergenz im Strukturmodell erreicht hat. Das vorgeschlagene Dimer-Adatom-Stapelfehler-Modell (DAS-Modell) wird in Abb. (15) gezeigt und ist mit dem



STM extensiv untersucht worden. Treibende Kraft für diese Rekonstruktionen sind die

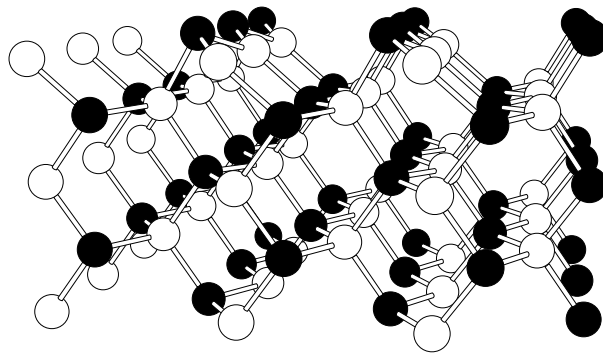


Abbildung 16: Strukturmodell für die Oberflächenrelaxation der (110) Oberfläche von III-V Verbindungshalbleitern. Auf der Unterseite ist die unrekonstruierte Oberfläche gezeigt. Kationen sind als weiße, Anionen als schwarze Kugeln dargestellt.

Oberflächenzustände, die im Falle der idealen, unrekonstruierten Oberfläche mitten in der Bandlücke liegen würden. Dies ist energetisch äußerst ungünstig. Durch die Rekonstruktion verändern sich die Bindungsverhältnisse derart, daß die Oberflächenzustände durch Hybridisierung in Richtung der Bandkanten verschoben werden.

5.4.2 Die III-V (110) Oberfläche

Ein Beispiel für relaxierende Halbleiteroberflächen sind die (110)-Oberflächen der III-V Verbindungshalbleiter (z.B. GaAs(110), InP(110)). Alle zeigen das gleiche Strukturmodell, das sogenannte *Bond Rotation Model*. Es handelt sich um eine (1×1) -Relaxation der Oberflächenatome, die in Abb. (16) dargestellt ist. Das Oberflächenanion (z.B. P oder As) relaxiert aus der Oberfläche heraus in eine verzerrte tetraedrische, sp^3 -hybridisierte Umgebung. Das Oberflächenkation relaxiert in das Volumen hinein in eine annähernd planare sp^2 -hybridisierte Umgebung. Die Oberflächenbandstruktur von InP(110) wird als ein typischer Vertreter der III-V Halbleiter in Abb. (17, linkes Bild) gezeigt. In den Taschen der projizierten Volumenbandstruktur (vergleiche auch Abb. (12)) existieren die Oberflächenzustände. Durch die Relaxation sind die Oberflächenzustände, die im unrelaxierten Falle in der fundamentalen Bandlücke liegen würden, an die Valenz- und Leitungsbandkante geschoben worden. Die Oberflächenzustände sind auch in der Zustandsdichte zu sehen, die in Abb. (17b) gezeigt wird. Beim Vergleich der Zustandsdichte im Vakuum (durchgezogene Linie) mit der Gesamtzustandsdichte der InP-Oberfläche (gestrichelte Linie) sieht man, daß die Oberflächenzustände besonders wichtige Beiträge im Vakuum machen. Wir erwarten daher, daß sie für das

Verständnis des Tunnelstromes oder der Topographieinterpretation einer STM-Aufnahme besonders wichtig sind. Wegen den gerichteten Bindungen der sp^3 Hybride, die die elektronischen Eigenschaften von Halbleiteroberflächen von Elementhalbleitern und III-V Verbindungshalbleitern bestimmen, haben Oberflächenzustände spezielle Namen, die mit der Richtungsabhängigkeit in Zusammenhang stehen (siehe dazu auch Abb. (20) in Kapitel (6.2)).

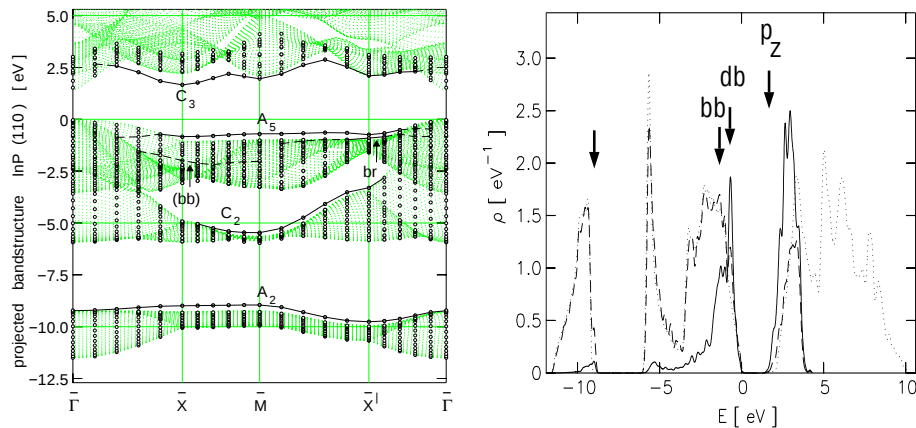


Abbildung 17: Linkes Bild: Oberflächenbandstruktur der relaxierten InP(110) Oberfläche entlang von Hochsymmetrielinien. Die Oberflächenbandstruktur (Kreise) ist gemeinsam mit der projizierten Volumenbandstruktur dargestellt. In den Taschen der projizierten Volumenbandstruktur existieren Oberflächenzustände. Energien werden relativ zum Valenzbandmaximum angegeben. Eigenwerte im Leitungsband wurden rigide um 0.573 eV verschoben, um die experimentelle Volumenbandlücke von 1.42 eV zu reproduzieren. Die identifizierten Oberflächenzustände und -resonanzen sind als durchgezogene bzw. gestrichelte Linie gezeichnet. “A” indiziert stets lokalisierte Zustände am Anion (P) und “C” indiziert Zustände am Kation (In). (bb) = Oberflächenresonanz mit Anion Backbondcharakter; A_5 = lokalisierter Danglingbondzustand am Indium (db), br = bridgebond Oberflächenzustand am $\bar{X}'$ Punkt bzw. resonanter Bridgebondzustand; C_3 = Danglingbondzustand am Phosphor mit p_z -Charakter. Rechtes Bild: Vergleich der Zustandsdichte (DOS) von InP mit und ohne Oberfläche. Die punktierten Linien stellen die totale Zustandsdichte des Bulks dar, die gestrichelten Linien die des InP mit Oberfläche. Die durchgezogene Linie ist die Oberflächenzustandsdichte in einem Abstand von $x=4.378$ a.u. über dem Oberflächenanion. Zustandsdichte des Bulks ist auf 8 Elektronen normiert, die Skala für die Oberflächenzustandsdichte ist willkürlich gewählt.

Die Berechnung der Wellenfunktion, Austrittsarbeit, Potentialbarriere, Bandstruk-

tur, Oberflächenrelaxation usw. für reale Systeme mit Oberfläche ist eine große Herausforderung. Es handelt sich um ein Vielelektronenproblem wechselwirkender Elektronen in einem Gitter von äußeren Potentialen. Eine exakte Lösung in dieser Allgemeinheit ist nicht in Sicht. In den letzten 20 Jahren hat sich mit der Dichtefunktionaltheorie, die in Kombination mit der lokalen Dichtenäherung im Geiste von Hartree, Fock und Slater's X_α -Methode durch Abbildung des Vielelektronenproblems auf ein Einelektronenproblem in einem effektiven Potential, das ein Funktional der Elektronendichte ist, eine exzellente Methode etabliert, um Grundzustandseigenschaften von realen Systemen in guter Näherung zu bestimmen. Für weitere Details der Dichtefunktionaltheorie möchte ich auf den Vortrag von P.H. Dederichs verweisen.

6 Beispiele: Theorie und Experiment

Die hier vorgestellten theoretischen Konzepte wollen wir für zwei reale Systeme anwenden und mit Experimenten vergleichen. Bevor wir dies tun können, stellen wir kurz den Zusammenhang zwischen gemessenen und berechneten Größen her.

6.1 Vergleich berechneter und gemessener Größen

Grundlage des Vergleichs zwischen den in diesem Kapitel vorgestellten theoretischen Ergebnissen und den Experimenten ist die Simulation von STM-Aufnahmen auf der Basis der Theorie von Tersoff und Hamann, d.h. die Proportionalität von $\frac{dI}{dV}$ und der lokalen Zustandsdichte $\rho_{lok}(\vec{R}, E_F + eV)$ am Ort der Tunnelspitze $\vec{R} = (\vec{r}_\parallel, z)$:

$$\frac{dI}{dV}(\vec{r}_\parallel, z, V) \sim \rho_{lok}(\vec{r}_\parallel, z, E_F - eV) \quad (89)$$

$$\rightarrow \sum_{k_\parallel \nu} \left| \Psi_{k_\parallel \nu}(\vec{r}_\parallel, z) \right|^2 \delta(E_{k_\parallel \nu} - (E_F + eV)) \quad (90)$$

Dabei ist $\vec{r}_\parallel$ der Koordinatenvektor parallel zur Probenoberfläche, d der Abstand zwischen Spitze und Probe. STM-Aufnahmen und Differenzbilder von STM-Aufnahmen können so direkt durch das Integral über $\frac{dI}{dV}$ bzw. durch Summation über alle beteiligten Zustände simuliert werden.

STM-Aufnahmen sind *Konstantstromaufnahmen*, i.e. Δz -Abbildungen. Die berechneten Konturbilder zeigen *Zustandsdichtekonturen* bezüglich $\vec{r}_\parallel$ bei konstantem Abstand z . Sie entsprechen also ΔI -Abbildungen. Der Zusammenhang zwischen beiden ergibt sich wie folgt:

Die Forderung nach konstantem Strom läßt sich schreiben als

$$I(\vec{r}_\parallel, z(\vec{r}_\parallel)) \stackrel{!}{=} I_0(z_0). \quad (91)$$

Im Konstantstrommodus variiert die vertikale Auslenkung z um einen Mittelwert z_0 , der von den gewählten Tunnelparametern, Biasspannung und Konstantstrom I_0 abhängt. Die vertikalen Spitzenauslenkungen sind winzig verglichen zum mittleren Abstand z_0 und deshalb linearisieren wir die Abstandsabhängigkeit

$$z(\vec{r}_{||}) = z_0 + \Delta z(\vec{r}_{||}). \quad (92)$$

Dies eingesetzt in Gl. (91) ergibt

$$I(\vec{r}_{||}, z(\vec{r}_{||})) \simeq I(\vec{r}_{||}, z_0) + \frac{dI}{dz}|_{(\vec{r}_{||}, z_0)} \Delta z(\vec{r}_{||}) \simeq I_0(z_0) + \Delta I(\vec{r}_{||}, z_0) + \frac{dI}{dz}|_{(z_0)} \Delta z(\vec{r}_{||}). \quad (93)$$

Es wurde beachtet, daß die Ableitung von ΔI nach dem Abstand wesentlich geringer ist, als die von I_0 . Mit der Forderung Gl. (91) folgt dann die Bedingung:

$$0 = \Delta z(\vec{r}_{||}) \frac{dI}{dz}(z_0) + \Delta I(\vec{r}_{||}, z_0). \quad (94)$$

Berücksichtigt man weiter, daß wegen des exponentiellen Abfalles $\frac{dI}{dz} < 0$ ist, so erkennt man die Proportionalität von Abstandsänderung zu Stromänderung:

$$\Delta z(\vec{r}_{||}) \propto \Delta I(\vec{r}_{||}, z_0). \quad (95)$$

Damit sind Konstantstromaufnahmen unmittelbar mit berechneten Zustandsdichtekonturbildern vergleichbar.

6.2 InP(110): Beispiel für spannungsabhängige Topographie

Ebert *et al.* [33] haben spannungsabhängige Topographieexperimente mit atomarer Auflösung an (110)-Oberflächen von III-V Halbleitern durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. (18) zusammengefaßt. Die Ergebnisse zeigen, daß für positive Spannungen, bei denen die unbesetzten Zustände zum Tunnelstrom beitragen, eine starke Spannungsabhängigkeit der lateralen Verteilung des Tunnelstroms beobachtet wird. Interpretiert man die Tunnelstrommaxima als (virtuelle) Atompositionen, beobachtet man eine Art Rotation der Atomreihen um 90° . Bei negativen Spannungen dagegen (besetzte Zustände) sind die Bilder in erster Näherung spannungsunabhängig. Bei genauerer Beobachtung sieht man eine kleine relative Verschiebung der (virtuellen) Atomreihen als Funktion der Spannung. Diese Beobachtung ist offensichtlich typisch für alle III-V Halbleiteroberflächen.

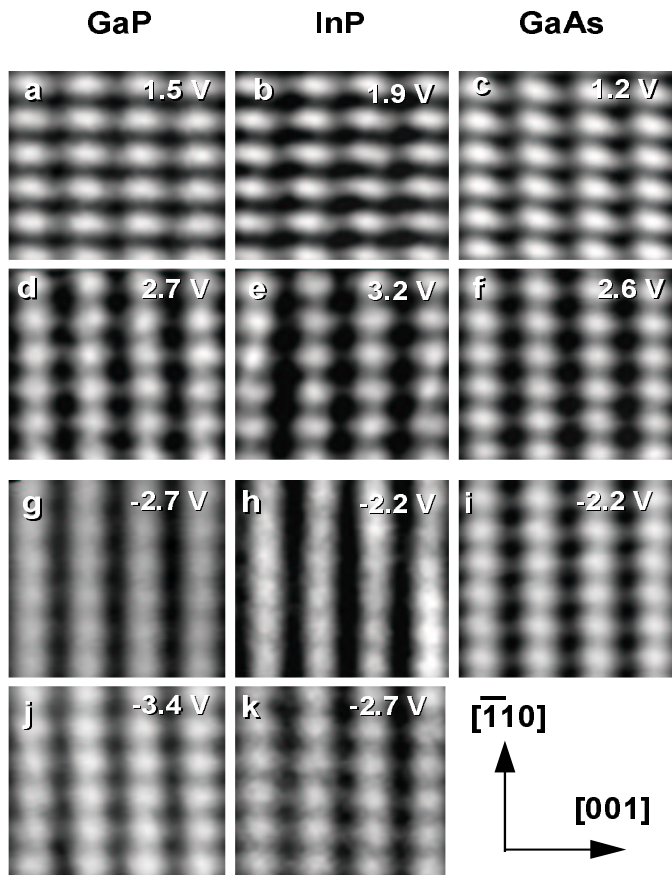


Abbildung 18: STM-Bilder im Konstantstrommodus von GaP, InP und GaAs(110) Oberflächen ($I_0 = 0.4 \text{ nA}$). Die Spannung der verschiedenen Bildern ist jeweils in der rechten oberen Ecke angegeben. (a-f) sind unbesetzte Zustände und (g-k) sind besetzte Zustände.

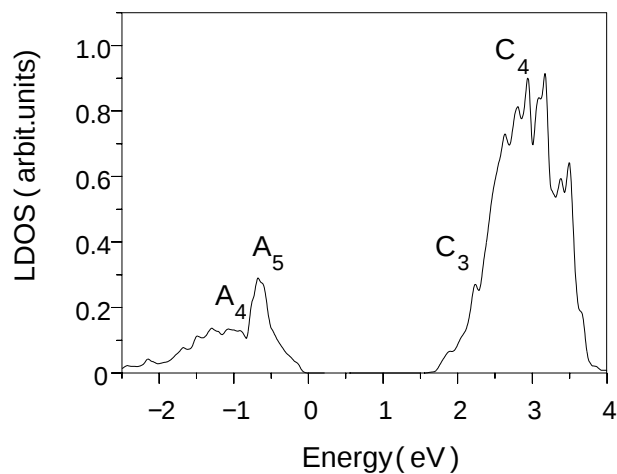
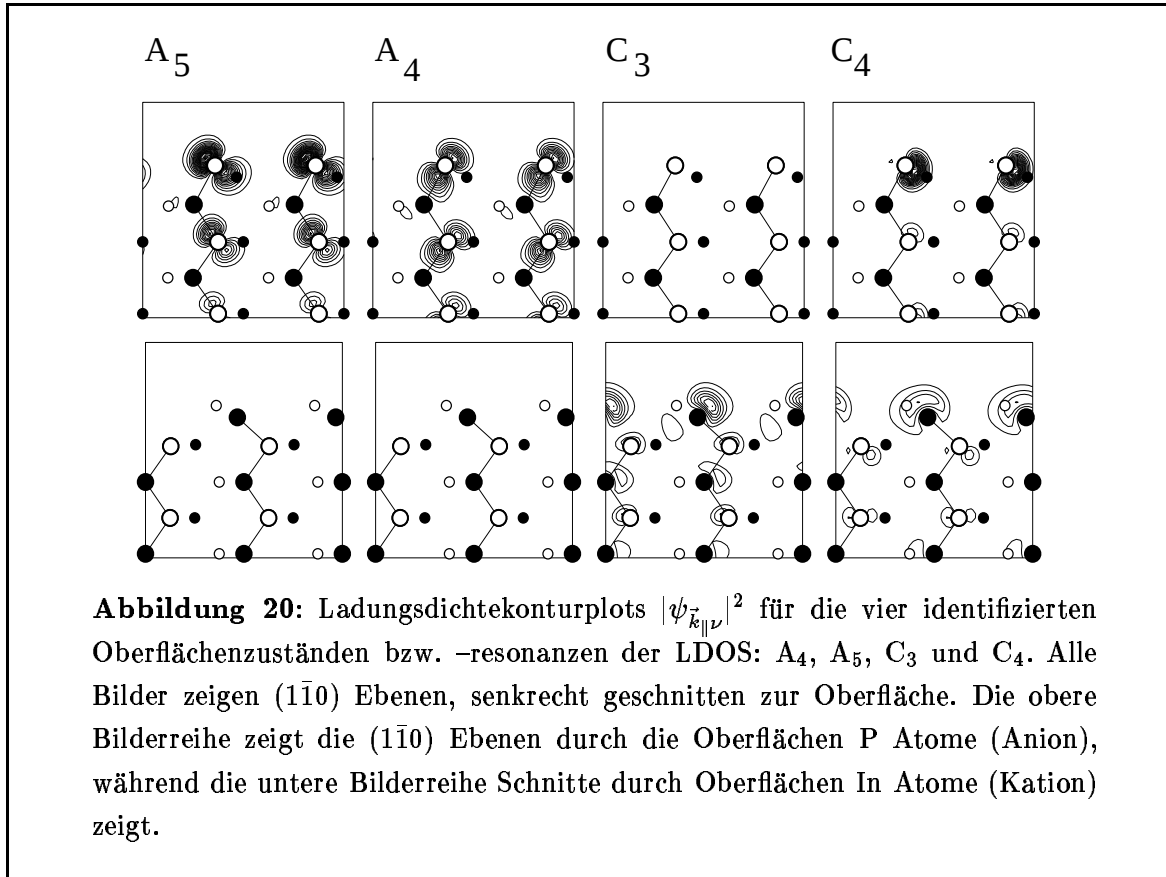


Abbildung 19: Berechnete LDOS $n(z_0|E)$ für eine InP (110) Oberfläche bei einem Abstand $z_0 = 3.6 \text{ Å}$ (gemessen vom nach außen relaxierten Phosphoratom). Die vier Strukturen A_4 , A_5 , C_3 und C_4 stammen von lokalisierten bzw. resonanten Oberflächenzuständen.



Ausgangspunkt für die theoretische Analyse [33, 71, 72] dieses Resultates auf der Basis der elektronischen Struktur ist die LDOS im Vakuum. Wir konzentrieren uns hier auf die InP(110) Oberfläche als einen typischen Vertreter. Die LDOS von InP(110) wurde bereits in Abb. (17b) gezeigt. In Abb. (19) zeigen wir nochmals die lateral über die Oberflächeneinheit zelle gemittelte LDOS, aber in einem kleiner Energiebereich und für eine Ebene, die weiter im Vakuum liegt ($z_0 = 3.6 \text{ \AA} = 6.8 \text{ a.u.}$). Man kann, wie in Abb. (17b), vier Hauptbeiträge unterscheiden. Der mit A_5 bezeichnete Peak stammt vom besetzten “dangling bond” am Anion. Die breite Resonanz A_4 stammt hauptsächlich von einem “back bond”-Zustand mit einer kleinen Beimischung von Volumenzuständen. Die Schulter C_3 rührt vom unbesetzten “dangling bond” am Kation her. Besonders markant ist eine Gruppe von Resonanzen C_4 , die von unbesetzten Zuständen stammt, deren Ladungsdichte sowohl über dem Kation als auch über dem Anion merklich ist. Abb. (20) zeigt die räumliche Ladungsdichteverteilung dieser Oberflächenzustände und Resonanzen für speziell ausgewählte $\vec{k}_{\parallel}$ -Punkte.

Wir sehen, daß die besetzten Zustände vorwiegend am Anion (P) lokalisiert sind, während die unbesetzten, mit Ausnahme des Zustandes C_4 , am Kation (In) lokalisiert sind. Daraus folgt, daß je nach Polarität der Biasspannung einmal P und einmal In abgebildet werden. Zweitens sehen wir eine klare Richtungsabhängigkeit dieser

Oberflächenzustände und damit auch eine spannungsabhängige laterale Verteilung des Tunnelstrommaximums, das auf keinen Fall als Ort des Oberflächenatoms interpretiert werden darf. Konzentrieren wir uns auf die besetzten Zustände, so bestimmt zunächst der A_5 Zustand das Tunnelbild und mit zunehmender Spannung trägt *zusätzlich* der Zustand A_4 zum Tunnelstrom bei. Analog ist es für die unbesetzten Zustände: Bei kleinen Spannungen stammt der Hauptbeitrag zum Tunnelstrom vom Zustand C_3 ; mit zunehmender Spannung kommen dann die Beiträge des Zustandes C_4 hinzu.

Gemäß der Näherung von Tersoff und Hamann [23] wurde der Tunnelstrom durch die energieintegrierte lokale Zustandsdichte (ILDOS) von besetzten ($V < 0$) bzw. unbesetzten ($V > 0$) Zuständen im Energieintervall $(E_F, E_F + eV)$ am Ort der Tunnelspitze $\vec{R}$ bestimmt: $I(\vec{R}) \propto \int_{E_F}^{E_F+eV} \rho_{loc}(\vec{R}|E) dE$. Die laterale Variation der ILDOS, $I(\vec{R}_{\parallel}, z|V)$, wurde als Funktion des Abstands z von der Oberfläche und der Spannung V berechnet. Abb. (21) zeigt Konturplots der ILDOS bzw. die simulierten STM-Bilder für Spannungsbereiche, die für die vier verschiedenen Zustände charakteristisch sind. Die linken Abbildungen zeigen die besetzten Zustände, die rechten Abbildungen die unbesetzten Zustände. Die oberen und die unteren Bilder zeigen die besetzten Zustände bis zu einer Spannung V_1 bzw. V_2 von der Valenzbandkante aus gemessen, i.e. $\int_0^{eV_1} dE \rho_{lok}(\vec{r}_{\parallel}, z, E)$, bzw. $\int_0^{eV_2} dE \rho_{lok}(\vec{r}_{\parallel}, z, E)$. Die mittleren Abbildungen zeigen die Differenzbilder $\int_{eV_1}^{eV_2} dE \rho_{lok}(\vec{r}_{\parallel}, z, E)$. Für die besetzten Zustände wurden die Spannungen $V_1 = -0.9$ eV und $V_2 = -1.5$ eV gewählt. Der besetzte “dangling bond”-Zustand A_5 dominiert für alle negativen Spannungen. Das Differenzbild hingegen wird im wesentlichen von den “back bond”-Zuständen bestimmt. Wie im Experiment ändert sich die Topographie der Bilder mit der Spannung sehr wenig. Die Situation ist vollkommen anders für die unbesetzten Zustände. Hier wurden die Spannungen $V_1 = +2.2$ eV und $V_2 = +2.8$ eV so gewählt, daß das erste Bild im wesentlichen vom “ p_z ”-Zustand am Oberflächenkation bestimmt wird und die anderen Zustände zum Differenzbild beitragen. Der unbesetzte “dangling bond”-Zustand C_3 gibt nur einen kleinen Beitrag und ist nur für kleine positive Spannungen auflösbar. Mit steigender Spannung wird der Beitrag der Resonanzen C_4 immer größer und dominiert schließlich die STM Bilder. Dabei fällt die Rotation der scheinbaren Reihenrichtung besonders auf, die auch im Experiment sichtbar ist. Diese Rotation wird durch den partiell anionischen Charakter der C_4 -Resonanzen bewirkt. Wegen der Lokalisierung der LDOS der C_4 -Resonanzen über beiden Atomarten erwartet man eigentlich eine Zick-Zack-Linie im STM Bild. Das wird von den Rechnungen für ganz kleine Abstände von der Oberfläche auch vorhergesagt. Aber der Beitrag über dem Anion fällt ins Vakuum schneller ab, so daß bei größeren Abständen eine Reihung der Kationen übrigbleibt.

Wegen der Bandverbiegungen an der Oberfläche entspricht die angelegte Tunnelspannung nicht dem Abstand eV zur Fermienergie, bei der die lokale Zustandsdichte

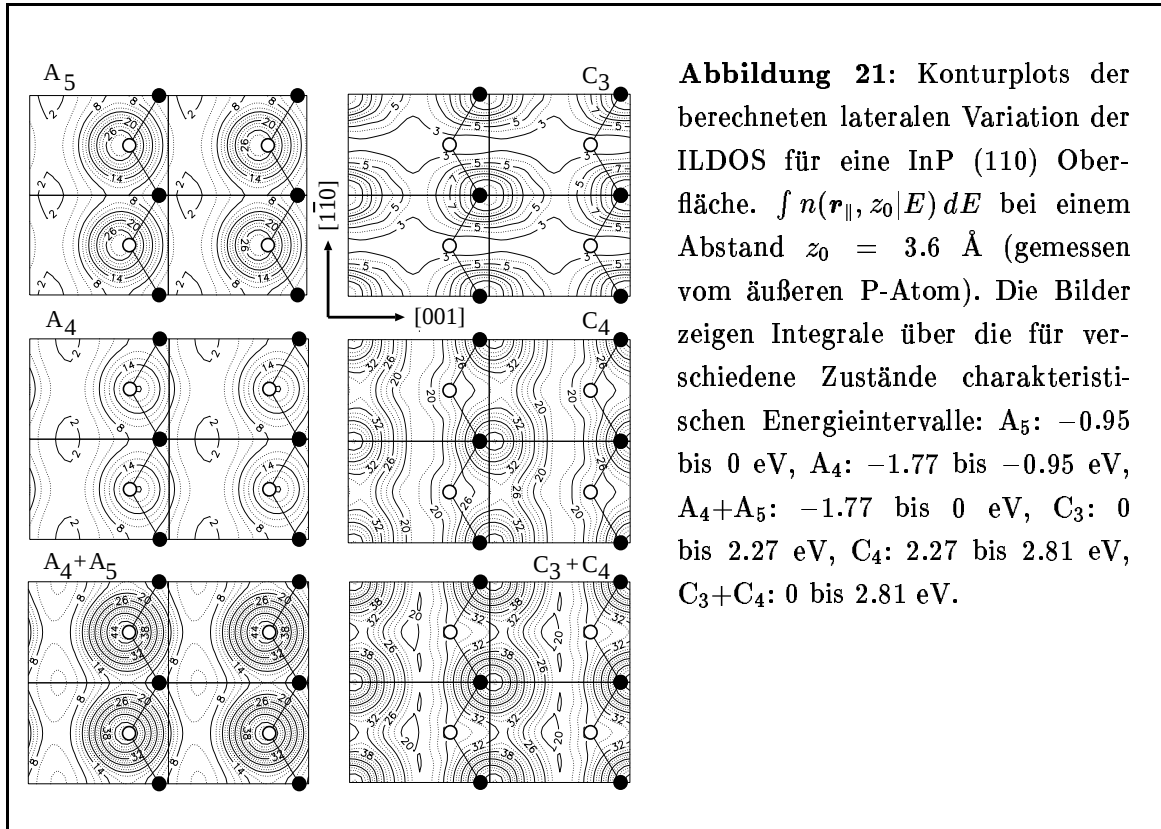


Abbildung 21: Konturplots der berechneten lateralen Variation der ILDOS für eine InP (110) Oberfläche. $\int n(\mathbf{r}_{\parallel}, z_0|E) dE$ bei einem Abstand $z_0 = 3.6 \text{ \AA}$ (gemessen vom äußeren P-Atom). Die Bilder zeigen Integrale über die für verschiedene Zustände charakteristischen Energieintervalle: A_5 : -0.95 bis 0 eV , A_4 : -1.77 bis -0.95 eV , A_4+A_5 : -1.77 bis 0 eV , C_3 : 0 bis 2.27 eV , C_4 : 2.27 bis 2.81 eV , C_3+C_4 : 0 bis 2.81 eV .

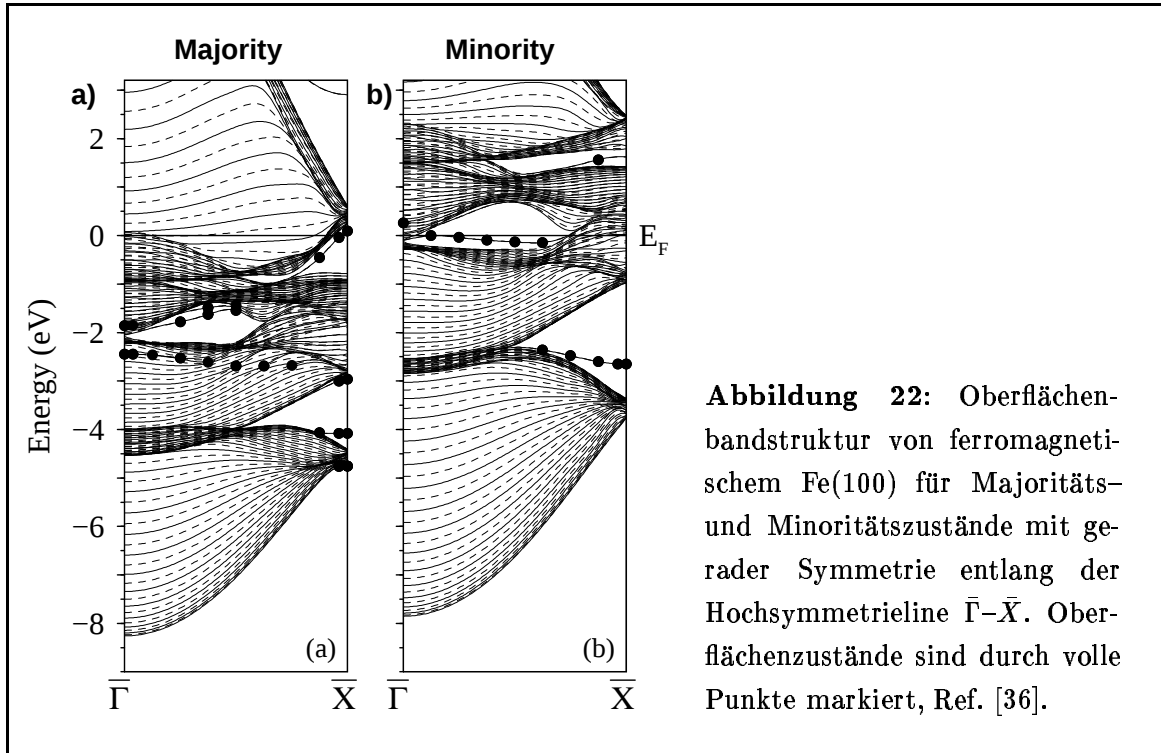
ausgewertet werden muß. Die experimentelle Spannungsskala ist viel größer als der korrespondierende Abstand zur Fermienergie. Alle weiteren Spannungs- bzw. Energieangaben wurden von der Valenzbandkante aus gerechnet. Die berechneten Leitungsbänder wurden um 0.50 eV nach oben verschoben, um die berechnete Bandlücke* an das experimentelle Bandgap anzupassen.

6.3 Fe(100): Beispiel für Tunnelspektroskopie

Ein generelles Merkmal von Übergangsmetall bcc(100)- und fcc(100)-Oberflächen ist die Existenz von Oberflächenzuständen am $\bar{\Gamma}$ -Punkt der Oberflächenbrillouinzone. Dieser Oberflächenzustand ist ein recht lokalisierter und ins Vakuum gerichteter d -Zustand mit $d_{3z^2-r^2}$ Symmetrie[†]. Da dieser Oberflächenzustand am $\bar{\Gamma}$ -Punkt der Oberflächenbrillouinzone liegt, gilt gemäß der Diskussion des $m = 0$ -Termes in Kapitel

*Die hier durchgeführten *ab initio* Rechnungen auf der Basis der Dichtefunktionaltheorie in der lokalen Dichtenäherung (LDA), siehe auch Vortrag von P.H. Dederichs, ergeben zu kleine Bandlücken. Dies ist ein wohlbekanntes und wohlverstandenes Problem.

[†]Räumlich sieht die Ladungsdichteverteilung wie eine 8 aus, die aus der Oberfläche weist. In der Knotenebene kreist noch ein Torus.

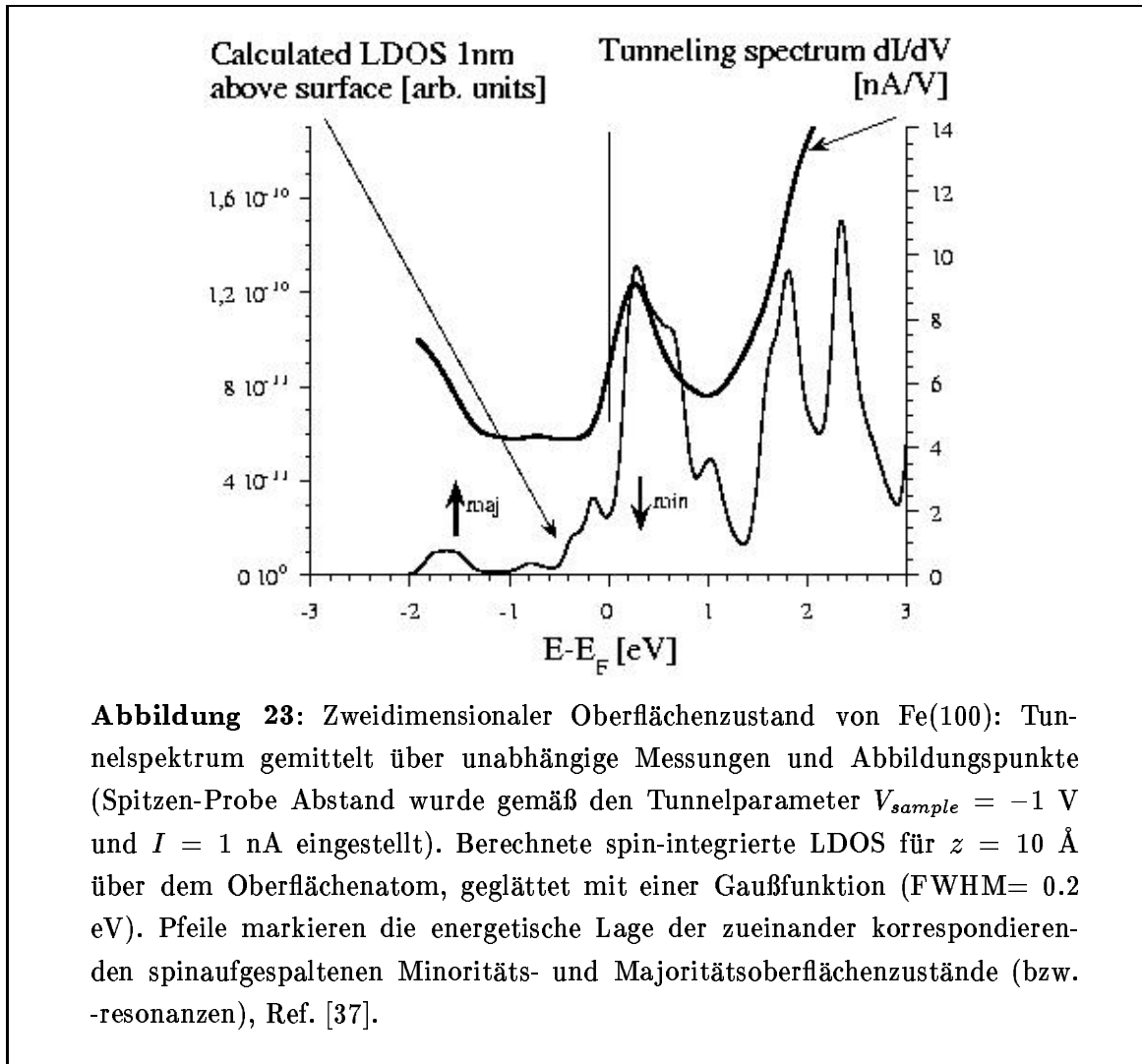


(5.2), daß er den Gesamtstrom gemittelt über die Oberflächeneinheit zelle stark beeinflusst. Wenn dieser Oberflächenzustand zusätzlich nahe der Fermienergie liegt, ist er der Tunnelspektroskopie leicht zugänglich, und bereits mehrere Tunnelspektroskopieexperimente wurden an diesem Zustand erfolgreich durchgeführt [36, 37, 40]. Dieser Oberflächenzustand ist von der gleichen Bedeutung wie der Oberflächenzustand bei Cu(111), der ebenfalls am $\bar{\Gamma}$ -Punkt liegt, unterscheidet sich aber von diesem darin, daß er ein gerichteter, lokalisierter d -Zustand ist, während es sich bei Cu(111) um einen delokalisierten sp -Zustand handelt.

Wir zeigen in Abb. (22) die Oberflächenbandstruktur von Fe(100) entlang der Hochsymmetrielinie zwischen $\bar{\Gamma}-\bar{X}$ für symmetrische Zustände. Die Fe-Oberfläche ist magnetisch; deshalb sind alle Zustände spinaufgespalten nach den zwei Spinrichtungen, die wir hier als Majoritäts- und Minoritätszustände klassifizieren. Entlang der Hochsymmetrielinie zwischen $\bar{\Gamma}-\bar{X}$ sieht man Oberflächenzustandsbänder, die für die Minoritätsoberflächenzustände am $\bar{\Gamma}$ -Punkt eine Energie um 0.4 eV und für die Majoritätsoberflächenzustände eine Energie um -2.0 eV aufweisen. Bei genauerer Betrachtung von Abb. (22) sieht man, daß das Oberflächenzustandsband zwischen $\bar{\Gamma}-\bar{X}$ am $\bar{\Gamma}$ -Punkt in das Volumenband eindringt und sich zur Oberflächenresonanz entwickelt. Dies hat aber keinen Einfluß auf die obige Diskussion. Die Minoritätszustände liegen nahe der Fermienergie und sind deshalb dem Tunnelexperiment leicht zugänglich.

In Abb. (23) zeigen wir einen Vergleich zwischen dem experimentellen Tunnelspektrum $\frac{dI}{dV}$ und der theoretisch bestimmten LDOS im Vakuum am Ort der Tunnelspitze

von Fe(100). (i) Man findet eine sehr schöne Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. (ii) Man sieht, daß das experimentelle Tunnelspektrum vorwiegend von den Fe(100) Minoritätselektronen getragen wird. Die Majoritätselektronen liegen energetisch bereits zu tief, um einen nennenswerten Beitrag zum Tunnelstrom zu liefern. Da das Tunnelsignal vorzugsweise von einem Spinkanal bestimmt wird, ist die Spektroskopie dieses Oberflächenzustandes im Falle magnetischer Materialien in einem gewissen Umfang auch für magnetische Fragestellungen interessant. (iii) Theoretische Analysen dieses experimentellen Ergebnisses auf der Basis der Oberflächenbandstruktur ohne Berücksichtigung der Zustandsdichte im Vakuum führen zu falschen Ergebnissen.



Offensichtlich haben wir mit diesem $d_{3z^2-r^2}$ Zustand am $\bar{\Gamma}$ -Punkt einen Oberflächenzustand zur Hand, dessen elektronische Eigenschaften mittels Tunnelspektroskopie lokal abgetastet werden können. Diese Eigenschaften hängen von der chemischen Substanz, vom Magnetismus, von Gitterverzerrungen, von der Morphologie, der Legierungsbildung

usw. ab. Damit erlaubt die spektroskopische Untersuchung dieses Zustandes lokale chemische Sensitivität wie im Falle der Untersuchung der Systeme Cr,Fe(100) [36], der Legierungsbildung von Cr/Fe(100) [40] oder die Untersuchung von eindimensionalen Domänengrenzen der zweidimensionalen Oberflächenlegierung Fe(100) c(2 × 2) Si [37]. Er ist sicherlich auch interessant für zukünftige spinpolarisierte Tunnelexperimente.

Ich danke Stefan Heinze für die Hilfe beim Anfertigen des Manuskripts.

Referenzen

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber und E. Weibel, Appl. Phys. Lett. **40**, 178 (1982).
- [2] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber und E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982).
- [3] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber und E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **50**, 120 (1983).
- [4] H. Lüth, Surfaces and Interfaces of Solid Materials, (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1995).
- [5] C.B. Duke, *Tunneling in Solids*, in: Solid State Physics Suppl. **10**, (Academic Press, New York, 1969).
- [6] T. Wolfram (Ed.), *Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy*, (Springer, Heidelberg, 1978).
- [7] P.K. Hansma, *Tunneling Spectroscopy*, (Plenum Press, New York, 1982).
- [8] E.L. Wolf, *Principles of Electron Tunneling Spectroscopy*, (Oxford University Press, New York, 1985).
- [9] R.J. Behm, N. Garcia, H. Rohrer (Ed.), *Scanning Tunneling Microscopy and Related Methods*, NATO ASI Series E **184**, (Kluwer, Dordrecht, 1990).
- [10] C. Hamann, M. Hietschold, *Raster-Tunnel-Mikroskopie*, (Akademie Verlag, Berlin, 1991).
- [11] C.J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy* (Oxford University Press, Oxford, 1993).
- [12] J.A. Stroscio, W.J. Kaiser, *Scanning Tunneling Microscopy*, (Academic Press, London, 1993).

- [13] D.A. Bonnell, *Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy*, (VCH, Weinheim, 1993).
- [14] H.-J. Günterodt, R. Wiesendanger (Ed.), *Scanning Tunneling Microscopy I-III*, (Springer, Heidelberg, 1994–1996).
- [15] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications* (Cambridge University Press, Cambridge, 1994).
- [16] Dynamische Korrekturen sind wichtig, wenn der Tunnelprozeß schneller als die dielektrische Antwort der Probe ist. Ein Maß für die dielektrische Antwort ist die Plasmafrequenz, $\omega \propto \sqrt{4\pi n e^2 / m} \propto 10^{16-17}$ Hz für Metalle, wobei n die mittlere Elektronendichte des Festkörpers ist und m die Masse des Elektrons. Eine typische Zeitskala für den Tunnelprozeß ist gegeben durch die Landauer-Büttiger Tunnelzeit $\tau = \int_0^d dz \sqrt{m/2(V(z) - E_{\vec{k}\nu})} \sim 10^{-15}$ s, wobei $V(z)$ die Tunnelbarriere beschreibt.
- [17] T.E. Feuchtwang, Phys. Rev. B **10**, 4121, 4135 (1974); Phys. Rev. B **12**, 3979 (1975); Phys. Rev. B **13**, 517 (1976); T.E. Feuchtwang, P.H. Cutler und N.M. Miskovsky, Phys. Lett. **99A**, 167 (1983).
- [18] A.A. Lucas, H. Morawitz, G.R. Henry, J.-P. Vigneron, Ph. Lambin, P.H. Cutler, und T.E. Feuchtwang, Phys. Rev. B **37**, 10708 (1987); A.A. Lucas, Europhys. News **21**, 63 (1990).
- [19] J.B. Pendry, A.B. Pretre und P.C.H. Krutzen, J. Phys.: Condens. Matter **3**, 4313 (1991).
- [20] C. Noguera, in: *Scanning Tunneling Microscopy III*, Eds. R. Wiesendanger und H.-J. Güntherodt, Springer Ser. Surf. Sci., Vol. **29**, 51 (1993).
- [21] G. Doyen, D. Drakova und M. Scheffler, Phys. Rev. B **47**, 9778 (1993).
- [22] J. Bardeen, Phys. Rev. Lett. **6**, 57 (1961).
- [23] J. Tersoff und D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **50**, 1998 (1983).
- [24] J. Tersoff und D.R. Hamann, Phys. Rev. B **31**, 805 (1985).
- [25] J. V. Barth, H. Burne, G. Ertl und R. J. Behm, Phys. Rev. B **42**, 9307 (1990).
- [26] C.J. Chen, J. Vac. Sci. Technol. **A6**, 319 (1988).
- [27] N. D. Lang, Phys. Rev. Lett. **55**, 230 (1985).

- [28] N. D. Lang, Phys. Rev. B **34**, 5947 (1986).
- [29] M. Tsukada, K. Kobayashi, N. Isshiki und H. Kageshima, Surf. Sci. Rep. **13**, 265 (1991).
- [30] S. Ciraci, A. Baratoff, und I.P. Batra, Phys. Ref. B **41**, 2763 (1990), **42**, 7618 (1990).
- [31] N.D. Lang, A. Yacoby, und Y. Imry, Phys. Rev. Lett. **63**, 1499 (1989).
- [32] J. Dąbrowski, H.-J. Müssig, und G. Wolff, Phys. Rev. Lett. **73**, 1660 (1994).
- [33] Ph. Ebert, B. Engels, P. Richard, K. Schroeder, S. Blügel, C. Domke, M. Heinrich und K. Urban, Phys. Rev. Lett. **77**, 2997 (1996).
- [34] J. Wintterlin, J. Wiechers, H. Brune, T. Gritsch, H. Höfer und R. J. Behm, Phys. Rev. Lett. **62**, 59 (1989).
- [35] C. J. Chen, Phys. Rev. Lett. **65**, 448 (1990).
- [36] J.A. Stroscio, D.T. Pierce, A. Davies, R.J. Celotta und M. Weinert, Phys. Rev. Lett. **75**, 2960 (1995).
- [37] A. Biedermann, O. Genser, W. Hebenstreit, M. Schmid, J. Redinger, R. Podlucky und P. Varga, Phys. Rev. Lett. **76**, 4179 (1996).
- [38] S. Heinze, S. Blügel, R. Pascal, M. Bode und R. Wiesendanger, wird eingereicht in Phys. Rev. B.
- [39] R. Wu, A.J. Freeman, Phys. Rev. Lett. **69**, 2867 (1992).
- [40] A. Davis, J. A. Stroscio und R. J. Celotta, Phys. Rev. Lett. **76**, 4175 (1996).
- [41] M.F. Crommie, C.P. Lutz und D. M. Eigler, Science 262, 218 (1993).
- [42] <http://www.almaden.ibm.com/vis/stm/stm.html>
- [43] N.D. Lang, Phys. Rev. B. **45**, 13599 (1992), **49**, 2067 (1994).
- [44] K. Hirose und M. Tuskada, Phys. Rev. Lett. **73**, 150 (1994).
- [45] L. Bartels, G. Meyer und K.-H. Rieder, Phys. Rev. Lett. **79**, 697 (1997).
- [46] H.K. Wickramasinghe, *Spektrum der Wissenschaften*, 89 (Dez. 1989).
- [47] D.W. Pohl, Phys. Bl. **47**, 517 (1991).

- [48] H. Fuchs, Phys. Bl. **50**, 839 (1994).
- [49] R. Wiesendanger, J. Vac. Sci. Technol. B **12**, 515 (1994).
- [50] Der Überlapp der Wellenfunktionen, wenn auch klein, führt zu einer chemischen Wechselwirkung der Teilsysteme Spitze und Probe und damit auch zu einer Kraft. Diese wird aber im folgenden vernachlässigt.
- [51] C.J. Chen, Phys. Rev. B **42**, 8841 (1990).
- [52] C.J. Chen, J. Vac. Sci. Technol. **A9**, 44 (1991).
- [53] M. Bode, private Mitteilung.
- [54] M. Bode, R. Pascal, M. Dreyer und R. Wiesendanger; Phys. Rev. B **54**, R8385 (1996).
- [55] B. Voigtländer, V. Scheuch, H. P. Bonzel, S. Heinze und S. Blügel, Phys. Rev. B **55**, R13444 (1997).
- [56] S. Blügel, D. Pescia and P.H. Dederichs, Phys. Rev. B **39**, 1392 (1989).
- [57] R. Wiesendanger, H.-J. Güntherodt, G. Güntherodt, R. J. Gambino, R. Ruf, Phys. Rev. Lett. **65**, 247 (1990).
- [58] Y. Kuk, P.J. Silverman und H.Q. Nguyen, J. Vac. Sci. Technol. A **6**, 524 (1988).
- [59] M. Tsukada und N. Shima, Jap. Jour. Phys. Soc. **56**, 2875 (1987).
- [60] K. Kobayashi und M. Tsukada, J. Phys. Soc. Jpn. **58**, 2238 (1989).
- [61] M. Tsukada, K. Kobayashi und S. Ohnishi, J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 160 (1990).
- [62] K. Kobayashi und M. Tsukada, J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 170 (1990).
- [63] S. Ohnishi und M. Tsukada, J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 174 (1990).
- [64] M. Tsukada, H. Kageshima, N. Isshiki und K. Kobayashi Surf. Sci. **266**, 253 (1992).
- [65] J.M. Bass und C.C. Matthai, Phys. Rev. B **50**, 11212 (1994).
- [66] J.M. Bass und C.C. Matthai, Phys. Rev. B **52**, 4712 (1995).
- [67] S. Ohnishi und M. Tsukada, Solid. State Commun. **71**, 391 (1989).
- [68] S. Blügel, unpublished.

- [69] R. Wiesendanger, H.-J. Güntherodt, G. Güntherodt, R.J. Gambino, R. Ruf, Phys. Rev. Lett. **65**, 247 (1990).
- [70] A.J. Freeman, R.-Q. Wu, J. Magn. Magn. Mater. **100**, 497 (1991).
- [71] B. Engels, Dissertation RWTH-Aachen (1996).
- [72] B. Engels, P. Richard, K. Schroeder, S. Bügel, Ph. Ebert, and K. Urban, eingereicht zu Phys. Rev. B.
- [73] A. Euceda, D. M. Bylander und L. Kleinman, Phys. Rev. B **28**, 528 (1983).
- [74] W. Shockley, Phys. Rev. **56**, 317 (1939).
- [75] I.E. Tamm, Phys. Z. Soviet Union **1** 732 (1932).
- [76] S.D. Kevan, Phys. Rev. Lett. **50**, 526 (1983).
- [77] P. Heimann, J. Hermanson, H. Misoga und H. Neddermeyer, Phys. Rev. B **20**, 3059 (1979).
- [78] S.D. Kevan und R.H. Gaylord, Phys. Rev. B **36**, 5809 (1987).
- [79] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi, M. Takahashi, Surf. Sci. **164**, 367 (1985).
- [80] R. H. Gaylord, K. H. Jeong und S. D. Kevan, Phys. Rev. Lett. **62**, 2036 (1989).