

# 1D-Plasmonen in Ag-Nanodrähten auf vicinalem Si(557)

DER FAKULTÄT FÜR MATHEMATIK UND PHYSIK  
DER GOTTFRIED WILHELM LEIBNIZ UNIVERSITÄT  
HANNOVER

ZUR ERLANGUNG DES GRADES  
**Doktor der Naturwissenschaften**

DR. RER. NAT.

GENEHMIGTE DISSERTATION

VON

**Dipl.-Phys. Ulrich Krieg**

GEBOREN AM 15.11.1983 IN LEVERKUSEN

Referent: Prof. Dr. Herbert Pfnür  
erster Koreferent: Priv.-Doz. Dr. Jörg Schäfer  
zweiter Koreferent: Prof. Dr. Peter Lemmens

Tag der Promotion: 4.6.2014

**Schlagwörter:** 1D Plasmonen, Nanodrähte, Dotierung

**Keywords:** 1D plasmons, nanowires, doping

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt, alle Stellen der Arbeit, die wörtlich oder sinngemäß aus anderen Quellen übernommen wurden, als solche kenntlich gemacht und diese Arbeit in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegt habe. Die Arbeit wurde ebenso wenig als Master-, Diplom- oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet.

Hannover, 2. Juli 2014

Ulrich Krieg

## Kurzzusammenfassung

Diese Arbeit ist zum einen motiviert durch die fehlenden experimentellen Testmöglichkeiten der Theorie der 1D-Plasmonen und zum anderen durch die Strukturverkleinerung der plasmonischen Wellenleiter. Das macht ein ausführliches Studium der Effekte der Strukturbreite auf die Plasmonen nötig.

Hierzu wird zunächst ein neues System vorgestellt, das die klare Signatur eines 1D-Plasmons aufweist. Hierbei handelt es sich um  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähte gewachsen per Selbstorganisation auf vicinalem  $\text{Si}(557)$ . Diese Phase bildet sich ab einer Bedeckung der Oberfläche von mindesten 0,3 ML und dominiert oberhalb von 0,7 ML. Es kann gezeigt werden, dass die sich ebenfalls auf der Oberfläche befindlichen silberinduzierten Quantendrähte einen halbleitenden Charakter haben und daher nicht Ursache eines 1D-Plasmonenverlustes sein können. Orthogonal zu den Drähten konnten lokalisierte Verluste gemessen werden. Diese werden auf Übergänge zwischen den Subbändern innerhalb des Quantentopfes zurückgeführt. Sowohl dieser Effekt als auch die Form der gemessenen Dispersion können durch das Modell von Inaoka beschrieben werden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird ein Verfahren vorgestellt, das es ermöglicht das metallische System der  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähte in einen halbmetallischen Zustand zu überführen. Dieser Vorgang kann durch eine Dotierung mit Silberatomen rückgängig gemacht werden. Eine präzise Messung der Abhängigkeit der Verlustenergie der 1D-Plasmonen von der Silberdotierung führt dann zu einer wurzelförmigen funktionalen Abhängigkeit der Plasmonenenergie von der Elektronendichte. Dies bestätigt ebenfalls die Validität eines Jellium-Modells für einen Nanodraht mit einer Breite von mindestens 3,6 nm. Dies ist auch eine Annahme des Modells von Inaoka.

Im dritten Teil der Arbeit wird dann ein Messverfahren vorgestellt, das eine deutlich genauere Dotierungsmessung erlaubt. Mit Hilfe dieses Verfahrens wird der atomare Prozess hinter der Dotierung mit Silber untersucht. Es stellt sich heraus, dass sowohl die lokalisierten Anregungen orthogonal zu den Stufen als auch die 1D-Plasmonenresonanz mit zunehmender Dotiermenge zu höheren Verlustenergien schieben. Stellt man die gemessenen Verluste gegen die angebotene Menge an Silber dar, so fällt auf, dass in beiden Fällen nach einer gewissen kritischen Bedeckung der Anstieg der Verlustenergie stark abflacht. Dieser Effekt kann durch ein eigens entwickeltes Adsorptionsmodell beschrieben werden. Die hierbei postulierte Diffusionsbarriere lässt auf eine Chemisorption der Dotieratome an den Stufenkanten schließen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit bestehen also darin, dass ein neues Modell zur Untersuchung von 1D-Plasmonen gefunden wurde, dass die Dispersion von diesen mittels Dotierung manipuliert werden kann und dass der atomare Prozess hinter dieser Dotierung eine Chemisorption an den Dreifachstufen des  $\text{Si}(557)$  Substrates ist.

## Abstract

This thesis is motivated partly by the complete lack of experimental tests of the validity of the theory of 1D-plasmons and the need of looking at the decreasing structure size of plasmonic waveguides.

In the first part of this thesis a new model system for the study of 1D-Plasmons is presented. It consists of  $\text{Ag-}\sqrt{3}$  nanowires grown on Si(557) via self-assembly. This phase starts to develop at coverages as low as 0,3 ML as seen in STM measurements. At a coverage of at least 0,7 ML it can be considered to dominate the surface since no signal from the silver induced atomic-wires can be measured. As it turns out this atomic wires are semiconducting so that any measured signal of a 1D-plasmon can be attributed to the  $\text{Ag-}\sqrt{3}$  nanowires. Apart from the 1D-plasmon signal a localized excitation orthogonal to the wires could be measured. This is explained via a transition between the subbands in the quantum well of the nanowire. Both this signal and the dispersion relation of the 1D-Plasmons can be explained within the model of Inaoka.

In the second part of the present thesis a procedure is presented which allows a controlled reduction of the doping level via a thermal treatment of the sample. This process can be reversed via a doping with additional silver atoms. Even so the treatment lowers the percentage of  $\text{Ag-}\sqrt{3}$  nanowires left on the surface it could be confirmed that they are still dominant and that the individual wire is left intact. Changing the electron density in a controlled way via gradual doping with silver atoms a square root dependence of the plasmon energy on the electron density could be confirmed. This is also an indication for the validity of a Jellium model in the case of a nanowire with a width of at least 3,6 nm.

In the third part of the thesis an improved method is demonstrated which allows a more precise measurement of the amount on silver doping on the surface and its effect on the 1D plasmon resonance. As it turns out not only the plasmon resonance shifts to higher energies with increased amount of doping but also the localized peaks orthogonal to the wires. This effect is due to a influence of the silver doping on the confining potential of the quantum well. Both the shift of the localized excitations and the 1D plasmon resonance show an abrupt decrease of the slope at a critical coverage of silver. In order to explain this behaviour a new kinetic adsorption model is proposed which includes a formation of a diffusion barrier. This is due to an immobilization of the silver atoms via chemisorption at the step edges

Summarizing the three main results of this work are the presentation of a new model system with allows for a systematic study of the 1D plasmon resonance, the possibility to tailor the dispersion relation via silver doping of the surface and the discovery that this doping process is due to chemisorption of the silver atoms at the triple step.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Glossar</b>	<b>1</b>
<b>2. Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>3. Theorie</b>	<b>9</b>
3.1. Die Plasmaresonanz . . . . .	9
3.2. Plasmonen . . . . .	12
3.2.1. Oberflächenplasmonen . . . . .	13
3.2.2. Kantenplasmonen: Modell nach Inaoka . . . . .	17
3.2.3. 1D-Plasmonen . . . . .	19
3.3. Elektronenstreuung . . . . .	21
3.3.1. Elastische Elektronenstreuung: LEED . . . . .	22
3.3.2. Inelastische Elektronenstreuung . . . . .	27
3.3.3. Der Drudeuntergrund . . . . .	35
3.4. Bestimmung von Schichtdicken von Silber . . . . .	40
3.4.1. Microwägung nach Sauerbrey . . . . .	41
3.4.2. Microwägung nach Behrndt . . . . .	43
3.4.3. Microwägung nach Lu et al. . . . .	44
3.4.4. Vergleich der Methoden . . . . .	45
<b>4. Silber auf Silizium: Eine Einführung</b>	<b>47</b>
4.1. Die Kristallstruktur von Silizium . . . . .	47
4.2. Die Si(111)-Oberfläche . . . . .	49
4.2.1. Die Oberflächenrekonstruktion von Si(111): DAS Modell . . . . .	51
4.3. Silber auf Si(111): Präparation und Strukturdiagramm . . . . .	54
4.4. Ag- $\sqrt{3}$ -Rekonstruktion der Si(111)-Oberfläche . . . . .	57
4.4.1. Das Honeycomb-Chain-Trimer Modell (HCT) . . . . .	58
4.4.2. Das Inequivalent-Triangle Modell (IET) . . . . .	61
4.4.3. Bandstruktur der Ag- $\sqrt{3}$ -Rekonstruktion . . . . .	62
4.4.4. Elektrische Leitfähigkeit der Ag- $\sqrt{3}$ -Rekonstruktion . . . . .	64
4.4.5. 2D Adatomgas (2DAG) . . . . .	65

4.4.6.	Plasmonen-Spektroskopie der $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Oberfläche . . . . .	67
4.5.	Struktur, Rekonstruktion und elektronische Eigenschaften der $\text{Si}(557)$ -Oberfläche . . . . .	71
4.5.1.	Atomare Ordnung der $\text{Si}(557)$ -Oberfläche . . . . .	71
4.5.2.	Atomare Struktur der silberinduzierten Quantendrähte . . . . .	74
4.5.3.	Bandstruktur von silberinduzierten Quantendrähten . . . . .	76
4.5.4.	$\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähte . . . . .	79
4.6.	Zusammenfassung . . . . .	82
<b>5.</b>	<b>Plasmonen in 1D Strukturen</b>	<b>83</b>
5.1.	Präparation der Probe . . . . .	83
5.1.1.	Ex situ Präparation . . . . .	83
5.1.2.	In situ Präparation . . . . .	84
5.2.	Rekonstruktion der $\text{Si}(557)$ -Oberfläche bei Bedampfung mit Silber . . . . .	87
5.2.1.	Dominierende Rekonstruktionen bei verschiedenen Bedeckungen . . . . .	87
5.2.2.	Die Veränderung der Stufenfolge durch Silber Adsorption . . . . .	90
5.3.	Plasmonische Dispersionsrelationen für verschiedene Bedeckungen . . . . .	93
5.4.	Dispersionsrelation der 1D Plasmonen . . . . .	96
5.4.1.	1D-Verhalten . . . . .	96
5.4.2.	Elektronendichte . . . . .	100
5.5.	Zusammenfassung . . . . .	104
<b>6.</b>	<b>Manipulation der Plasmonen-Dispersion mittels Silberdotierung</b>	<b>105</b>
6.1.	Selektive Desorption der Dotieratome . . . . .	106
6.1.1.	Reduktion des Dotierniveaus bei verschiedenen Temperaturen . . . . .	106
6.1.2.	Temperaturstabilität der $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Schicht bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ . . . . .	108
6.2.	Reaktivität einer undotierten $\text{Ag-}\sqrt{3}$ rekonstruierten $\text{Si}(557)$ Oberfläche . . . . .	111
6.2.1.	Wassermessung . . . . .	113
6.3.	Dotieren der Probe mit Silber Adatomen . . . . .	120
6.3.1.	Separation der Dotierungseffekte . . . . .	120
6.3.2.	Effekte der Silberdotierung auf die 1D Plasmonendispersion . . . . .	122
6.4.	Zusammenfassung . . . . .	125
<b>7.</b>	<b>Untersuchung der atomaren Prozesse bei Dotierung mit Silberatomen</b>	<b>127</b>
7.1.	Adsorptionsmodell . . . . .	129
7.1.1.	Adsorptionsprozess . . . . .	129
7.1.2.	Änderung der 1D-Plasmonenresonanz . . . . .	133
7.1.3.	Kombinierte Adsorption . . . . .	137

7.2. Effekte einer Silberdotierung ohne Restgaseffekte . . . . .	141
7.2.1. Messmethode . . . . .	141
7.2.2. Sättigungswerte durch zusätzliche Dotierung per Adsorption aus dem Restgas . . . . .	144
7.2.3. Änderung der Energie der lokalisierten Anregungen mit einer Zusatzbedeckung von Silberatomen . . . . .	146
7.2.4. 1D-Plasmondispersion in Abhängigkeit von der Dotierung mit Silberatomen . . . . .	155
7.3. Thermische Abhängigkeit . . . . .	160
7.4. Zusammenfassung . . . . .	162
<b>8. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>163</b>
8.1. Zusammenfassung . . . . .	163
8.2. Ausblick . . . . .	167
<b>A. Anhang</b>	<b>171</b>
A.1. Versuchsaufbau . . . . .	171
A.1.1. Aufbau der Kammer . . . . .	171
A.1.2. Aufbau Verdampfer . . . . .	173
A.1.3. Aufbau Probenhalter . . . . .	176
A.1.4. SPALEED . . . . .	178
A.1.5. ELS-LEED . . . . .	180
A.2. Verfahren zum Fit der 1D Plasmonen in ELS-LEED Spektren . . . . .	182
A.2.1. Phänomenologische Fit-Funktion des Drudeuntergrundes . . . . .	182
A.2.2. Fitmethode . . . . .	185
<b>B. Danksagung</b>	<b>187</b>
<b>C. Bibliographie</b>	<b>189</b>
<b>D. Lebenslauf</b>	<b>205</b>



# 1. Glossar

**2DAG** „2D Adatom Gas“. Siehe auch [4.4.5](#).

**ARPES** „Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy“

**DAS** Dimer-Adatom-Stackingfault Modell. Oberflächen Rekonstruktion der Si(111)-Oberfläche. Siehe: [4.2.1](#)

**ELS-LEED** „Energy Loss Spectroscopy Low Energy Electron Defraction“. Eine Methode um oberflächennahe Anregungen in Abhängigkeit von dem übertragenen Impuls zu untersuchen. Siehe auch [A.1.5](#)

**EMG** „Exponentially modified Gaussian“ vgl. Abschnitt [A.2.1](#)

**F4-TCNQ** „tetrafluoro-tetracyanoquinodimethane“. Hierbei handelt es sich um ein Molekül welches ein sehr starker Akzeptor ist.

**HTC** Honeycomb-Chain-Trimer Modell. Gängigstes Modell für die Oberflächen Rekonstruktion der Si(111)-Oberfläche nach Bedampfung von Silber im Monolagen Bereich. Siehe: [4.4.1](#)

**IET** Inequivalent-Triangle Modell. Alternatives Modell für die Oberflächen Rekonstruktion der Si(111)-Oberfläche nach Bedampfung von Silber im Monolagen Bereich. Siehe: [4.4.2](#)

**Nanodraht** Hierbei handelt es sich um einen Draht mit einer Breite von einigen nm (vgl. [4.5.4](#)). Er ist nicht zu verwechseln mit einem Quantendraht, der eine Breite von nur einem Atom hat.

**Quantendraht** Hiermit ist eine lineare Anordnung von Atomen gemeint (vgl. [4.5.2](#)). Dies ist nicht zu verwechseln mit einem Nanodraht, der eine Breite von mehr als einem Atom hat.

**RAS** „Reflec Anisotropy Spectroscopy“

**Reservoir** Das Reservoir beschreibt den Teil der Si(557)-Oberfläche, der für die Dotierung verantwortlich ist (vgl. [7.1](#))

## 1. Glossar

**SPA-LEED** „Spot Profile Analyses Low Energy Electron Diffraction“. Ein Methode um Oberflächenstrukturen zu untersuchen. Siehe auch [A.1.4](#)

**SPP** „Surface Plasmon Polariton“. Siehe auch [3.2.1](#).

**STM** „Scanning Tunneling Microscope“

**STS** „Scanning Tunneling Spectroscopy“

**TDS** „Thermal Desorption Spectroscopy“ Hierbei handelt es sich um eine Methode, um Adsorbate auf Oberflächen gezielt zu untersuchen. Dazu wird die zu untersuchende Probe vor ein Massenspektrometer gebracht und langsam erhitzt, um die Adsorbate selektiv von der Oberfläche zu desorbieren. Die Desorptionstemperatur kann dann dazu genutzt werden, die Bindungsenergie zur Oberfläche zu bestimmen.

**XPS** „X-ray Photoelectron Spectroscopy“

## 2. Einleitung

On mounting the grating on the table of a spectrometer I was astounded to find that under certain conditions the drop from maximum illumination to minimum, a drop certainly of from 10 to 1, occurred within a range of wave-lengths not greater than the distance between the sodium lines. *In other words, this grating at a certain angle of incidence will show one of the D lines, and not the other.*

---

R. Wood [126]

Auch wenn Wood der erste war, der innerhalb einer wissenschaftlichen Arbeit 1902 die Oberflächenplasmonen indirekt beobachten konnte, so wurden diese Resonanzen und ihre Effekte schon lange vorher benutzt. Das wohl prominenteste Beispiel hierfür ist der Lycurgus Kelch. Dieses um 400 n. Chr. im antiken Rom produzierte Gefäße hat die verblüffende Eigenschaft, dass es bei äußerer Beleuchtung grünlich mit innerer Beleuchtung jedoch rötlich erscheint. Es wurden auch Bruchstücke von Schalen mit ähnlichen Eigenschaften gefunden. Die Ursache dieser Effekte sind Nanopartikel aus einer Silber-Gold-Legierung [30], die in das Glas eingelassen wurden. Die Resonanzen der lokalisierten Oberflächenplasmonen dieser Partikel liegen gerade im sichtbaren Bereich, so dass ein eintreffendes Photon entweder reflektiert (Mie-Streuung [76]) oder adsorbiert [59, 81] wird. Die Erschaffung dieses Artefaktes ist wirklich erstaunlich bedenkt man, dass nicht nur die Wahl der Materialien (die Resonanzen von Gold bzw. Silber Nanopartikeln liegen gerade im sichtbaren Bereich) sondern auch die Größe und Form der Partikel einen maßgeblichen Einfluss auf die Resonanzfrequenz haben [52, 133]. Auch wenn die Handwerkskunst für diese Zeit als herausragend angesehen werden kann so ist doch von einem Zufallstreffer auszugehen, der in der Art nicht wiederholt werden konnte. Die Technologie für die gezielte Produktion von Gold oder Silber Nanopartikeln wurde erst sehr viel später im 19. Jahrhundert entwickelt (siehe auch [137] für einen Einblick in die Anwendungen und die Geschichte von Gold Nanopartikeln bzw. kolloidales Gold).

Auch wenn der Einfluss des Lycurgus Kelches bzw. dessen Technologie immer auf

## 2. Einleitung

die aktuelle Forschung immer noch erkennbar ist (siehe z.B. [32, 61], so müssen doch die Untersuchungen von Wood als der Beginn der Erforschung von Oberflächenplasmonen angesehen werden (siehe auch [152] für einen kurzen Abriss der Geschichte der Oberflächenplasmonen).

Er konnte bei der Untersuchung von Lichtbrechung an metallischen Gittern beobachten, dass abhängig von dem Einfallswinkel und der Polarisierung des Lichts, Minima und Maxima in den Spektren auftauchten [126]. Diese sogenannten Wood Anomalien haben ihren Ursprung in Oberflächenplasmon-Polaritonen (SPP) die entlang des Gitters angeregt werden was zur damaligen Zeit jedoch noch völlig unbekannt war. Die theoretische Untersuchung dieser Anomalie [28, 99, 100] bzw. von Oberflächenplasmonen [101, 112] und die Erforschung von Methoden zur reproduzierbaren Anregung von Oberflächenplasmonen (siehe z.B. [56, 93]) führte zu völlig neuen Anwendungen die bis dahin für physikalisch unmöglich gehalten wurden. Die bekannteste Anwendung liegt in dem Nachweis von kleinsten Konzentrationen von biologischen Molekülen z.B. bei DNA-Analysen in der Medizintechnik [3, 14]. Die kommerzielle Anwendung wurde durch die Integration dieser Methode in Chips [129] möglich (mit einer Strukturgröße von  $10^{-6}$  m bis  $10^{-3}$  m) und wird momentan z.B. von General Electrics vertrieben.

Die Entwicklung von plasmonischen Solarzellen [15] ist ein weiterer wichtiger Forschungsschwerpunkt der schon bald die Kosten von Dünnschichtsolarzellen senken und deren Effizienz erhöhen könnte. Die SPP Resonanz von Nanopartikeln oder -strukturen wird hierbei benutzt, um die Rückstreuung in einem möglichst großen Frequenzbereich zu unterdrücken [22, 47]. Die Arbeit von Bai et al. spricht sogar von einer möglichen Verdopplung der Effizienz durch Streuung an Oberflächenplasmonen bei organischen Solarzellen [5].

Abgesehen von den beschriebenen Anwendungen gibt es auch noch eine Reihe von Ansätzen, die sowohl für die Grundlagenforschung interessant sind als auch Möglichkeiten für neuartige Anwendungen eröffnen: Zu diesen gehören unter anderem die Oberflächenverstärkte Raman-Streuung (SERS) zur Untersuchung von einzelnen Molekülen [29, 89], SPASERs als hochintegrierte Quelle von kohärenten SPP [69, 114] (kurz gesagt handelt es sich hierbei um einen LASER der SPP anstatt Photonen emittiert) bzw. darauf basierende Laser [90, 94] und Superlinsen die für die Subwellenlängen Konzentration Oberflächenplasmonen benutzen [27, 110].

Der wohl bedeutendste Forschungszeitweig, der sich mit Oberflächenplasmonen beschäftigt, ist die Plasmonik. Diese befasst sich mit der Erforschung von Technologien, die optische Schaltkreise ermöglichen sollen [25, 26, 33, 55, 125]. Die Benutzung von SPPs könnte zu einer Verminderung der Verlustleistung von CPUs bei gleichzeitigem erhöhtem Informationsdurchsatz führen. Abgesehen von den nötigen plasmonischen Transistoren [153], dem PlasMOSTor [24], sind SPP Wellenleiter für einen komplett integrierten plas-

monischen Schaltkreis essentiell. Durch die Ausbreitungsgeschwindigkeit von SPPs im zweistelligen Prozentbereich der Lichtgeschwindigkeit [70] und der langen Lebensdauer bzw. der großen Distanz, die ein SSP zurücklegen kann (es sind einige  $\mu\text{m}$  möglich [13, 46]), können Wellenleiter alleine schon zu einer Steigerung der Rechenleistung von konventionellen elektronischen Chips führen, da die Latenzen der üblichen Kupferverbindungen an ihre Grenzen kommen. Die Dimensionen der Wellenleiter für SPPs befinden sich allerdings im Bereich von einigen 100 nm bis 1000 nm [13, 70, 71]. Bei einer üblichen Strukturbreite von ca. 28 nm von modernen CPU's sind diese für eine Integration in Chips nicht geeignet.

Eine Verkleinerung der Wellenleiter in diese Dimensionen hat jedoch einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Plasmonen selber. Durch das auftretende Quantenconfinement bilden sich völlig neuen Plasmonenarten aus. Diese werden im Allgemeinen 1D- (vgl. Abschnitt 3.2.3) bzw. Kantenplasmonen (vgl. Abschnitt 3.2.2) genannt. Eine klare Trennung dieser beiden Plasmonenarten ist nicht eindeutig möglich. Im Idealfall bieten sie ein sehr starkes Energieconfinement und eine flache, näherungsweise lineare Dispersion, die zu hohen Wellenlängen verschwindet. Es sind also Plasmonen mit sehr geringen Wellenlängen denkbar, die eine vernachlässigbare chromatische Aberration aufweisen. In Kombination sind das ideale Voraussetzungen für einen hoch integrierten plasmonischen Wellenleiter.

Als ein Beispiel für ein solches System können die Gold induzierten Quantendrähte auf Ge(001) angesehen werden, auf denen erst vor kurzem der Nachweis einer Luttinger Flüssigkeit geglückt ist [10, 11]. Dennoch kann hier kein Plasmon gemessen werden [147]. Leider sind erst sehr wenige Systeme bekannt, die ein 1D-Plasmon aufweisen. Beispiele für plasmonische 1D-Systeme sind Gold und Indium induzierte Quantendrähte auf Si(557) bzw. Si(111) [65, 84]. Problematisch ist besonders die elektronische Entkopplung der Systeme. Die Arbeit von Block et al. mit Blei Nanodrähten auf vicinalem Si(111) zeigt, dass bereits eine Menge von 0,01 ML ausreichen kann, um das 1D-Verhalten eines Systems zu stören und in ein anisotropes 2D-System zu überführen [9].

Den Übergang zwischen 1D- und 2D-Plasmonen bilden die Kantenplasmonen. Dieser Begriff wurde von Inaoka geprägt [49, 50, 51] geprägt und ist nicht unumstritten. Ähnlich wie die Oberflächenplasmonen, die als eine Art Zwischenstufe zwischen einem Volumenplasmon und einem 2D-Plasmon aufgefasst werden können, sind die Kantenplasmonen an Kanten eines 2D Elektronengases lokalisiert, haben jedoch eine endliche Ausbreitung in die Ebene. Durch die Lokalisierung an Kanten oder Domänengrenzen scheint es möglich durch einfaches lithographisches Strukturieren von Oberflächen hoch integrierte Schaltungen zu realisieren. Leider gibt es auch hier nur sehr wenige Beispiele von Systeme die das Studium dieser Anregungen ermöglichen. Eines der ersten Systeme, das ein klares Signal von Kantenplasmonen gezeigt hat, ist das der Dysprosiumsilicid

## 2. Einleitung

Nanodrähte auf vicinalen Si(111) [103].

Durch die geringe Anzahl an Systemen, die das Studium von 1D bzw. Kantenplasmonen ermöglichen, gibt es nur sehr wenige theoretische Studien die sich mit diesen Plasmonarten befassen. Besonders hervorzuheben sind hier die Arbeiten von Das Sarma et al. [19, 62, 63] und Inaoka [49, 50, 51] (vgl. Abschnitt 3.2.2 und 3.2.3).

In dieser Arbeit soll ein weiteres System vorgestellt und untersucht werden, welches ein Signal von Kanten- bzw. 1D-Plasmonen aufweist [57]. Hierbei handelt es sich um Ag- $\sqrt{3}$ -Nanodrähte, gewachsen auf Si(557). Das Besondere an diesem System ist, dass es nicht nur Signale von Kantenplasmonen von bisher unbekannter Klarheit zeigt, sondern dass es durch Dotierexperimente möglich ist, die Dispersionsrelation direkt zu manipulieren [146, 58]. Hierdurch entsteht die einzigartige Möglichkeit, den Einfluss der Elektronendichte auf die Dispersion direkt zu messen, was bisher nicht möglich war.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt strukturiert. Zunächst werden Kapitel 3 einige theoretische Grundlagen besprochen. Es werden die elastische und die inelastische Elektronenstreuung sowie die Schichtdickenbestimmung mittels eines Schwingquarzes diskutiert. Dieser Teil wird in den Dotierexperimente wichtig um eine vernünftige Fehlerabschätzung zu gewährleisten. Der Fokus des Theoriekapitels liegt jedoch auf den verschiedenen Plasmonarten. Es wird verdeutlicht, dass das Jellium-Modell von herausragender Bedeutung ist. Die im Rahmen dieses Modells berechnete Plasmaresonanz wird in jeder weiterführenden Theorie für Plasmonen in niedrigen Dimensionen verwendet.

Die experimentellen Vorarbeiten werden dann in Kapitel 4 besprochen. Der besondere Fokus liegt hier auf der Ag- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Rekonstruktion von Silber auf Si(111) wie der entsprechenden Bandstruktur. Es wird gezeigt, dass die Ag- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Rekonstruktion einen intrinsisch halbmetallischen Charakter hat. Diese Eigenschaft wird in Kapitel 6 und 7 ausgenutzt um die Oberfläche gezielt zu dotieren.

Nach dem die ersten beiden Kapitel für das Verständnis der Arbeit wichtiges Wissen zusammenfassen, liegt bei Kapitel 3.2.3 der Fokus auf der eigenen experimentellen Arbeit. Es werden die nötigen Schritte zur Präparation von Ag- $\sqrt{3}$ -Nanodrähten gezeigt und EELS-Messungen an diesem System diskutiert. Die gemessene Dispersionsrelation wird dann mit der von Rugeramigabo et al. gemessenen verglichen.

In dem folgenden Kapitel 6 werden die Effekte einer Dotierung der Ag- $\sqrt{3}$ -Nanodrähte durch aufbringen einer zusätzlichen Silbermenge im Bereich von  $10^{-3}$  ML untersucht. Für eine gezielte Untersuchung der Dotierungseffekte ist es allerdings nötig für eine nicht metallische Oberfläche zu sorgen. Hierzu werden verschiedene thermische Desorptionsschritte und deren Einfluss auf die Stabilität der Drähte diskutiert. Bei dieser Untersuchung konnte eine erhöhte Reaktivität der halbmetallischen Oberfläche festgestellt werden. Dies führt zu einem Dotierungseffekte durch Adsorption von Restgasatomen. Die Quelle dieses Effektes ist leider noch nicht abschließend geklärt.

Um die Verbindung zwischen der Dispersionsrelation und der Elektronendichte bzw. der Form des Potentialkastens genauer studieren zu können ist es von besonderer Wichtigkeit den Prozess der Dotierung mittels Silber Atomen genauer zu verstehen. Dieser Prozess wird in Kapitel 6 erläutert. Zur Behandlung dieser Fragestellung wurde der Dotierungsprozess optimiert, um einen Einfluss von Restgasadsorption effektiv ausschließen zu können. Es wurden weiter Messungen parallel und senkrecht zu den Nanodrähten durchgeführt, um den Einfluss des einschließenden Potentials zu untersuchen. Es wird weiter ein theoretisches Modell vorgestellt, welches die Adsorption von Silberatomen auf einer inhomogenen Oberfläche beschreibt. Mit Hilfe diese Modells und verschiedener anderer Hinweise wird argumentiert werden, dass die Dotierung durch Silberatome, im Gegensatz zu der auf einer  $\text{Ag-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$  rekonstruierten Si(111) Oberfläche, mittels einer Chemisorption an den Stufenkanten geschieht



# 3. Theorie

## 3.1. Die Plasmaresonanz

Betrachtet man das Leitungsband eines Metalls, so erkennt man, dass die Elektronen delokalisiert und über den ganzen Festkörper verteilt sind. Vernachlässigt man die Korrelation zwischen den Elektronen und die Austauschwechselwirkung und nähert man die Wechselwirkung der Elektronen mit dem Ionenhintergrund durch eine effektive Masse, so erhält man ein freies Elektronengas bzw. ein Jellium-Modell, wenn die Periodizität des Kristallgitters mit einbezogen wird. Ein solches System aus freien Elektronen und festen Ionen kann als Plasma angesehen werden, dessen Resonanz erstmals von Langmuir und Tonks bestimmt worden ist [120]. Hier soll das Argument wiederholt werden, da die sogenannte Plasmaresonanzfrequenz bei der theoretischen Beschreibung aller bekannten Plasmonenarten eine wichtige Rolle spielt. Pines und Bohm konnten 1953 zeigen, dass im Rahmen der RPA die Dispersion eines Volumenplasmons für  $k = 0$  in die Plasmafrequenz übergeht [12]. Ritchie wiederum wies nach, dass die Frequenz eines ungedämpften Oberflächenplasmons gerade in  $\frac{\omega_p}{\sqrt{2}}$  übergeht [101]. An einer späteren Stelle in dieser Arbeit wird gezeigt werden, dass diese sogar für 1D-Plasmonen wichtig ist (vgl. auch Abschnitte 3.2.2 und 3.2.3).

Zur Bestimmung der Plasmaresonanz wird zunächst der positive Hintergrund der Ionenrümpfe durch eine effektive Masse genähert (Born-Oppenheimer Näherung). Weiter wird die Wechselwirkung der Elektronen untereinander im Rahmen einer Mean-Field Näherung behandelt, so dass nur ein einzelnes Elektron betrachtet werden muss. Ist die Ableitung der Verschiebung  $\xi$  der Elektronen nach dem Ort  $x$  nahe 1, so kann die Veränderung der Elektronendichte geschrieben werden als:

$$\frac{dn}{dx} = n \frac{d\xi}{dx}. \quad (3.1)$$

Durch die Verschiebung der Elektronendichte ist der Ionenhintergrund nicht mehr komplett abgeschirmt und es bildet sich ein elektrisches Feld aus:

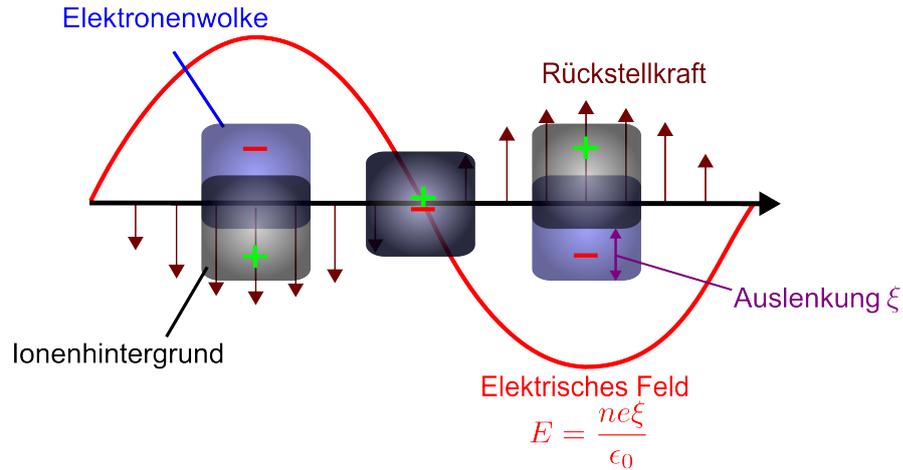


Abbildung 3.1.: Schema einer Plasmaoszillation. Entnommen aus [149]

$$\frac{dE}{dx} = \frac{e}{\epsilon_0} \frac{dn}{dx} \quad (3.2)$$

$$= \frac{ne}{\epsilon_0} \frac{d\xi}{dx} \quad (3.3)$$

$$\Rightarrow E = \frac{ne\xi}{\epsilon_0} \quad (3.4)$$

Die Bewegungsgleichung hat also folgende Form:

$$-m^* \frac{d^2}{dt^2} \xi(t) = eE(t) \quad (3.5)$$

$$\rightarrow -m^* \frac{d^2}{dt^2} \xi(t) = \frac{ne^2 \xi}{\epsilon_0} \quad (3.6)$$

Hier ist  $m^*$  die effektive Masse der Elektronen aufgrund des Ionen-Hintergrundes,  $x$  die Auslenkung des betrachteten Elektrons,  $E(t)$  das E-Feld des im Rahmen der Mean-Field Näherung beschriebenen Elektronengases und  $e$  die Elementarladung, die dem betrachteten Elektron zugeordnet wird.

Unter dem kanonischen Ansatz einer harmonischen Schwingung ergibt sich die Plasmaresonanz zu:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m^*}} \quad (3.7)$$

$$E_p = \hbar\omega_p. \quad (3.8)$$

Wie bereits in der Einleitung zu diesem Abschnitt beschrieben spielt die Plasmaresonanz eine entscheidende Rolle bei der Beschreibung der Plasmonen in Festkörpern. Was für ein unendlich ausgedehntes Metall, das durch ein Jellium-Modell beschrieben werden kann (z.B. Natrium; hohe effektive Masse, geringe Wechselwirkung mit dem Kern und geringe Elektronendichte. Daraus folgt eine langreichweitige Coulomb Wechselwirkung), noch sinnvoll erscheint, wird mit abnehmender Dimensionalität immer verwunderlicher. Spätestens bei 1D-Systemen verändert sich die Wechselwirkung der Elektronen untereinander dramatisch. Dies führt z.B. zum Peierls Übergang bzw. zur Tomonaga Luttinger Flüssigkeit. Eine einschneidende Veränderung der Dispersion von Plasmonen in solchen Systemen scheint also unvermeidlich. Dennoch unterscheidet sich die Dispersion qualitativ nicht von der eines 2D-Plasmons. Die Arbeiten von Inaoka zeigen, dass sogar quantitativ nur ein sehr geringer Unterschied zu erwarten ist (vgl. Abschnitt 3.2.2). Am erstaunlichsten ist jedoch, dass die Plasmaresonanz immer noch in den Formeln auftaucht und für  $k \rightarrow 0$  die Dispersion dominiert. Es scheint also angebracht, die theoretischen Modelle mit Vorsicht zu betrachten. Dennoch wird im Laufe der Arbeit gezeigt werden, dass zumindest die Form (vgl. Kapitel 5) und die funktionale Abhängigkeit der Dispersion von der Elektronendichte (vgl. Kapitel 6) mit den Modellen kompatibel ist.

## 3.2. Plasmonen

Unter einem Plasmon versteht man eine Ladungsdichtewelle, die sich in einem Elektronengas, das üblicherweise durch ein Jellium-Modell beschrieben wird, ausbreitet. Ein solches Modell ist nichts anderes als ein freies Elektronengas in Kombination mit einem periodischen Potential, das dem Gitter des zugrundeliegenden Kristalls entspricht. Dieses Potential fließt zum einen über die effektive Elektronenmasse und zum anderen über die reziproken Gittervektoren ein. Das bedeutet, dass in einem Jellium-Modell Umklapp-Prozesse möglich sind. Das freie Elektronengas bietet diese Möglichkeiten nicht, da hier die notwendige Periodizität fehlt. Dennoch erbt das Jellium-Modell viele der Beschränkungen des freien Elektronengases. Eine Elektron-Elektron-Wechselwirkung fließt nur über eine veränderte effektive Masse ein. Dies bedeute aber auch, dass die Elektronen nicht separat sondern das Elektronengas als ganzes einfließt. Mit anderen Worten, die Antwort eines Jellium-Modells auf eine äußere Störung wird durch die Reaktion eines einzelnen Elektrons stellvertretend für das gesamte System beschrieben.

Ein solcher Ansatz ist bereits in Abschnitt 3.1 gemacht worden. Auch hier wurde nur ein einzelnes Elektron betrachtet und dann auf das gesamte System extrapoliert. Dies ist für den Fall einer kollektiven Anregung kein Problem, jedoch wird auch hier die Korrelation der Elektronen untereinander sehr stark vereinfacht. Dieses Problem wird bei niedrig dimensionalen Systemen immer deutlicher, da die Bewegungsmöglichkeiten der Elektronen stark eingeschränkt sind. Aus rein physikalischen Überlegungen heraus ist schon ersichtlich, dass die Wechselwirkung der Elektronen untereinander in solchen Systemen stark ansteigen sollte. Besonders deutlich wird dies im Falle eines wirklichen 1D-Systems. Hier können die Elektronen nicht mehr ausweichen, was schlussendlich dazu führt, dass das Jellium-Modell versagt und ein neues Modell entwickelt werden muss. Hierbei handelt es sich um die Tomonaga-Luttinger-Flüssigkeit. Die Existenz dieses System konnte vor kurzem bei Messungen auf dem System von goldinduzierten Quantendrähten auf Germanium(001) gemessen werden [10, 11]. Leider gibt es in der Literatur keine Arbeiten, die einen qualitativen Unterschied zwischen der Dispersion eines 2D-Plasmons im Rahmen eines Jellium-Modells und der eines 1D-Plasmons im Sinne des Tomonaga-Luttinger-Modells beschreiben. Dies würde einen experimentellen Nachweis stark vereinfachen. Im Rahmen dieses Modells werden im wesentlichen Holonen betrachtet. Die Wechselwirkung der Teilchen untereinander wird dabei nur durch die Pauli-Abstoßung vermittelt. Eine Coulomb-Wechselwirkung, wie sie für Plasmonen nötig ist, wird nicht beschrieben. Dennoch gibt es einen klaren Zusammenhang zwischen der Dispersion eines Holons in der Luttinger Flüssigkeit und der eines Plasmons. Eine Äquivalenz konnte jedoch noch nicht festgestellt werden [44]. Aus diesen Gründen wird diese Modell hier nicht weiter behandelt sondern auf die Literatur verwiesen (z.B. [35]).

Das Modell von Inaoka (vgl. Abschnitt 3.2.2) zeigt einen Ausweg aus der genannten Problematik auf. Es beschreibt ein in einen Quantentopf eingebettetes 2D-Jellium-Modell. In zwei Dimensionen führt dieser Ansatz zu dem Modell von Stern [113] und konnte bei Messungen an verschiedenen Systemen bereits bestätigt werden [2, 60, 83].

Die von Inaoka eingeführte Beschränkung des System hat mehrere Auswirkungen: Zum einen bilden sich innerhalb der Quantentopfes Subbänder aus. Zum anderen benötigt das Modell keine strenge Beschränkung auf eine Dimension, was das oben genannte Problem entkräftet. Man kann durchaus argumentieren, dass das Modell von Inaoka nur aus Sicht eines Plasmons ein 1D-System ist. Aus Sicht eines einzelnen Elektrons allerdings an anisotropes 2D-System.

Die übliche Methode zur Berechnung der Dispersion eines Plasmons besteht darin, die Antwortfunktion des elektronischen Systems, also die dielektrische Funktion, zu bestimmen. Die Nullpunkte dieser Funktion beschreiben dabei longitudinale Wellen. Wird nun eine solche Funktion für ein Jellium-Modell aufgestellt, so wird durch die dielektrische Funktion nur eine Reaktion der Elektronen in einem Festkörper beschrieben. Da nur kollektive Anregungen beschrieben werden, muss es sich bei der longitudinalen Schwingung im Jellium-Modell um eine Elektronendichtewelle, also ein Plasmon handeln. Dieser Ansatz wird sowohl bei Oberflächen- und 2D- als auch 1D- bzw. Kantenplasmonen benutzt. Der bei der Beschreibung der genannten Systeme betriebene Aufwand steckt daher vor allem in dem Finden der dielektrischen Funktion.

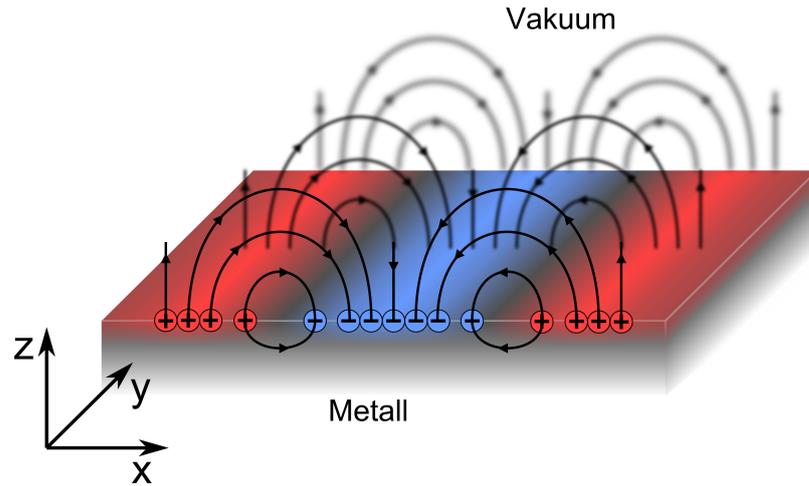
In den folgenden Kapiteln werden die verschiedenen Plasmonenarten beschrieben die sich durch sukzessives Verringern der Dimensionen ergeben.

Einen Überblick über die verschiedenen Plasmonarten gibt die Arbeiten von March et al. [72] und Pitarke et al. [97]. Die Geschichte der Oberflächenplasmonen wird in der Arbeit von Maystre [152] beschrieben.

### 3.2.1. Oberflächenplasmonen

Die Effekte der Oberfläche auf die Plasmaschwingungen sind im Rahmen einer klassischen Betrachtung mit Hilfe der Maxwell-Gleichungen beschreibbar. Hier wird der in [97] gezeichnete Weg dargestellt. Das hierzu nötige Modell wird in Abbildung 3.2 gezeigt. Das Bild zeigt die E-Felder, die durch eine an der Oberfläche lokalisierte ebene Elektronendichtewelle entstehen.

Unter dieser Annahme ist klar, dass es nur E-Feld-Komponenten senkrecht zur Oberfläche (z-Achse) oder in Ausbreitungsrichtung (x-Achse) geben kann, da ein Feld in y-Richtung zu einer Ladungsverschiebung in dieser Richtung führen würde. Dies hätte eine weitere ebene Welle, zur Folge. Die Überlagerung von zwei ebenen Wellen gleicher Frequenz ist jedoch wieder eine ebene Welle, die sich lediglich mit einem anderen



**Abbildung 3.2.:** Schematische Darstellung einer Elektronendichtewelle, die an der Oberfläche lokalisiert ist. Hier wird ein Vakuum-Metall Übergang dargestellt. Qualitativ ist das Bild jedoch auf einen beliebigen Übergang zwischen 2 Dielektrika übertragbar.

Winkel zur x-Achse ausbreiten würde. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit kann also angenommen werden, dass die y-Komponente des E-Feldes verschwindet:

$$\vec{E}_m = \begin{pmatrix} E_{m,x} \\ 0 \\ E_{m,z} \end{pmatrix} e^{\kappa_m |z|} e^{i(q_m x - \omega t)} \quad ; \quad \vec{H}_m = \begin{pmatrix} 0 \\ H_{m,y} \\ 0 \end{pmatrix} e^{\kappa_m |z|} e^{i(q_m x - \omega t)} . \quad (3.9)$$

Hierbei zählt der Index  $m$  die Dielektrika durch. Die Art der Dielektrika selber ist nicht weiter wichtig. Die Exponentialfunktionen beschreiben das Verhalten der ebenen Welle, deren Intensität exponentiell mit dem Abstand zur Oberfläche abnimmt. Das Verschwinden der x- und z-Komponenten des H-Feldes ergibt sich sofort aus den Maxwellgleichungen unter der Annahme des Verschwindens der y-Komponente des E-Feldes.

Einsetzen von Gleichung (3.9) in die Maxwellgleichungen bringt

$$\begin{pmatrix} -\text{sign}(z) \kappa_m H_{m,y} \\ 0 \\ iq_m H_{m,y} \end{pmatrix} = -i\omega\epsilon_m \frac{1}{c} \begin{pmatrix} E_{m,x} \\ 0 \\ E_{m,z} \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

$$-\kappa_m \text{sign}(z) E_{m,x} - iq_m E_{m,z} = \frac{i}{c} \omega H_{m,y} \quad (3.11)$$

$$iH_{m,y} = \text{sign}(z) \omega \frac{\epsilon_m}{c} E_{m,x} \quad (3.12)$$

$$E_{m,z} = \text{sign}(z) \frac{iq_m}{\kappa_m} E_{m,x}. \quad (3.13)$$

Setzt man die obigen Gleichungen ineinander ein, so ergeben sich zwei nicht triviale Lösungen:

$$\kappa_m^2 = q_m^2 - \epsilon_m \frac{\omega^2}{c^2} \quad (3.14)$$

$$i\kappa_m H_{m,y} = \text{sign}(z) \frac{\omega}{c} \epsilon_m E_{m,x}. \quad (3.15)$$

Ziel ist es nun, eine Dispersionsrelation in Abhängigkeit der Dielektrizitätsfunktion zu bestimmen. Hierzu werden geeignete Randbedingungen formuliert:

1. Die elektrischen und magnetischen Felder parallel zur Oberfläche müssen kontinuierlich in einander übergehen:

$$\begin{pmatrix} E_{1,x} \\ 0 \\ E_{1,z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_{2,x} \\ 0 \\ E_{2,z} \end{pmatrix} ; \quad \begin{pmatrix} 0 \\ H_{1,y} \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ H_{2,y} \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (3.16)$$

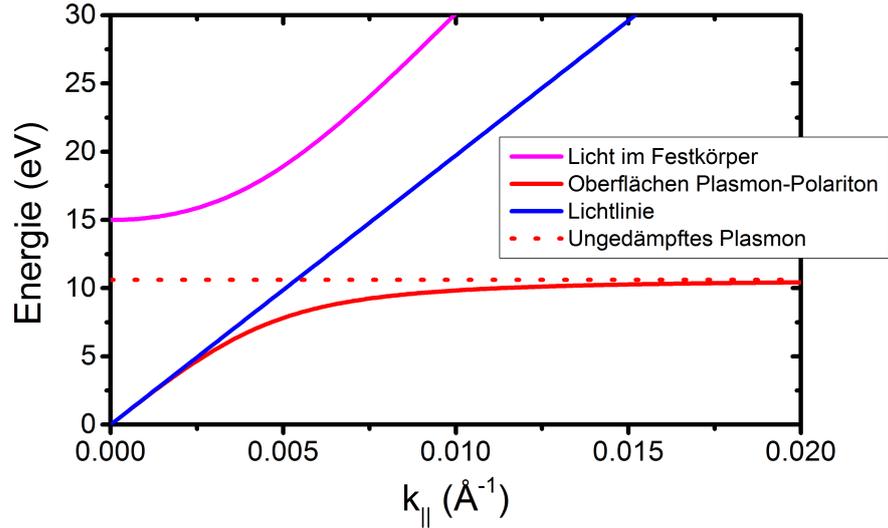
2. Die Wellenvektoren an der Oberfläche müssen gleich sein:

$$\vec{q}_1 = \vec{q}_2 = \vec{q}(\omega). \quad (3.17)$$

Gleichung (3.15) ergibt zusammen mit der ersten Randbedingung das folgende Gleichungssystem:

$$\frac{\kappa_1}{\epsilon_1} H_{1,y} + \frac{\kappa_2}{\epsilon_2} H_{2,y} = 0 \quad (3.18)$$

$$H_{1,y} + H_{2,y} = 0. \quad (3.19)$$



**Abbildung 3.3.:** Die Dispersion des Oberflächen Plasmon-Polariton für ein Grenzfläche zwischen Vakuum und Drude-Metall mit einer Plasmafrequenz von  $\omega_p = 15 \text{ eV}$ . Die rote und magenta Kurve sind die beiden Moden aus Gleichung (3.23). In blau ist die Lichtlinie eingezeichnet während die gestrichelte rote Linie das ungedämpften Plasmon darstellt.

Hierbei handelt es sich um ein lineares Gleichungssystem, dessen Lösbarkeit durch folgende Gleichung bestimmt wird (Determinante = 0):

$$\frac{\kappa_1}{\epsilon_1} + \frac{\kappa_2}{\epsilon_2} = 0. \quad (3.20)$$

Setzt man nun Gleichung (3.14) in Gleichung (3.20) ein, so erhält man mit der zweiten Randbedingung:

$$|\vec{q}|(\omega) = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}}. \quad (3.21)$$

Für einen Übergang von Vakuum und einem Drude-Metall kann die Dispersionsrelation genauer berechnet werden, da für ein Drude-Metall gilt:

$$\epsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\eta)}. \quad (3.22)$$

Damit ergibt sich die Dispersionsrelation zu

$$\omega(q) = \sqrt{\frac{\omega_p^2}{2} + c^2 q^2 \pm \sqrt{\frac{\omega_p^4}{4} + c^4 q^4}}. \quad (3.23)$$

Die Ergebnisse dieser Formel sind in Abbildung 3.3 dargestellt. Die beiden Zweige der Dispersion (magenta und rote Kurve) sind durch das verschiedene Vorzeichen in (3.23) begründet. Für den Fall eines positiven Vorzeichens ergibt sich die Dispersion von Licht in einem dielektrischen Medium und für den Fall eines negativen Vorzeichens die Dispersion eines Oberflächenplasmons [97].

Für verschwindende Impulse geht die Dispersion des Oberflächenplasmons in die der Lichtlinie über:

$$\lim_{q \rightarrow 0} \omega(q) = \lim_{q \rightarrow 0} \sqrt{\frac{\omega_p^2}{2} + c^2 q^2 - \sqrt{\frac{\omega_p^4}{4} + c^4 q^4}} \quad (3.24)$$

$$= \lim_{q \rightarrow 0} c q \cdot \sqrt{1 - \frac{c^2 q^2}{\omega_p^2}}. \quad (3.25)$$

Divergiert der Impuls jedoch, so konvergiert die Dispersion zu dem Wert eines ungedämpften Oberflächenplasmons:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} \omega(q) = \lim_{q \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{\omega_p^2}{2} + c^2 q^2 - c^2 q^2 \sqrt{1 + \frac{\omega_p^4}{4c^4 q^4}}} \quad (3.26)$$

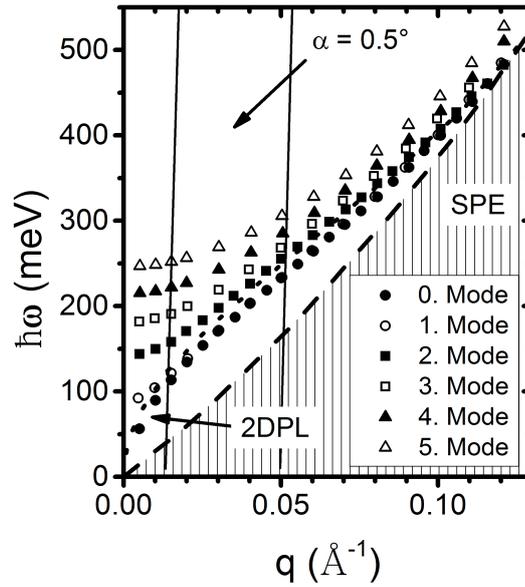
$$= \lim_{q \rightarrow \infty} \frac{\omega_p}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{1 - \frac{\omega_p^2}{16c^2 q^2}}. \quad (3.27)$$

Hierbei entspricht der Faktor  $\frac{\omega_p}{\sqrt{2}}$  dem von Ritchie vorhergesagten Energieverlust bei der Durchstrahlung von dünnen Metallfilmen mit schnellen Elektronen [101]. Der Begriff des Oberflächenplasmons tauchte allerdings erst bei Stern und Ferrell auf [112].

### 3.2.2. Kantenplasmonen: Modell nach Inaoka

Durch den starken Fokus dieser Arbeit auf Nanodrähte mit nicht verschwindender Breite ist es nötig, ein Modell zu betrachten, das der Breite des Drahtes Rechnung trägt. Inaoka hat hierzu ein Modell aufgestellt, das auf einem 2D-Jellium-Modell basiert, welches in einen Quantentopf eingebettet ist [49, 50, 51]. Die beschränkte Breite des Drahtes führt zu einer Aufspaltung der Bänder und ermöglicht Intersubbandanregungen. Der Grundzustand des Systems wird im Rahmen einer LDA berechnet. Mit Hilfe der Energien der Subbänder kann dann die Dispersion der Plasmonen bestimmt werden. Die Form des Quantentopfs geht dabei nur über die Energien der Subbänder ein. Der Quantentopf in der Arbeit von Inaoka [50] weist parabolische Ränder auf.

Wie sich herausstellt, gibt es mehrere Zweige in der Plasmonendispersion (vgl. Abb.



**Abbildung 3.4.:** 1D-Plasmon Dispersion nach dem Modell von Inaoka entnommen aus [51]. Die Grafik wurde digitalisiert und leicht verändert, um die Datenpunkte deutlicher zu machen. In der Grafik wird die Dispersion der verschiedenen Intrasubbandanregungen dargestellt. Zusätzlich sind die Dispersion des 2D-Plasmons (gestrichelte Linie) und der Bereich der Einteilchenanregungen (SPE, schraffierter Bereich) eingezeichnet. Die Grafik wurde unter der Annahme eines  $300 \text{ \AA}$  breiten Streifens, einer Elektronendichte von  $3,8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  und einer effektiven Elektronenmasse von  $0,41 m_e$  berechnet.

3.4), die anhand der Anzahl der Knotenpunkte der oszillierenden Elektronendichte identifiziert werden können. In den Arbeiten von Inaoka [49, 50] wird darauf hingewiesen, dass die Anzahl der Knotenpunkte einer Mode eine Aussage über ihre Symmetrie bezüglich der Mitte des Quantentopfes zulässt. Hierbei gilt, dass eine gerade Anzahl einer symmetrischen und eine ungerade Anzahl einer antisymmetrischen Schwingung entspricht.

Bei der Grundmode und der 1. Mode handelt es sich um Kantenplasmonen im eigentlichen Sinne, deren Oszillation am Rand des Potentialtopfs lokalisiert ist. Höhere Moden formen stehende Wellen im Potentialkasten und sind somit von der Breite des Quantentopfes abhängig. Explizit sagt Inaoka, dass sich bei einer sich verringernden Breite des Potentialkastens der Abstand aller Moden mit  $n \geq 1$  vergrößert [51]. Betrachtet man die Elektronendichte der einzelnen Moden für verschiedene Impulsbereiche [49, 50], so wird klar, dass sich mit steigendem Impuls die Bereiche gleichen Vorzeichens verbinden und verschmieren, bis die Elektronendichteverteilung nicht mehr von der Grundmode unterscheidbar ist. Damit konvergieren alle höheren Zweige zu der Grundmode. Die Geschwindigkeit dieses Prozesses nimmt mit steigender Zahl der Knoten der Zweige ab.

Es ist besonders hervorzuheben, dass es sich bei den Plasmonen nach dem Modell von Inaoka strenggenommen nicht um 1D-Plasmonen handelt, sondern um Plasmonen, die an den Kanten eines 2D-Systems existieren. Dies ist somit ein Zwischenschritt zwischen einem 2D-System und einem 1D-System.

Durch die verschwindende Dicke bzw. nicht verschwindende Breite des Modells passt dieses sehr viel besser zu den präparierten Drähten (vgl. Abschnitt 4.5.4) als z.B. das Modell nach Das Sarma et al. (vgl. Abschnitt 3.2.3). Auch werden in dem Modell von Inaoka verschiedene Zweige der Plasmondispersion vorhergesagt. Bei den Arbeiten von Das Sarma wird zwar auch die Möglichkeit von weiteren Zweigen besprochen, jedoch liegt der Fokus dieser Arbeit auf der Bestimmung der Grundmode. Zusammen führt dies dazu, dass das Modell von Inaoka den hier betrachteten Fall von  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähten deutlich besser beschreibt.

Es ist wichtig darauf hinzuweisen, dass in die Rechnungen von Inaoka eine Breite von 30 nm eingeht, was ungefähr eine Größenordnung größer ist als die Breite der Nanodrähte von 3,6 nm, die in dieser Arbeit betrachtet werden. Aufgrund der zu erwartenden Fermiwellenlänge eines solchen Systems von ca. 2,4 nm (vgl. Kapitel 5) ist eine Lokalisierung an den Kanten eher nicht zu erwarten und das System kann als komplett eindimensional betrachtet werden. Berechnungen für das System der  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähte und die Abhängigkeit der Anregungen von einer Silberdotierung werden zum Zeitpunkt dieser Arbeit gerade von Inaoka durchgeführt.

### 3.2.3. 1D-Plasmonen

Von den vorgestellten Arten von Plasmonen ist für diese Arbeit der Fall der 1D-Plasmonen besonders wichtig. Hier sollen die Arbeiten von Das Sarma [18, 20, 62, 63] und Wang et al. [124] kurz beschrieben werden.

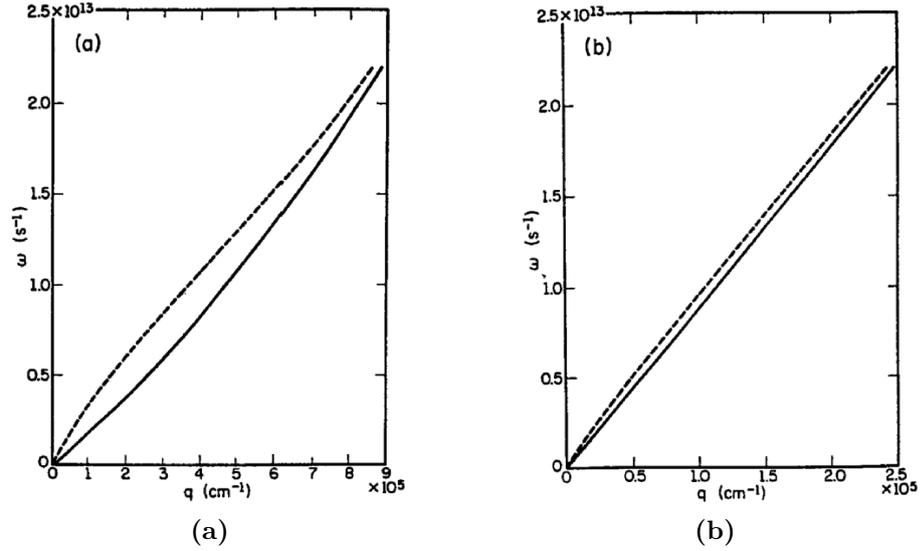
Beide Ansätze beschreiben ein 1D-System, unterscheiden sich jedoch grundlegend. Das Modell nach Das Sarma macht einen RPA-Ansatz und berechnet die dielektrische Funktion mittels einer Hartree-Fock Näherung. Die Dispersion der Plasmonen wird dann kanonisch über die dielektrische Funktion bzw. deren Nullstellen berechnet. Das betrachtete System ist hierbei kastenförmig in dem Sinne, dass es eine Länge, eine Breite und eine Höhe hat.

Der Ansatz von Das Sarma et al. liefert auch einen analytischen Ausdruck für die Dispersion eines 1D-Plasmons:

$$\omega(k) = \omega_0 k a \sqrt{|\ln(ka)|} + \mathcal{O}(k^2), \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{2n_w e^2}{\kappa m^* a^2}} = \frac{\sqrt{2}}{a} \omega_p. \quad (3.28)$$

Hierbei steht  $a$  für die Breite des Drahtes,  $n$  für die Elektronendichte,  $m^*$  für die

### 3. Theorie



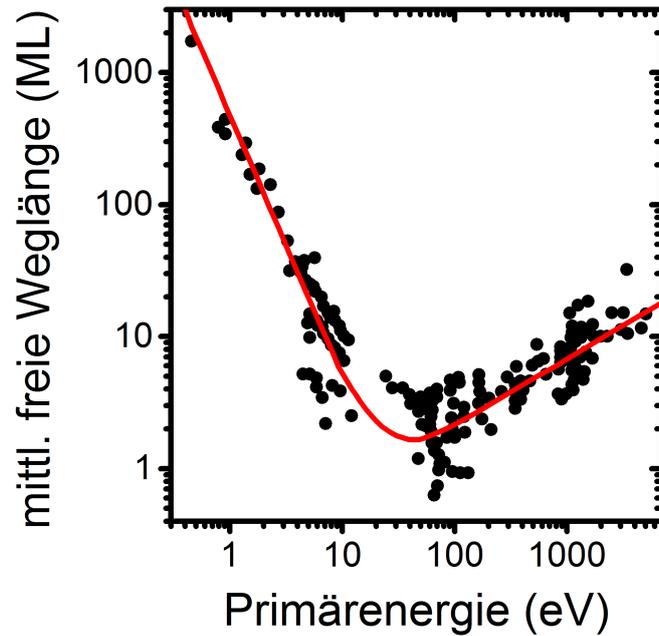
**Abbildung 3.5.:** 1D-Plasmon Dispersion nach Wang et al. und Das Sarma et al. entnommen aus [124]. Die gestrichelte Linie entspricht dem Modell nach Das Sarma et al. und die durchgezogene Linie der nach Wang et al.. Für die Rechnung in Bild (a) wurde eine Breite von  $70,7 \text{ \AA}$  und eine Fermiwellenvektor von  $10^6 \text{ cm}^{-1}$  und für die in Bild (b) eine Breite von  $353 \text{ \AA}$  und eine Fermiwellenvektor von  $5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$  angenommen.

effektive Masse,  $\kappa$  für den gemittelten dielektrischen Hintergrund.

Die Formel zeigt, dass das Verhalten bei niedrigen Impulsen durch die Plasmaresonanz (vgl. Gleichung (3.7)) dominiert wird. Das heißt, dass auch im Fall eines 1D-Plasmons die Dispersion von der Quadratwurzel der Elektronendichte abhängt. Diese Abhängigkeit wird später in dieser Arbeit durch gezielte Dotierexperimente bestätigt werden.

Entgegen dem Modell nach Das Sarma et al. betrachtet der Ansatz von Wang et al. ein rotationssymmetrisches System, welches in ein Dielektrikum eingebettet ist. Die Dispersionsrelation wird hierbei über die Lösung der Maxwellgleichungen mit entsprechenden Randbedingungen direkt gewonnen. Dennoch liegt auch dem Modell nach Wang et al. die dielektrische Funktion von Das Sarma et al. zugrunde [72, 124].

Beide Modelle unterscheiden sich für große  $\vec{k}_{\parallel}$  nicht voneinander und konvergieren für große Breiten (vgl. Abb. 3.5). Keines der beiden Modelle zeigt einen Einfluss der Breite der Drähte in Form von stehenden Wellen (vgl. [49, 50]), wie sie experimentell in verschiedenen Systemen nachgewiesen wurden [57, 103], obwohl anhand der verwendeten Breiten des Systems (mehrere  $100 \text{ \AA}$ ) nicht von einem streng eindimensionalen System ausgegangen werden kann. Dennoch weist die Dispersion, wie sie in Abbildung 3.5 gezeigt wird, eine starke Ähnlichkeit mit der Grundmode im Modell von Inaoka (vgl. Abb. 3.4) auf.



**Abbildung 3.6.:** Die Abbildung ist entnommen aus [109] und zeigt die mittlere freie Weglänge von Elektronen in Abhängigkeit von der kinetischen Energie. Die Messpunkte sind für verschiedene Materialien aufgenommen und empirisch interpoliert worden. Die Beschriftungen wurden übersetzt und der Kontrast verbessert.

### 3.3. Elektronenstreuung

Neben verschiedenen anderen Methoden zu Oberflächenanalyse (z.B. STM) ist die Untersuchung mittels Streuung von langsamen Elektronen (10 eV bis 500 eV) als nicht lokale Methode von herausragender Bedeutung (vgl. SPA-LEED A.1.4 bzw. ELS-LEED A.1.5). Der Hauptteil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der elastischen bzw. inelastischen Streuung von Elektronen an nanostrukturierten Siliziumoberflächen. Daher sollen hier die physikalischen Prozesse hinter diesen Experimenten erläutert werden.

Wichtige Arbeiten sind unter anderem die von Horn von Hoegen [45], das Buch von van Hove [139] und das Buch von Ibach und Mills [140]. Einen Überblick über beide Methoden gibt des weiteren das Buch von Lüth [143].

Zur Untersuchung von Kristallstrukturen hat sich die Beugung von niederenergetischen Elektronen als besonders effektiv erwiesen. Diese Arbeit befasst sich vor allen mit der elastischen (SPA-LEED) beziehungsweise inelastischen (ELS-LEED) Streuung von

### 3. Theorie

niederenergetischen Elektronen. Die Wellenlänge der Elektronen kann anhand folgender Faustformel sehr einfach berechnet werden:

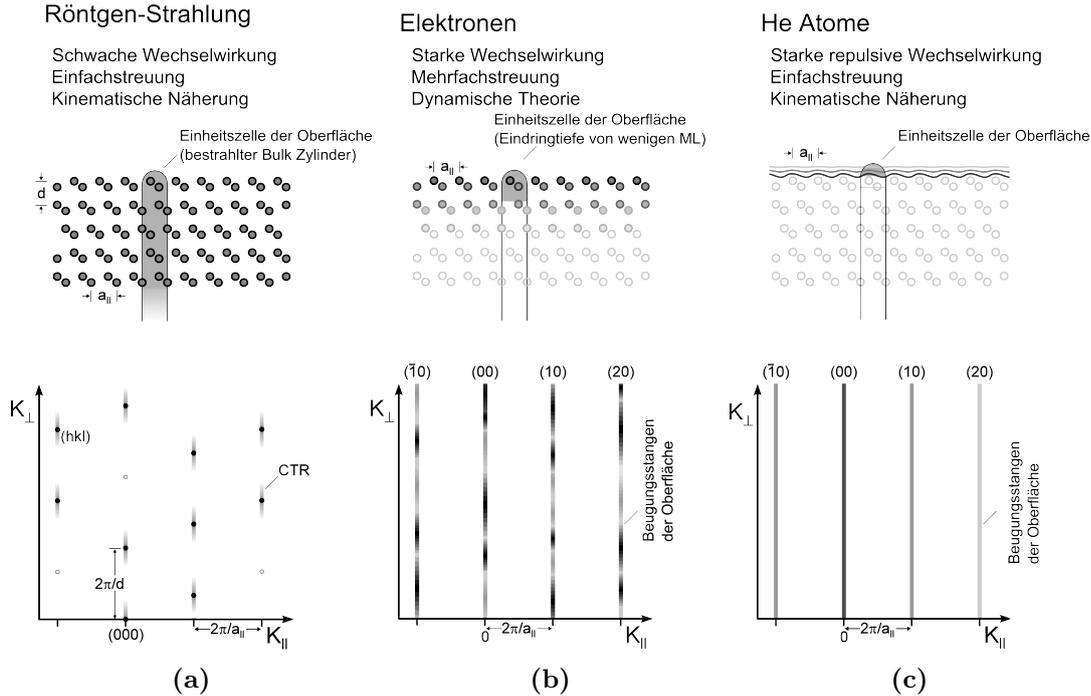
$$\lambda[\text{\AA}] = \sqrt{\frac{150.4}{E[\text{eV}]}}. \quad (3.29)$$

Durch die Beschränkung auf Energien von ca. 10 eV bis 500 eV kann zweierlei erreicht werden. Zum einen bewegt sich die Wellenlänge der Elektronen im Bereich des Abstandes von Atomen in einem Festkörper und erlaubt somit die Gitterstruktur von Oberflächen zu untersuchen. Zum anderen beschränkt sich die Eindringtiefe der Elektronen auf die obersten Monolagen (vgl. Abb. 3.6). Dies wird dadurch verursacht, dass bei diesen Energien die inelastische Streuung an Leitungselektronen (z.B. Volumen- und Oberflächenplasmonen) einen sehr großen Wirkungsquerschnitt hat (z.B.[138]). Durch eine Beschränkung auf elastisch gestreute Elektronen kann eine Oberflächensensibilität von ca. 10 Å erreicht werden.

Zur Behandlung von elastisch einfach gestreuten Elektronen an Oberflächen wird die sogenannte kinematische Näherung benutzt. Diese sagt aus, dass zwischen ein- und ausfallendem Elektronenstrahl nur ein einzelnes Streueignis stattfindet. Diese Theorie gibt eine sehr einfache Möglichkeit, die Positionen der beobachteten Reflexe im Impulsraum mit einer atomaren Struktur der Oberfläche in Verbindung zu bringen. Dem gegenüber steht die dynamische Streutheorie, welche Mehrfachstreuprozesse beschreibt. Diese Theorie beschreibt den Zusammenhang des diffusen Untergrundes von Beugungsbildern und Defekten z.B. einzelner Atome oder Stufen der Oberfläche [95, 102]. Allerdings wird eine genaue Kenntnis dieses Zusammenhanges für diese Arbeit nicht benötigt, weswegen auf eine Diskussion dieser Theorie verzichtet wird. Jedoch ist wichtig sich klar zumachen, dass die durch die dynamische Streutheorie abgedeckten Effekte eine starke Winkel- und Energieabhängigkeit aufweisen. Da sich diese Effekte jedoch im wesentlichen in dem diffusen Untergrund zwischen den Bragg-Reflexen bemerkbar machen, haben sie im wesentlichen eine Auswirkung auf die EEL-Spektren. Hier bestimmen sie die Intensität des elastischen Verlustes. Weiter ist eine Abhängigkeit der gemessenen Energieverluste von der Primärenergie der einfallenden Elektronen denkbar [148]. Eine Theorie hierfür hängt jedoch von der Art der gemessenen Verluste ab und ist für den für diese Arbeit besonders interessanten Fall von Intersubbandübergänge noch nicht abschließend geklärt.

#### 3.3.1. Elastische Elektronenstreuung: LEED

Um die Streuung und die entstehenden Interferenzmuster korrekt zu beschreiben, kann folgender Ansatz gemacht werden. Betrachtet man zunächst die Streuung an einem einzelnen Zentrum in genügend weiter Entfernung, so können die eingehenden und re-



**Abbildung 3.7.:** Überblick über verschiedene Beugungsexperimente, die zum Bestimmen von Kristallstrukturen benutzt werden. Unter der jeweiligen Methode ist exemplarisch ein Ausschnitt aus dem zugehörigen reziproken Raum aufgetragen, dem eine Si(111)-Oberfläche zugrunde gelegt wurde. Die Beugung von Röntgen-Strahlen (3.7a) hat die höchste Eindringtiefe. Damit handelt es sich nicht mehr um eine oberflächensensitive Methode. Volumeneffekte sind hier deutlich zu erkennen wie z.B. verbotene Reflexe aufgrund des Strukturfaktors. Dennoch kann man wegen der geringen Wechselwirkungswahrscheinlichkeit von einzelnen Streuereignissen sprechen. Die Streuung von Helium-Atomen hat die geringste Eindringtiefe. Einen mittleren Platz nimmt die Streuung von Elektronen ein. Sie besitzen eine geringe Eindringtiefe und müssen daher strenggenommen nach einer dynamischen Theorie behandelt werden. Bilder entnommen aus [45] und übersetzt.

flektierten Elektronenstrahlen als ebene Wellen beschrieben werden. Die elastische Reflexion der Elektronenwelle an dem Streuzentrum führt zu einem Impulsübertrag von  $\vec{K} = \vec{k}_i - \vec{k}_s$ . Die Wellenvektoren  $\vec{k}_i$  und  $\vec{k}_s$  stehen für die einfallende und die gestreute Elektronenwelle. Dieser Übertrag muss an das Streuzentrum weitergegeben werden. Entscheidend für das Beugungsbild ist dann die Frage, ob dieser Übertrag erlaubt ist oder nicht. Die Wellenfunktion, die das Beugungsbild beschreibt, lautet somit:

$$|n, \vec{k}_i, \vec{k}_s\rangle = \exp(i \underbrace{(\vec{k}_i - \vec{k}_s)}_{\vec{K}} \vec{r}_n). \quad (3.30)$$

### 3. Theorie

Der Index  $n$  bezeichnet das Streuzentrum und der Vektor  $\vec{r}_n$  dessen Position. Für ein einzelnes Streuzentrum sollte es keine Abhängigkeit vom Ein- und Ausfallswinkel geben, da der Impuls direkt aus einem Übertrag an das Streuzentrum realisiert werden kann. Bildet man das Skalarprodukt der obigen Formel mit seinem komplex Konjugierten, um an die Intensität zu gelangen, so erkennt man sofort, dass diese Abhängigkeit herausfällt. Bei einem Kristall allerdings muss diese Relation von jedem einzelnen Streuzentrum gewährleistet werden mit der Nebenbedingung, dass die Kristallstruktur erhalten werden muss. Weiter muss davon ausgegangen werden, dass die Streuzentren nicht alle gleich sind. Beispiele hierfür wären z.B. NaCl als Volumenmaterial sowie viele Oberflächenrekonstruktionen. Um die unterschiedlichen Atomsorten abzubilden, muss die Wellenfunktion mit dem atomaren Strukturfaktor ( $f_n(\vec{k}_i, \vec{k}_r)$ ) gewichtet werden:

$$|\vec{k}_i, \vec{K}\rangle = \sum_n f_n(\vec{k}_i, \vec{K}) \exp(i\vec{K}\vec{r}_n) . \quad (3.31)$$

Die gemessene Intensitätsverteilung ergibt sich somit zu:

$$I(\vec{k}_i, \vec{K}) = \langle \vec{k}_i, \vec{K} | \vec{k}_i, \vec{K} \rangle = \sum_{n,m} f_n(\vec{k}_i, \vec{K}) f_m^*(\vec{k}_i, \vec{K}) \exp(i\vec{K}(\vec{r}_n - \vec{r}_m)) . \quad (3.32)$$

Diese Form kann in die Lauebedingung überführt werden, wenn man den atomaren Strukturfaktor gleich 1 setzt und nur 2 Atome betrachtet:

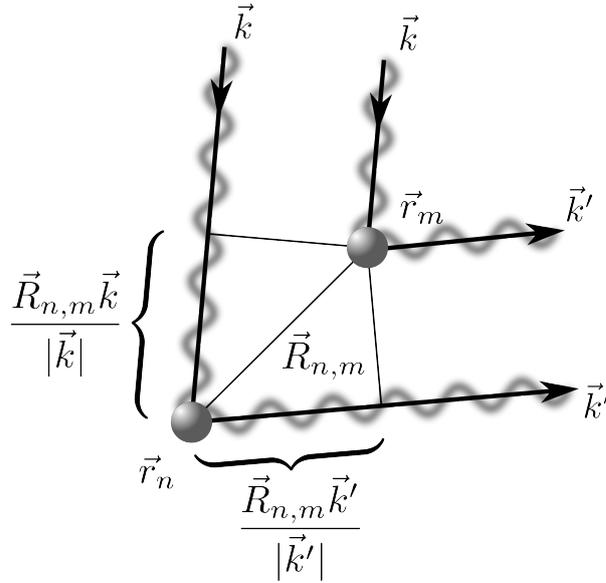
$$I(\vec{K}) = \exp(i\vec{K}(\vec{r}_n - \vec{r}_m)) . \quad (3.33)$$

Diese Formel ist allgemein gültig. Zur Betrachtung von Effekten an der Oberfläche von Materialien ist eine andere Form jedoch zielführender. Hierzu wird ein entsprechendes Koordinatensystem gewählt:

$$\vec{r}_{\vec{n}} = \vec{e}_x n_x + \vec{e}_y n_y + \vec{e}_z h(\vec{n}) .$$

Um die Formel anschaulich zu halten, wurde der Index  $n$  durch einen 2D Index ersetzt. Dieser indiziert die Einheitszellen der Oberfläche. Die Vektoren  $\vec{e}_x, \vec{e}_y$  sind die Basisvektoren der Flächeneinheitszelle. Der Vektor  $\vec{e}_z$  steht orthogonal auf der Oberfläche und gibt zusammen mit der Funktion  $h(\vec{n})$  die Höhe der jeweiligen Einheitszelle wieder. Bei dieser Art der Notation wird das Volumen nicht mehr separat betrachtet. Das heißt, dass die Informationen aus tiefer liegenden Schichten in dem atomaren Strukturfaktor zusammengefasst werden. Dieses Vorgehen begründet sich aus der Notwendigkeit eines Oberflächen sensitiven Formalismus.

Diese Formel kann etwas kompakter geschrieben werden, wenn man die Einheitsvek-



**Abbildung 3.8.:** Schematische Darstellung der Laue-Bedingung. Der Vektor  $\vec{R}$  gibt hierbei die Differenz der beiden Ortsvektoren  $r_n$ ,  $r_m$  an.

toren, die in der Oberfläche liegen, in eine Matrix  $\mathcal{O}$  zusammenfasst:

$$\vec{r}_{\vec{n}} = \mathcal{O} \cdot \vec{n} + \vec{e}_z h(\vec{n}).$$

Zusammen ergibt sich dann:

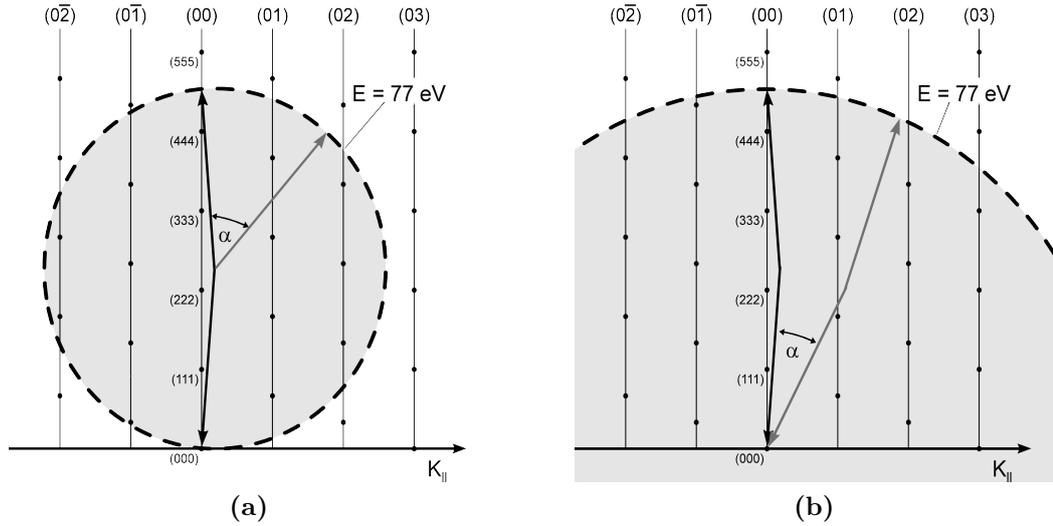
$$I(\vec{k}_i, \vec{K}) = \sum_{\vec{n}, \vec{m}} f_{\vec{n}}(\vec{k}_i, \vec{K}) f_{\vec{m}}^*(\vec{k}_i, \vec{K}) \exp \left[ i \vec{K} \cdot (\mathcal{O} \cdot \vec{n} + \vec{e}_z h(\vec{n}) - \mathcal{O} \cdot \vec{m} + \vec{e}_z h(\vec{m})) \right].$$

Der Vektor  $\vec{K}$  kann nun in Teile parallel und senkrecht zur Oberfläche aufgespalten werden:

$$I(\vec{k}_i, \vec{K}) = \sum_{\vec{n}, \vec{m}} f_{\vec{n}}(\vec{k}_i, \vec{K}) f_{\vec{m}}^*(\vec{k}_i, \vec{K}) \exp \left[ i \vec{K}_{\parallel} \cdot (\vec{n} - \vec{m}) \right] \exp \left[ i K_{\perp} (h(\vec{n}) - h(\vec{m})) \right].$$

In dieser Form kann man sehr gut erkennen, dass für eine perfekte Oberfläche ( $h(\vec{n}) - h(\vec{m}) = 0$ ) und eine vernachlässigbare Eindringtiefe ( $f_{\vec{n}}(\vec{k}_i, \vec{K}) \rightarrow f_{\vec{n}}(\vec{k}_{i,\parallel}, \vec{K}_{\parallel})$ ) die Intensität nur noch von dem Impulsübertrag parallel zur Oberfläche abhängt. Das bedeu-

### 3. Theorie



**Abbildung 3.9.:** Schematische Darstellung der Ewald-Konstruktion (angelehnt an [45]). Hier wurde eine Si(111)-Oberfläche zugrunde gelegt. Links wurde die Konstruktion für ein optisches LEED dargestellt und rechts für ein SPA-LEED. Durch den festen Winkel zwischen ein- und ausfallendem Elektronenstrahl ist der Radius der Ewaldkugel bei einem SPA-LEED etwa doppelt so groß wie bei einem optischen LEED, da hier, bedingt durch den sphärischen Fluoreszenzschirm, nur der ausfallende Strahl variiert wird. (vgl. Kapitel A.1.4)

tet, dass die Punkte im reziproken Raum in Stangen übergehen, die senkrecht auf der Oberfläche stehen bzw. parallel zu  $\vec{K}_{\perp}$  sind. Allerdings führt eine nicht verschwindende Eindringtiefe, wie sie im Falle einer Elektronenstreuung vorliegt, zu einer Modulation der Intensität der Beugungsstangen (vgl. Abb. 3.7):

$$I(\vec{k}_i, \vec{K}) = \sum_{\vec{n}, \vec{m}} f_{\vec{n}}(\vec{k}_{i,\parallel}, \vec{K}_{\parallel}) f_{\vec{m}}^*(\vec{k}_{i,\parallel}, \vec{K}_{\parallel}) \exp [i\vec{K}_{\parallel} \mathcal{O} \cdot (\vec{n} - \vec{m})] . \quad (3.34)$$

Die Formel (3.34) beschreibt die Bedingung für konstruktive Interferenz an der Oberfläche. Offensichtlich ist der Punkt maximaler Intensität immer dann erreicht, wenn der Impulsübertrag parallel zur Oberfläche gleich einem Vielfachen eines Gittervektors der Oberfläche ist (multipliziert mit einem Faktor  $2\pi$ ). Mit Hilfe dieser Bedingung kann man das reziproke Gitter der Oberfläche konstruieren. Ein Beispiel wird in Kapitel 4.2 gerechnet.

Anschaulich wird die Beugungsbedingung in der Ewaldkugel dargestellt. In Abbildung 3.9 wird diese Konstruktion für ein optisches LEED und ein SPA-LEED (vgl. Anhang A.1.4) gezeichnet. Erkennbar ist, dass die Konstruktion stark von dem verwendeten Beugungsexperiment abhängt. Während bei einem optischen LEED nur der ausfallende

Elektronenstrahl veränderlich ist (durch den sphärischen Fluoreszenzschirm), ist bei einem SPA-LEED der Winkel zwischen beiden Strahlen konstant. Hier werden beide durch eine elektrostatische Ablenkeinheit variiert, was zu einer Verdopplung des Durchmessers der Ewaldkugel führt. Bei gleichem gemessenen Winkelbereich ist somit der abgetastete Bereich des reziproken Raumes bei einem SPA-LEED nahezu doppelt so groß. In der Realität sind die Winkelbereiche bei einem optischen LEED allerdings sehr viel größer, was diesen Effekt überkompensiert (vgl. Kap. A.1.4).

### 3.3.2. Inelastische Elektronenstreuung

Bei der Betrachtung der inelastischen Elektronenstreuung gilt es grundsätzlich zwei getrennte Bereiche zu unterscheiden. Zunächst gibt es die Wechselwirkung im Fernfeld über Dipolmomente (Dipolstreuung). Sie erlaubt nur lichtartige Übergänge mit einem verschwindenden Impulsanteil. Zu unterscheiden ist die Dipolstreuung von der Streuung an kurzreichweitigen Potentialen des Kristallgitters (Stoßstreuung). Durch die thermische Bewegung der Atome kann ein zusätzlicher Impulsanteil zur Verfügung gestellt werden.

Für einen tieferen Einblick können die beiden Bücher von Ibach [140, 141] bzw. die Arbeiten von Millis [78] und Fritzsche et al. [31] empfohlen werden. Einen Überblick über die Geschichte der Elektronenenergieverlustspektroskopie gibt die Arbeit von Ibach [48]. Einen kurzen Überblick gibt [135].

Das Messprinzip der Spektroskopie mittels inelastisch gestreuter Elektronen basiert auf den elementaren Prinzipien der Impuls- und Energieerhaltung:

$$\hbar\omega = E - E' \quad (3.35)$$

$$\vec{q}_{\parallel} = \vec{k}_{\parallel} - \vec{k}'_{\parallel} + G_{\parallel}. \quad (3.36)$$

Dies bedeutet, dass die Energie und der Impuls einer Anregung ( $\hbar\omega$ ;  $\vec{q}_{\parallel}$ ) direkt aus der Energie und dem Impuls der primär ( $E$ ;  $\vec{k}_{\parallel}$ ) und reflektierten ( $E'$ ;  $\vec{k}'_{\parallel}$ ) Elektronen in Kombination mit der Gittersymmetrie der Oberfläche ( $G_{\parallel}$ ) bestimmt werden können.

Um einen groben Überblick über den inelastischen Streuprozess zu gewinnen, reicht eine sehr einfache störungstheoretische Rechnung (vgl. [140]). Durch die elektrostatische Wechselwirkung des eintreffenden Elektrons (statisch im Vergleich zu der Geschwindigkeit des Austauschteilchens) kann das effektive Feld des Festkörpers in erster Näherung durch Dipolmomente bestimmt werden. Im einfachsten Fall kann man sich vorstellen, dass diese durch Moleküle ausgelöst werden.

### 3. Theorie

Sei nun  $\vec{r}_n$  ein solches Molekül, dann reagiert das Elektron auf eine Superposition der Potentiale von solchen Molekülen, wenn es in die Nähe der Oberfläche des Festkörpers gelangt:

$$V(\vec{x}) = \sum_n V_n(\vec{x} - \vec{r}_n). \quad (3.37)$$

Betrachtet man nun dieses Potential als eine kleine Störung, so kann in erster Näherung die Streuwahrscheinlichkeit berechnet werden zu (Fermi's goldene Regel):

$$P(\vec{x}) \propto \langle \psi_i | V(\vec{x}) | \psi_a \rangle \quad (3.38)$$

$$= \frac{1}{V} \int_V d^3x \exp(i\vec{K}\vec{x}) V(\vec{x}). \quad (3.39)$$

Hierbei steht  $\psi = \exp(i\vec{k}\vec{x})$  für die Wellenfunktionen des ungestörten Systems, was einem freien Elektron entspricht. Der Vektor  $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}'$  steht hierbei für die Impulsdifferenz zwischen einfallendem ( $\vec{k}$ ) und gestreutem ( $\vec{k}'$ ) Elektron. Da die Gleichung (3.39) bereits die Form einer Fouriertransformation hat, kann diese benutzt werden, um (3.39) auf die Form

$$P(\vec{K}) \propto \sum_n V_n(\vec{K}) \exp(i\vec{K}\vec{r}_n) \quad (3.40)$$

zu bringen. Wird nun der Ortsvektor  $\vec{r}_n$  durch seine Ruhelage  $\vec{r}_n^0$  und eine Verschiebung  $\vec{u}_n$  beschrieben, so kann die e-Funktion entwickelt werden. Damit ergibt sich für den Fall einer kleinen Verschiebung folgende Formel:

$$P(\vec{K}) \propto i \sum_n V_n(\vec{K}) \exp(i\vec{K}\vec{r}_n^0) \vec{K} \vec{u}_n. \quad (3.41)$$

Werden nun sehr kleine Streuwinkel betrachtet, so gilt  $|\vec{K}|d_0 \ll 1$ , wobei  $d_0$  für die Größe des Moleküls steht. In diesem Fall besteht das Molekül aus einem Ion und den dazugehörigen Elektronen. Damit gilt für diese Abschätzung:  $\vec{Q} \ll \vec{G}$  wobei  $\vec{G}$  ein reziproker Gittervektor ist. Durch diese Abschätzung kann der Faktor  $\exp i\vec{K}\vec{r}_n^0 = 1$  gesetzt werden. Mit der effektiven Ladung  $Z_n$  des Moleküls an Position  $n$  folgt

$$\lim_{|\vec{K}| \rightarrow 0} V_n(\vec{K}) \propto \frac{1}{\epsilon_0} \frac{eZ_n}{|\vec{K}|^2} \quad (3.42)$$

$$\Rightarrow \lim_{|\vec{K}| \rightarrow 0} P(\vec{K}) \propto \frac{ie}{\epsilon_0} \frac{\vec{K}}{|\vec{K}|^2} \underbrace{\sum_n Z_n \vec{u}_n}_{=\vec{p}} \quad (3.43)$$

$$= \frac{ie}{\epsilon_0} \frac{\vec{K}}{|\vec{K}|^2} \vec{p}. \quad (3.44)$$

Durch (3.44) ist klar, dass für Impulsüberträge, die klein sind gegenüber dem reziproken Gittervektor, der Streuprozess durch Dipolmomente ( $\vec{p}$ ) in der Oberfläche bzw. dem Festkörper dominiert. Der Einfluss der genauen Position der Moleküle bzw. Atome ist hier unterdrückt. Für größere Impulsüberträge kann die atomare Struktur des Streuers jedoch nicht mehr vernachlässigt werden und es dominiert die „Stoßstreuung“.

## Dipolstreuung

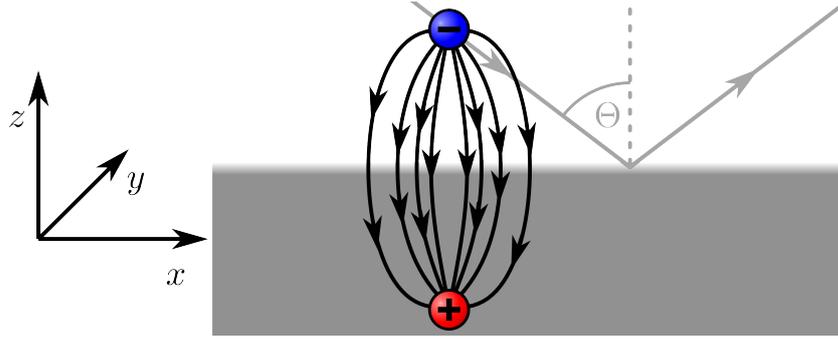
Im Buch von Lüth [143] wird ein sehr einfacher klassischer Ansatz dargestellt, um den Energieverlust von Elektronen durch Dipolwechselwirkung zu beschreiben. Um diesen verständlich zu machen, soll zunächst der Verlust durch Volumen Anregungen beschrieben werden.

In diesem Fall wird das Medium auf die Anwesenheit eines sich bewegenden Elektrons durch eine Abschirmung des E-Feldes reagieren. Dieser Prozess führt zu einer zeitabhängigen Ladungsverschiebung und somit zu Energieverlusten. Diese können einfach durch das E-Feld des Elektrons und die dielektrische Verschiebung innerhalb des Mediums beschrieben werden

$$\dot{W} = \Re \left[ \int_V \vec{\mathcal{E}} \dot{\vec{D}} \right]. \quad (3.45)$$

Hierbei beschreibt  $W$  die Arbeit, die durch den Elektronenstrahl am System geleistet wird,  $\vec{\mathcal{E}}$  das durch die bewegte Ladung erzeugte elektrische Feld und  $\vec{D}$  die dielektrische Antwort des Mediums.

Da ein einzelnes Elektron betrachtet wird und dieses als punktförmige Ladung verstanden werden kann, kann immer eine Oberfläche gefunden werden, so dass aus dem Integral



**Abbildung 3.10.:** Schema des inelastischen Streuprozesses durch das Bilden einer Spiegelladung innerhalb der Oberfläche.

$$\oint_A \vec{D} = e \quad (3.46)$$

$$\Rightarrow \operatorname{div} \vec{D} = e \delta(\vec{r} - t\vec{v}) \quad (3.47)$$

folgt. Hier steht  $e$  für die Elementarladung,  $\vec{r}$  für den Ort,  $t$  für die Zeit und  $\vec{v}$  für die Richtung und die Geschwindigkeit des eingestrahnten Elektrons.

Der zeitliche Energieverlust lässt sich nun über einfache Umformungen berechnen. Für eine genaue Beschreibung wird auf das Buch von Lüth verwiesen [143].

Die für diese Arbeit interessante inelastische Streuung von Oberflächen kann mit dem gleichen Ansatz beschrieben werden. Wird von niederenergetischen Elektronen (ca. 10 eV bis 100 eV) ausgegangen, so ist die Eindringtiefe der Elektronen in die Oberfläche und damit die Zeit für eine Wechselwirkung begrenzt. Zur Bestimmung der Verlustenergie kann also einfach das zeitliche Integral über die Gleichung (3.45) bestimmt werden:

$$W = \Re \left[ \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_V \vec{\mathcal{E}} \dot{\vec{D}} \right]. \quad (3.48)$$

Der Energieverlust passiert hier durch die Abschirmung des elektrischen Feldes des einfallenden Elektrons durch die Ladungen im Festkörper. Durch die geringe Eindringtiefe und die sehr kurze Wechselwirkungszeit kann davon ausgegangen werden, dass der Energieverlust im Fernfeld geschieht. Daher ist es ausreichend, die Spiegelladung zu betrachten (vgl. Abb. 3.10). Zu beachten ist hier, dass diese Argumentationskette nur gültig ist, wenn eine metallische Oberfläche betrachtet wird. Dadurch kann das elektrische Feld innerhalb des Festkörpers  $\vec{\mathcal{E}}_i$  beschrieben werden als

$$\vec{\mathcal{E}}_i(\vec{q}, \omega) = \frac{2}{\epsilon(\omega) + 1} \vec{\mathcal{E}}(\vec{q}, \omega) = \frac{\vec{D}_i(\vec{q}, \omega)}{\epsilon_0 \epsilon(\omega)}. \quad (3.49)$$

Weiter wird angenommen, dass der Energieverlust und damit die Änderung des Einfallswinkels klein ist. Die Verlustmaxima befinden sich somit in der Nähe des  $\Gamma$ -Punktes und die spekulare Geometrie der Elektronentrajektorie wird nicht verändert:

$$\vec{s}(t) = \vec{v}t = \vec{v}_{\parallel}t + v_{\perp}t\vec{e}_z$$

mit

$$\hbar\omega \ll E \Rightarrow v_{\perp}(t < 0) = |v_{\perp}| \approx -v_{\perp}(t > 0).$$

Durch den Symmetriebruch an der Oberfläche ist eine komplette Fouriertransformation der Felder nicht möglich und es ist nötig, sich auf die Komponenten parallel zur Oberfläche zu beschränken. Durch elementare Umformungen kann der Energieverlust berechnet werden (vgl. [143])

$$W = \frac{8\pi e^2}{(2\pi)^4 \epsilon_0 \hbar} \int d(\hbar\omega) d\vec{q}_{\parallel} \hbar\omega \frac{q_{\parallel} v_{\perp}^2}{[(q_{\parallel} v_{\perp})^2 + (\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{v}_{\parallel} - \omega)^2]^2} \Im \left[ \frac{-1}{\epsilon(\omega) + 1} \right] \quad (3.50)$$

$$= \int d(\hbar\omega) d\vec{q}_{\parallel} \hbar\omega P(\hbar\omega, \vec{p}_{\parallel}). \quad (3.51)$$

Damit ergibt sich die Streuwahrscheinlichkeit  $P(\hbar\omega, \vec{p}_{\parallel})$  zu

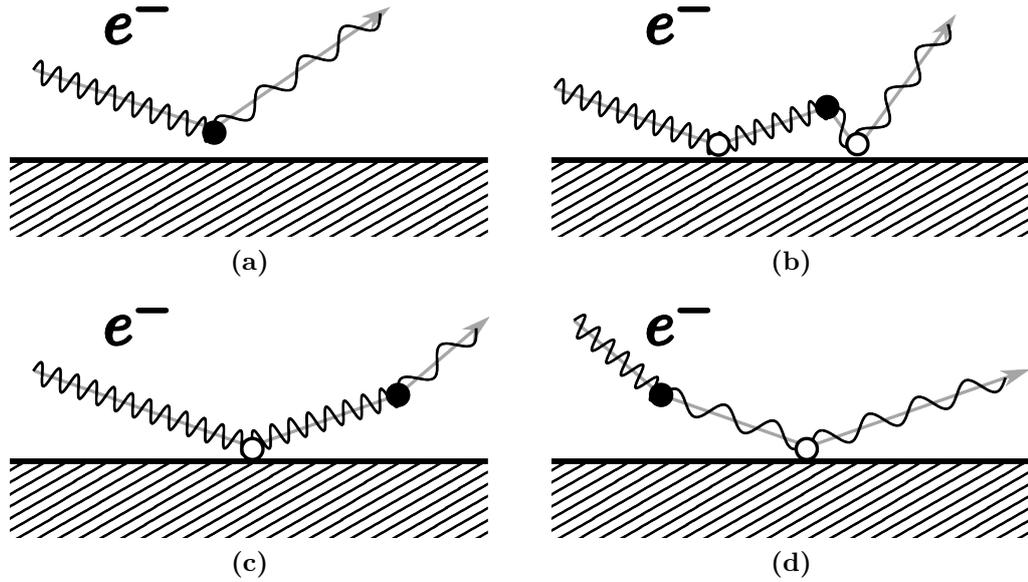
$$P(\hbar\omega, \vec{p}_{\parallel}) = \frac{e^2}{2\pi^3 \epsilon_0 \hbar} \frac{q_{\parallel} v_{\perp}^2}{[(q_{\parallel} v_{\perp})^2 + (\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{v}_{\parallel} - \omega)^2]^2} \Im \left[ \frac{-1}{\epsilon(\omega) + 1} \right]. \quad (3.52)$$

In der Literatur ist häufig eine Darstellung als differentieller Wirkungsquerschnitt in Abhängigkeit von dem Raumwinkel  $\Omega$  zu lesen. Um mit dieser konsistent zu sein, soll hier ebenfalls dieser Schritt vollzogen werden. Hierzu muss lediglich der Impuls durch den Einfallswinkel  $\Theta$  ausgedrückt werden. Dies ist für den Fall kleiner Verlustenergien möglich, da der dadurch erzeugte Impulsübertrag so gering ist, dass eine Abweichung vom spekularen Einfall vernachlässigt werden kann. Somit ergibt sich der differenzielle Wirkungsquerschnitt zu:

$$\frac{d^2 S}{d(\hbar\omega) d\Omega} = \frac{m^2 e^2 |R|^2}{2\pi^3 \epsilon_0 \hbar^4 \cos(\Theta)} \frac{q_{\parallel} v_{\perp}^4}{[(q_{\parallel} v_{\perp})^2 + (\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{v}_{\parallel} - \omega)^2]^2} \Im \left[ \frac{-1}{\epsilon(\omega) + 1} \right]. \quad (3.53)$$

Hierbei steht der Faktor  $R$  für die Reflektivität der Oberfläche, da nicht alle Elektronen, die auf die Oberfläche treffen, auch von dieser reflektiert werden. Ein nicht verschwindender Anteil wird gefangen und muss durch geeignete technische Maßnahmen (z.B. Erdung der Probe) abgeleitet werden.

Von besonderem Interesse ist der letzte Faktor:



**Abbildung 3.11.:** Der bei einem EELS-Experiment gemessene inelastische Streuprozess kann verschiedene Abläufe haben. Hier werden die niedrigsten Ordnungen gezeigt. Prinzipiell gilt der gezeigte Ablauf sowohl für eine Dipolstreuung als auch für Stoßstreuung. Dabei steht ein gefüllter Kreis für einen inelastischen und ein offener für einen elastischen Prozess. Die gezeigte Wellenlänge gibt schematisch die Energie des freien Elektrons an. Abbildungen (c) bzw. (d) zeigen eine zweistufige Streuung, zusammengesetzt aus einem elastischen und einem inelastischen Prozess bzw. dem gespiegelten Prozess. In diesen Fällen ist nur ein geringer Impulsübertrag im inelastischen Prozess nötig, um in eine spekulare Geometrie zu gelangen. Die anderen Streuprozesse sind sehr viel unwahrscheinlicher, da hierzu ein großer Impulsübertrag bei der inelastischen Streuung (a) (b) bzw. zwei elastische Streuprozesse nötig sind.

$$\Im \left[ \frac{-1}{\epsilon(\omega) + 1} \right] = \frac{\epsilon_2(\omega)}{(\epsilon_1(\omega) + 1)^2 + \epsilon_2^2(\omega)}. \quad (3.54)$$

Dieser bestimmt die dielektrischen Eigenschaften des Systems durch die dielektrische Funktion  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$  und wird üblicherweise als Oberflächenverlustfunktion bezeichnet.

Da der Imaginärteil der dielektrischen Konstante optische Verluste in Materialien beschreibt, kann man für  $\Im[\dots] = \epsilon_2$  z.B. Interband-Anregungen, optische Phononen oder Exitonen beobachten.

Der Fall  $\epsilon_1 = -1$  beschreibt den Übergang von einem Dielektrikum ins Vakuum. In diesem Fall kann ein Verlust durch z.B. Oberflächenplasmonen beschrieben werden (vgl. Abschnitt 3.2).



**Abbildung 3.12.:** Durch die Erzeugung von Spiegelladungen gelten für oberflächennahe Dipolmomente spezielle Auswahlregeln. Parallel orientierte Momente (a) bilden mit den Spiegelladungen Quadrupolmomente, die im Fernfeld unterdrückt sind, während sich senkrecht zur Oberfläche orientierte Momente im Fernfeld verstärken (b). Die hier gezeigten Regeln gelten nur, wenn die gezeigten Moleküle auf einer metallischen Oberfläche adsorbiert werden.

Interessant ist, dass dieses Ergebnis durch einen quantenmechanischen Ansatz reproduziert werden kann. Es taucht lediglich ein Faktor  $n(\hbar\omega) + 1$  zusätzlich auf, der die Besetzung von Zuständen durch Bosonen beschreibt (vgl. [78] und [140]). Hier wird ein Hamiltonoperator benutzt, der durch seine besondere Form gestattet, sowohl Teilchen außerhalb als auch innerhalb des Einflussbereichs der Oberfläche zu betrachten:

$$H = \frac{p^2}{2m} + V_0(\vec{x}) - e\phi(\vec{x}t). \quad (3.55)$$

Hierbei steht  $V_0$  für das Potential des Kristallgitters und  $\phi(\vec{x}t)$  für die Antwort des Materials auf die Anwesenheit einer elektrischen Störung:

$$\phi(\vec{x}t) = \int_V \frac{d^3\vec{x}'\rho(\vec{x}', t)}{|\vec{x} - \vec{x}'|}. \quad (3.56)$$

Dabei läuft die Integration nur über den Halbraum, der durch das Dielektrikum belegt ist. Dieses wird durch die Elektronendichte  $\rho$  beschrieben.

Es sei darauf hingewiesen, dass der Hamiltonoperator aus (3.55) eine vollständige Beschreibung des Systems erlaubt, da sowohl die Antwort des Elektronensees ( $\phi$ ) als auch die des Kristallgitters ( $V_0$ ) enthalten ist. Mills [78] schränkt diese jedoch auf eine reine z-Abhängigkeit des Potentials ein. In dieser Form entspricht es eher einer Austrittsarbeit als einem geordneten Kristallgitter. Ein Energieverlust ist somit nur durch eine Verschiebung der Elektronendichte möglich, was nichts anderes ist als die schon erwähnte Dipolstreuung an einem idealen Metall.

Die durch (3.55) definierte Schrödingergleichung lässt sich dann störungstheoretisch in der Born-Näherung lösen. Die Streuprozesse erster Näherung werden in Abbildung 3.11 gezeigt. Die Bilder 3.11a und 3.11b basieren dabei auf inelastischen Streuprozessen, die

### 3. Theorie

einen sehr hohen Impulsübertrag und damit geringe Wahrscheinlichkeit haben, während die Bilder 3.11c und 3.11d Prozesse zeigen, die nur einen geringen Impulsübertrag und damit höhere Wahrscheinlichkeiten besitzen. Der für die Rückstreuung nötige Impuls kommt hierbei durch eine elastische Streuung zustande.

Durch die Wechselwirkung im Fernfeld gibt es ein paar Regeln, die bei der Interpretation von Messergebnissen beachtet werden müssen (vgl. Abb. 3.12). Will man die Streuung an Dipolmomenten untersuchen, so ist es von entscheidender Bedeutung, in welche Richtung diese orientiert sind, da ein oberflächennahes Moment eine entsprechende Spiegelladung im Material erzeugt. Um eine Erzeugung von Spiegelladungen zu erlauben, ist es allerdings nötig anzunehmen, dass die beobachteten Dipole sich über einem idealen Metall befinden. Das führt dazu, dass sich Momente parallel zur Oberfläche im Fernfeld kompensieren. Momente senkrecht zur Oberfläche verstärken sich jedoch.

#### Stoßstreuung

Mit Gleichung (3.44) wurde bereits gezeigt, dass eine Beschränkung auf kleine Impulsüberträge zu einem inelastischen Streuprozess führt, der von den Dipolmomenten innerhalb der Oberfläche dominiert wird. Dieses Argument gilt allerdings nicht mehr für Streuwinkel, die deutlich von der spekularen Konfiguration abweichen. Zur Beschreibung dieser Prozesse ist eine genaue Kenntnis der atomaren Struktur notwendig. Allerdings kann auch für kleine Winkel eine Dipolstreuung verboten sein (vgl. Abbildung 3.12).

Die in dieser Arbeit betrachteten Impulsüberträge liegen üblicherweise in dem Bereich zwischen  $0,018 \text{ \AA}^{-1}$  und  $0,18 \text{ \AA}^{-1}$ . Um die Entfernung zu bestimmen, in der die Wechselwirkung stattfindet, kann man eine sehr einfache Abschätzung benutzen:  $d \approx \vec{K}_{\parallel}^{-1}$ . Damit liegt der Abstand zwischen  $5 \text{ \AA}$  und  $55 \text{ \AA}$  und damit nahe der Gitterkonstante des Silizium Substrates. Auch wenn die Abstände noch nicht dem interatomaren Abstand entsprechen, so ist allein aus dieser Abschätzung schon klar, dass sich die zugrunde liegenden Prozesse nicht mehr allein durch die Dipolstreuung erklären lassen. Vielmehr handelt es sich bei der Stoßstreuung um einen Streuprozess der Elektronen an den Ionentrümpfen der Oberflächenatome. Die in dem Prozess vorkommenden Wechselwirkungen sind damit von kurzer Reichweite, was einen im Vergleich zu der Dipolstreuung sehr viel höheren Impulsübertrag ermöglicht.

Eine komplette theoretische Beschreibung der Stoßstreuung kann aus dem Buch von Ibach [140] bzw. z.B. aus der Arbeit von Tong et al. entnommen werden [118]. Hier soll nur ein Überblick über die verwendeten Ideen gegeben werden.

Durch den höheren Impulsübertrag befindet man sich im Impulsraum nicht mehr in der Nähe der  $\Gamma$ -Punktes. Damit wird die diffuse Intensität zwischen den Bragg-Reflexen untersucht, welche sich aus der Anregung bzw. Adsorption von Phononen ergibt. Der

übliche Ansatz, diesen Prozess zu simulieren, besteht aus dem sogenannten Muffin-Topf-Modell. Damit ist ein rotationssymmetrischer Potentialtopf gemeint, der an jede Position eines Atoms gesetzt wird. Betrachtete man nur die Positionen der Atome in dem Kristallgitter, so wird grundsätzlich nichts anderes als die elastische Streuung bzw. ein LEED Experiment beschrieben. Durch die Einführung einer Versetzung der Atome und damit auch der Potentialtöpfe werden dann die Vibration des Gitters und damit die Phononen beschrieben.

Tong et al. waren die ersten, die mit Hilfe dieses einfachen Modells versuchten, die inelastische Streuung per Stoßstreuung zu beschreiben [118, 119]. Sie erhielten folgenden Ausdruck für den differentiellen Wirkungsquerschnitt:

$$\frac{dP}{d\Omega} = \frac{m_e E_0 \cos^2 \theta_s}{2\pi^2 \hbar^2 \cos \theta_0} S \left| m(\vec{k}_0, \vec{k}_s, \vec{q}_{||}, \vec{u}) \right|^2. \quad (3.57)$$

Hierbei steht  $\theta_0$  und  $\theta_s$  für den Einfallswinkel bzw. den Streuwinkel,  $E_0$  ist die Primärenergie,  $m_e$  die Elektronenmasse,  $S$  ist die Fläche, die von dem Elektronenstrahl beleuchtet wird, und  $M$  ist das Matrixelement, das den Mehrfachstreuungsprozess in der Oberfläche beschreibt.

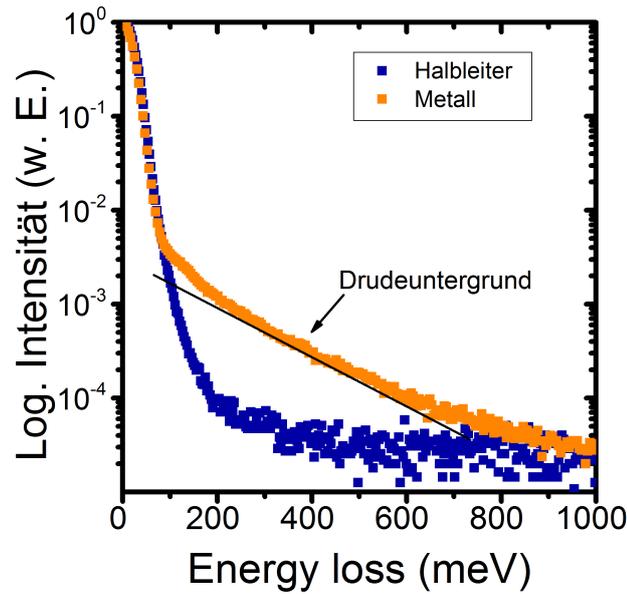
Dieses Modell hat eine sehr gravierende Einschränkung: Durch das relativ hohe Gewicht der Atomrümpfe im Vergleich zu der sie umgebenden Elektronenwolke muss angenommen werden, dass diese der Bewegung der Rümpfe instantan folgt. Das bedeutet aber auch, dass es im Rahmen dieses Modells keine Dipole gibt und es somit unmöglich ist, die Dipolstreuung zu beschreiben [118]. Eine theoretische Behandlung der Stoßstreuung unter dem Einfluss einer von der Bewegung der Potentialtöpfe abhängigen Verzerrung der Elektronenwolken ist sehr schwierig und aufwendig. Daher wird üblicherweise von dieser Abstand genommen.

### 3.3.3. Der Drudeuntergrund

Betrachtet man die Verlustspektren von Metallen durch inelastische Elektronenstreuung, so fällt auf, dass immer der sogenannte Drudeuntergrund gemessen wird. Diese Eigenschaft ist für die Charakterisierung einer Oberfläche als metallisch besonders wichtig und muss daher besprochen werden.

Der Drudeuntergrund bezeichnet eine Verbreiterung des elastischen Reflexes. Die Form weicht dabei von der einer Gaußfunktion ab und kann näherungsweise durch einen exponentiellen Abfall zu positiven Verlustenergien beschrieben werden.

Dies wird in Abbildung 3.13 deutlich. Hier werden Verlustspektren gezeigt, die auf einer mit Ag- $\sqrt{3}$ -Nanodrähten bedeckten Si(557)-Oberfläche aufgenommen wurden. Deutlich unterscheiden sich die elastischen Reflexe in ihrer Form. Die obere Kurve wurde auf einer metallischen Oberfläche aufgenommen und zeigt eine deutliche Verbreiterung in

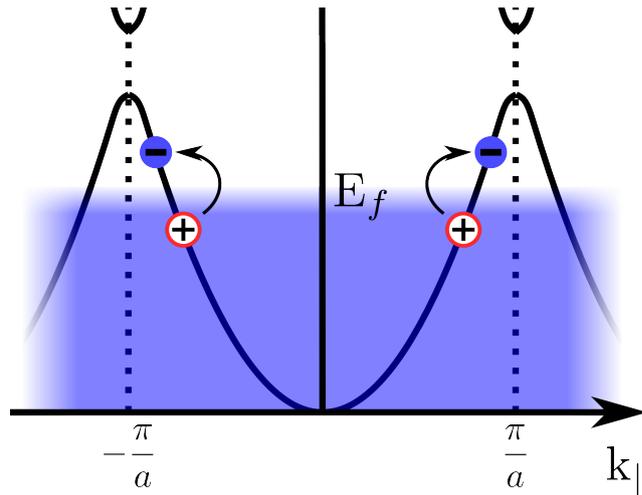


**Abbildung 3.13.:** Vergleich des Drudeuntergrundes einer metallischen und einer nicht metallischen Oberfläche. Die obere Kurve entspricht einer Si(557)-Probe, die mit metallischen  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähten bedeckt ist. Die untere Kurve entspricht einer halbmetallischen. Die Messungen wurde bei  $\vec{k}_{\parallel} = 0$  % BZ $_{\parallel}$  und einer Primärenergie von 20 eV aufgenommen. Die aufgebrauchte Menge an Silber lag bei 1,0 ML (obere Kurve) bzw. 1,2 ML (untere Kurve).

Form eines exponentiellen Abfalls. Durch die logarithmische Auftragung wird der exponentielle Abfall durch das lineare Verhalten zu höheren Verlusten hin deutlich. In diesem System sind elektronische Anregungen dominant, wie beispielsweise in Abbildung 3.14 gezeigt werden.

Diese Form ist bei dem unteren Spektrum nicht mehr zu erkennen. Das Spektrum wurde auf der gleichen Probe gemessen. Durch einen besonderen Präparationsschritt wurde hier die Oberfläche in einen halbmetallischen Zustand überführt (vgl. Kapitel 6). Die Form des gemessenen Maximums geht hier ausschließlich auf die Instrumentenfunktion zurück. Anhand von diesen beiden Messungen wird der Zusammenhang zwischen dem Drudeuntergrund und der Metallizität der Probe deutlich.

Die theoretische Beschreibung diese Signals wurde vor allem durch die beiden Arbeiten von Persson et al. [96] und Backes et al. [4] geleistet. Beide Gruppen haben die Eigenschaften der  $(7 \times 7)$ -Rekonstruktion von Si(111) und in diesem Zusammenhang die Struktur des elastischen Reflexes in den Verlustspektren untersucht. Aufgrund der geringen Verlustenergien liegt beiden Ansätzen die Dipolstreuung zugrunde (vgl. Abschnitt 3.3.2).



**Abbildung 3.14.:** Schema einer Intradbandanregung: in Blau ist das Fermi-niveau eingezeichnet. Die Intradbandanregung erfolgt an dem Punkt, an dem das Band das Fermi-niveau schneidet. Hier werden Elektronen minimal zu höheren Energien verschoben und ein kurzlebiger angeregter Zustand geschaffen. Erfolgt dieser Prozess synchron bei negativen Impulsen, ist eine Anregung ohne Impulsübertrag möglich.

Die Theorie nach Persson et al. ist eine Mehrfachstreuung an niederenergetischen Oberflächenplasmonen. Der Ansatz besteht darin, dass die Entfernung, in der die Wechselwirkung mit der Oberfläche beginnt, antiproportional zu der Energie des Verlustes ist. Für Verluste kleiner als ca. 35 meV reicht nach Person et al. [96] eine Beschreibung des Verlustspektrums durch Einfachstreuung nicht mehr aus. Dies wird damit begründet, dass hier die Wechselwirkung insgesamt länger andauert. Somit ist die Wahrscheinlichkeit von Mehrfachanregungen nicht mehr verschwindend gering. Die Berechnung selber wurde für einen HREELS Aufbau durchgeführt. Hierdurch kommt es zu einer Abhängigkeit des Drudeuntergrundes vom Einfallswinkel. Bei einem ELS-LEED ist diese Abhängigkeit so nicht übertragbar, da die Geometrie der einfallenden und reflektierten Elektronen von der eines HREELS verschieden ist.

Dieses Modell wird unter anderem dazu benutzt, um die thermische Abhängigkeit der Halbwertsbreite des elastischen Reflexes bei Ge(111) [79] und der  $(7 \times 7)$ -Rekonstruktion der Si(111)-Oberfläche [21] zu erklären.

Das Modell nach Backes et al. geht einen ganz anderen Weg. Hier wird weiter von einer Einfachstreuung ausgegangen. Die entsprechende Form der Verlustfunktion wird durch das dielektrische Modell aus [140] beschrieben. Allerdings wird die dielektrische Funktion eines Drude-Metalls benutzt (vgl. Gleichung (3.22)). Eine endliche Relaxationszeit ( $\tau = \frac{1}{\eta} < \infty$ ) führt dann zu einer Aufweitung der Oberflächenplasmon-Polaritonen bei  $\omega = 0$  und damit auch zu einer Verbreiterung des elastischen Reflexes.

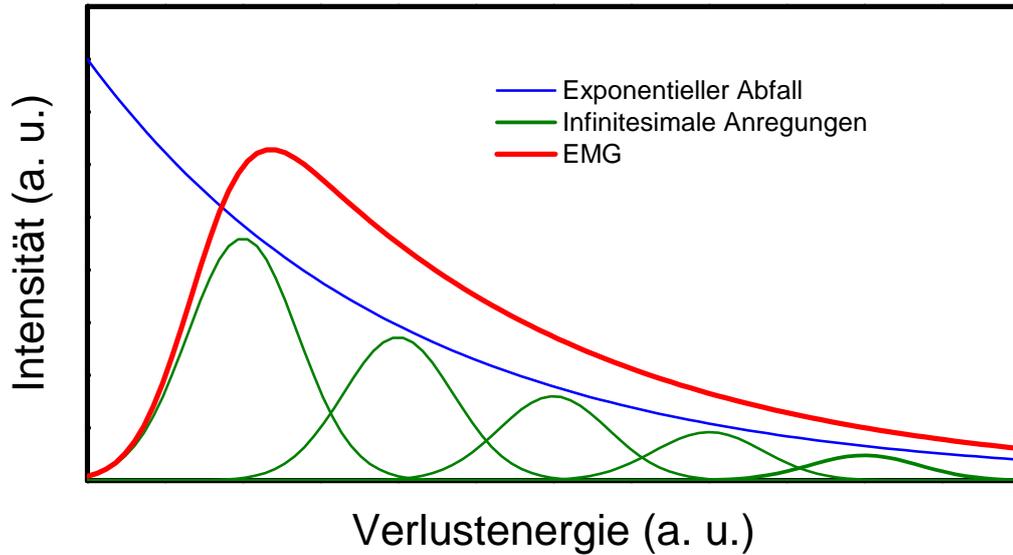


Abbildung 3.15.: Schema der EMG-Funktion.

Beide Modelle sind in der Lage, eine Erklärung für das Verhalten des Drudeuntergrundes zu liefern, und beide zeigen einen kausalen Zusammenhang zwischen der Existenz des Drudeuntergrundes und einer metallischen Oberfläche auf.

Um einen Fit des Drudeuntergrundes zu ermöglichen, soll nun eine analytische Form von diesem phänomenologisch hergeleitet werden. Der Ansatz ist der gleiche wie der von Persson et al.: es wird ebenfalls von einem Mehrfachstreuprozess ausgegangen. Weiter sollen die Anregungen infinitesimal klein sein, jeweils die gleiche Wahrscheinlichkeit besitzen und durch eine Gaußkurve beschrieben werden können. Diese können beispielsweise durch Intrabandanregungen von Elektronen am Ferminiveau realisiert werden. Verluste mit einer nicht verschwindenden Energie werden hierbei durch Mehrfachanregungen beschrieben. Die Wahrscheinlichkeit dieser Anregungen ist damit exponentiell abfallend. Das Spektrum ergibt sich somit aus dem Integral über die Mehrfachanregungen:

$$f(x) = \frac{A}{\tau\rho\sqrt{2}} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{y}{\tau}\right) \cdot \exp\left[-\frac{(x-x_0-y)^2}{2\rho^2}\right] dy. \quad (3.58)$$

Hierbei steht der Faktor  $A$  für ein Gewicht, das den Wechselwirkungsquerschnitt der infinitesimalen Einteilchenanregungen beschreibt. Die Standardabweichung wird durch  $\rho$  dargestellt,  $x_0$  steht für die Verschiebung des Nullpunktes des Drudeuntergrundes und  $\tau$  entspricht der Halbwertsenergie des exponentiellen Abfalls.

Die obige Formel kann man sich sehr leicht verständlich machen. Wie beschrieben werden alle Anregungen, die eine nicht verschwindende Energie aufweisen, durch eine Mehrfachanregung von infinitesimalen Anregungen zusammengesetzt. Damit müssen die Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Anregungen multipliziert werden, was schlussendlich zu dem gezeigten exponentiellen Abfall mit der Halbwertsenergie  $\tau$  führt. Diese entspricht somit der Anregungswahrscheinlichkeit der einzelnen infinitesimalen Anregungen.

Diese Form ist für einen Fit durch das Integral ungeeignet, kann jedoch auf eine passende Form gebracht werden (vgl. Anhang A.2)

$$f(x) = \frac{a \cdot c \cdot \sqrt{2\pi}}{2 \cdot d} \cdot \exp\left(\frac{b-x}{d} + \frac{c^2}{2 \cdot d^2}\right) \cdot \left(\text{sign}(d) - \text{erf}\left(\frac{b-x}{\sqrt{2} \cdot c} + \frac{c}{\sqrt{2} \cdot d}\right)\right). \quad (3.59)$$

Die Form entspricht einer exponentiell modifizierten Gaußfunktion (EMG) (vgl. Abb. 3.15). Im Kontrast zu der hier gezeigten Form ist der Drudeuntergrund nach Backes et al. von einer Lorenz-Form. Dies gilt auch für das Modell nach Persson et al., wenn von einer endlichen Relaxationszeit ausgegangen wird.

Eine weitere wichtige Frage ist die, ob der Drudeuntergrund auch durch Phononen erklärbar ist. Die Arbeit von Backes et al. [4] gibt hier eine sehr gute Erklärung: Durch die elektrische Neutralität der Phononen kann eine inelastische Streuung nur durch Stoßstreuung geschehen. Bei kleinen Energieüberträgen ist allerdings die Dipolstreuung dominant und eine Divergenz der Anregungswahrscheinlichkeiten unphysikalisch. Im besonderen Fall von Silizium kommt noch hinzu, dass die maximale Phononenfrequenz bei ca. 50 meV liegt, aber der Drudeuntergrund noch bei doppelt so großen Energieverlusten messbar ist. Das bedeutet, dass der Drudeuntergrund ein sicheres Zeichen für ein metallisches Verhalten der Oberfläche oder des oberflächennahen Bereiches ist.

### 3.4. Bestimmung von Schichtdicken von Silber

Sauerbrey untersuchte als erster 1959 die Eigenschaften, die Adsorbate auf die Resonanzfrequenz von Schwingquarzen haben [107]. Er stellte fest, dass so Massen mit einer Genauigkeit von bis zu  $4 \cdot 10^{-9} \text{ g cm}^{-2}$  bestimmt werden können. Bei einer Bedampfung mit Silber entspricht das einer Schichtdickengenauigkeit von  $10^{-12} \text{ m}$ , was ungefähr 1% einer Monolage entspricht. Einen Überblick über die zur Zeit gängigen Verfahren zur Mikrowägung mit Schwingquarzen gibt die Arbeit von Benes [7].

Die genaue Bestimmung der Schichtdicken ist für diese Arbeit von besonderem Interesse, da auch Dotierexperimente durchgeführt werden (vgl. Kapitel 6). Hier ist eine besonders hohe Genauigkeit und eine Fehlerbestimmung wichtig.

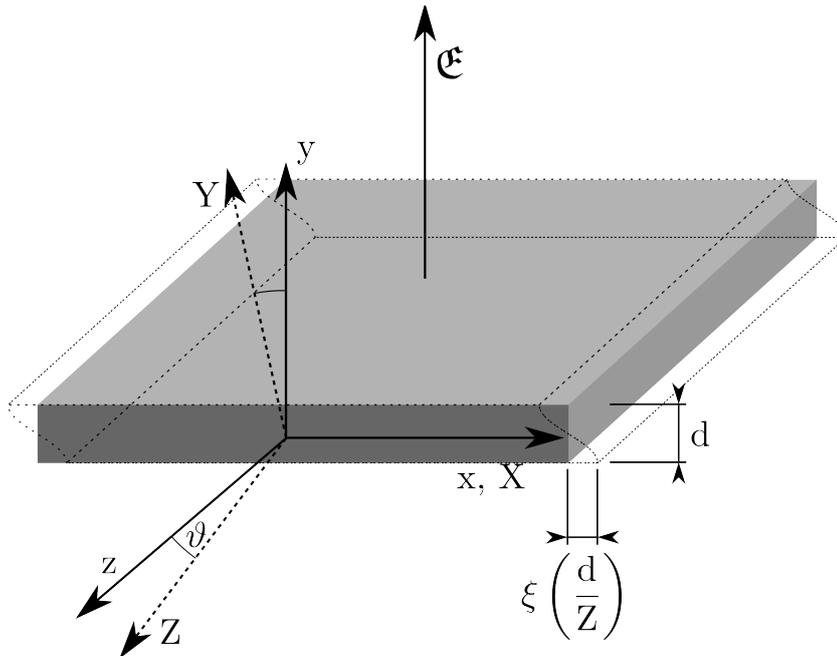
Zur Bestimmung der Schichtdicken gibt es im Wesentlichen 3 verschiedene Methoden. Allen ist gemein, dass sie Gewichtszunahmen anhand von Frequenzänderungen messen. Die erste Methode geht auf Sauerbrey [107] zurück. Er berechnet das Gewicht der auf dem Quarz aufgetragenen Schicht unter der Annahme, dass diese nicht an der Schwingung selber beteiligt ist, sondern nur durch ihr Gewicht dieselbe verändert. Die zweite Methode geht auf Berendt zurück [6]. Er benutzt im Wesentlichen den gleichen Formalismus wie Sauerbrey, allerdings betrachtet er keine Frequenz sondern die Periodendauer des Quarzes. Es stellt sich heraus, dass diese Betrachtung eine deutlich höhere Genauigkeit bringt. Die dritte Methode geht auf Miller und Bolef zurück [77]. Sie betrachten ebenfalls Frequenzänderungen, ziehen aber die Elastizität der aufgetragenen Schicht mit ein. Dieser Formalismus wurde von Lu et al. [68] vereinfacht und soll hier abschließend betrachtet werden.

Es werden jeweils die Formeln so angegeben, dass sie immer die aufgetragene Masse pro Fläche berechnen. Will man Monolagen berechnen, so muss man folgende Formel benutzen:

$$M = \frac{\Delta m}{A} \cdot \frac{1}{m_u N_{ML}}. \quad (3.60)$$

Hier steht  $m_u$  für die atomare Masse des aufgetragenen Materials und  $N_{ML}$  für die Menge an Atomen pro Monolage. Weiter steht  $\Delta m$  für das Gewicht der aufgedampften Schicht,  $A$  für deren Fläche und  $M$  für die aufgetragenen Monolagen.

Die Bestimmung von  $N_{ML}$  hängt von der kristallinen Struktur ab, die das Material auf der Oberfläche des Substrates annimmt.



**Abbildung 3.16.:** Schematische Darstellung einer Dickenscherschwingung eines Quarzkristalls. Die y-Achse ist die Plattennormale, x- und z-Achse liegen in der Platte. Der Nullpunkt liegt genau in der Mitte der Platte. Mit der X- und der Y-Achse ist die polare bzw. die optische Achse des Kristalls bezeichnet. Die typischerweise für Dickenscherschwingung benutzten Kristalle sind die AT- ( $\vartheta = 35^\circ$ ) und die BT-Kristalle ( $\vartheta = -49^\circ$ ). Das anregende elektrische Feld ist entlang der y-Achse gerichtet.

### 3.4.1. Microwägung nach Sauerbrey

In diesem Abschnitt wird die Wägung nach Sauerbrey betrachtet [107].

Abbildung 3.16 zeigt schematisch eine Dickenscherschwingung eines Quarzkristalls. Bei dieser Schwingung handelt es sich um eine stehende Transversalwelle in y-Richtung. Betrachtet man die niedrigste Mode, so ergibt sich:

$$d = \frac{\lambda}{2} = \underbrace{\frac{c}{2}}_N \frac{1}{f} \Rightarrow d = \frac{N}{f}. \quad (3.61)$$

Hier ist  $d$  die Dicke des Quarzes ohne zusätzliche Bedeckung und  $f$  ist die Resonanzfrequenz des reinen Quarzes. Mit  $\lambda$  ist die Wellenlänge und mit  $c$  die Geschwindigkeit der Schwingung gemeint. Weiter ist  $N$  die Frequenzkonstante des Schwingquarzes. Diese ist für Quarze im AT-Schnitt  $N = 1670 \text{ kHz mm}$  [107].

Differenzieren bringt:

### 3. Theorie

$$\begin{aligned} dd &= -\frac{1}{N} \cdot \frac{df}{f^2} \\ \Rightarrow \Delta d &= -\frac{1}{N} \cdot \frac{\Delta f}{f^2}. \end{aligned}$$

Wie später noch gezeigt wird, ist der Übergang vom Differenzial zu einer Differenz an dieser Stelle nur näherungsweise korrekt.

Wird nun nach der Frequenz differenziert, so ergibt sich:

$$\frac{\Delta d}{d} = -\frac{\Delta f}{f}.$$

Bis zu dieser Stelle wurde noch nicht angenommen, dass die Änderung der Dicke des Quarzes durch eine Bedampfung desselben geschieht. Aus physikalischer Sichtweise ist die Gleichung also exakt. Zu beachten ist hier, dass mit  $\Delta f$  die Differenz zwischen der Frequenz des reinen Quarzes und des bedampften gemeint ist. Wird nun alleine die Dicke des Quarzes verändert, so kann man die zusätzliche Dicke anhand der Frequenzänderung berechnen.

$$\Delta d = \frac{\Delta m_q}{A\rho_q} \Rightarrow \frac{\Delta f}{f} = -\frac{\Delta m_q}{A\rho_q d}.$$

Hier steht  $m_q$  für die Masse der zusätzlichen Quarz-Schicht,  $\rho_q$  steht für die Dichte des Quarzes und  $A$  für die schwingende Oberfläche desselben.

$$\frac{\Delta m}{A} = -\rho_q N \frac{\Delta f}{f^2}. \quad (3.62)$$

Hier wird implizit angenommen, dass das aufgebrauchte Material nur durch sein Gewicht, nicht jedoch durch dessen anderen physikalische Eigenschaften die Schwingung beeinflusst. Um den Ausschluss der elastischen Eigenschaften des Fremdmaterials zu begründen kann wie folgt argumentiert werden: Die Dickenscherschwingung hat an der Ober- und Unterseite des Quarzes einen Bauch. Das heißt, dass Schichten an der Oberfläche keinerlei Verformung ausgesetzt sind, solange ihre Dicke klein ist gegenüber der Dicke des Quarzes ( $d_f \ll d_q$ ). Die Elastizität der obersten und untersten Schicht ist somit komplett uninteressant.

Sauerbrey konnte auch zeigen, dass zumindest für einen AT-Quarz mit einer Resonanzfrequenz von 14 MHz der sensitive Bereich des Quarzes immer auf die aufgebrauchte Elektrode begrenzt ist.

### 3.4.2. Microwägung nach Behrndt

Das Verfahren nach Behrndt et al. [6] folgt im wesentlichen der gleichen Argumentationskette wie Sauerbrey. Allerdings betrachtet er keine Frequenzen sondern Periodendauern. Es zeigt sich, dass dieser kleine Unterschied mathematisch und physikalisch genauer ist, da der Übergang vom Differenzial zur Differenz exakt ist.

Gleichung ((3.61)) wird damit zu

$$d = \frac{\tau}{N}.$$

Die Variablen  $d, c, \tau$  bezeichnen hier die Dicke, die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Transversalwelle und die Periodendauer.

Erkennbar ist, dass die Gleichung linear in der Periodendauer und nicht wie in (3.61) reziprok in der Frequenz ist. Hier kann direkt der Übergang zu der Differenz gemacht werden ohne den Umweg über das Differenzial

$$\Delta d = \frac{\Delta \tau}{N}.$$

Der übrige Weg ist analog zu dem von Sauerbrey:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \tau}{\tau} &= \frac{\Delta m}{A \rho_q d} \\ \Rightarrow \frac{\Delta m}{A} &= \frac{\Delta \tau}{\tau} \rho_q \frac{N}{f}. \end{aligned}$$

Mit  $f = \tau^{-1}$  folgt:

$$\frac{\Delta m}{A} = \Delta \tau \rho_q N. \quad (3.63)$$

Auch hier ist zu beachten, dass mit  $\Delta \tau$  die Differenz zu  $\tau$  gemeint ist, also der Periodendauer des reinen Quarzes.

### 3.4.3. Microwägung nach Lu et al.

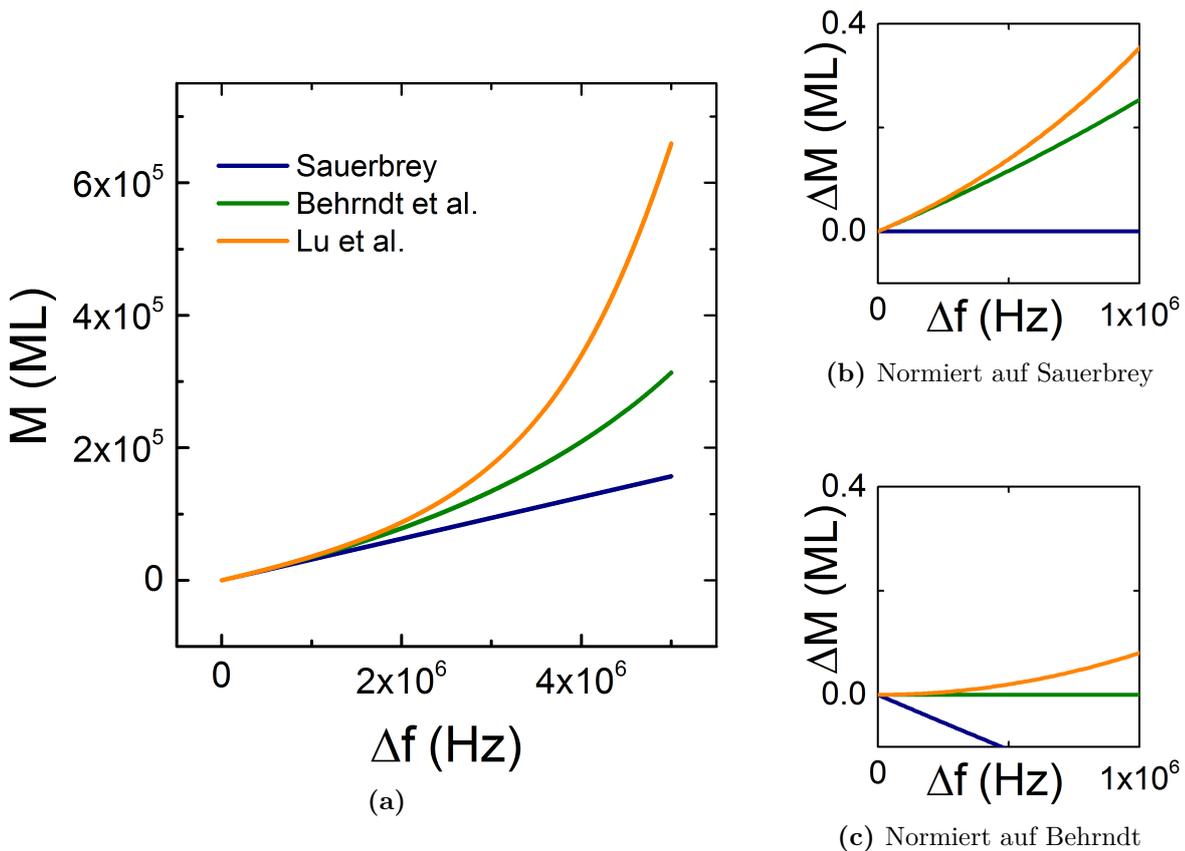
Miller et al. haben 1968 [77] als erste formal die Änderung der Resonanzfrequenz beim Bedampfen eines Quarzes anhand einer eindimensionalen akustischen Welle und dabei auch die elastischen Eigenschaften des aufgetragenen Materials mit betrachtet. Allerdings war ihr Formalismus unhandlich und konnte sich nicht durchsetzen. Erst Lu et al. gelang 1972 [68] eine handlichere Darstellung, die sich heute bei den meisten kommerziellen Geräten durchgesetzt hat.

$$\frac{m_F}{A} = -\frac{z_F \rho_q N}{z_q \pi f_C} \arctan \left( \frac{z_q}{z_F} \tan \left( \frac{\pi f_C}{f} \right) \right). \quad (3.64)$$

Die Variablen  $A$ ,  $\rho_q$ ,  $d$  und  $f$  sind definiert wie oben,  $z_q$  und  $z_F$  geben die akustischen Impedanzen des Quarzes respektive des Films an und  $f_C$  steht für die Resonanzfrequenz des bedampften Quarzes. Die gemessene Masse  $m_F$  steht hierbei für die komplette aufgetragene Menge. Daher ist diese Formel für den direkten Gebrauch eher ungeeignet. Sie kann jedoch zur Abschätzung der Genauigkeiten der beiden anderen Methoden sehr gut benutzt werden, da sie in die beiden anderen Formen überführt werden kann und sie durch die Beachtung der Elastizitäten weniger systematische Fehler enthält (siehe nächster Abschnitt).

Auf eine komplette Herleitung wird an dieser Stelle verzichtet und auf die beiden Arbeiten von Miller et al. [77] und Lu et al. [68] verwiesen. Die obige Form ist aus der Arbeit von Benes [7] entnommen.

Diese Formel zieht die Elastizität des aufgetragenen Materials über die akustische Impedanz mit ein. Prinzipiell kann sie somit als exakter angenommen werden als die Methoden von Sauerbrey und Behrndt.



**Abbildung 3.17.:** Hier sind die verschiedenen Modelle für den Fall von Silber gegeneinander dargestellt. Bild 3.17a zeigt die verschiedenen Modelle, wobei mit  $\Delta f$  die Veränderung der Frequenz des Schwingquarzes gemeint ist und mit  $M$  die Bedeckung des Quarzes in Monolagen. Die Bilder rechts zeigen die zu erwartende Abweichung der Modelle für eine Bedampfung von 1 ML an Silber. Hierbei wird einmal auf die Methode nach Sauerbrey (Bild 3.17b) und einmal auf die Methode nach Behrndt (Bild 3.17c) normiert. Die Ausgangsfrequenz des Quarzes war 10 MHz und lag im AT-Schnitt vor.

### 3.4.4. Vergleich der Methoden

Sowohl Lu et al. als auch Benes [7, 68] haben die Methoden mit Messungen verglichen und kommen übereinstimmend zu dem Ergebnis, dass die Methode von Lu et al. eine weit bessere Übereinstimmung mit den Messungen zeigt als die Methoden von Sauerbrey und Behrndt, wobei die Methode von Behrndt noch besser ist als die von Sauerbrey.

Laut Lu et al. [68] kann die Formel (3.64) für Silber bis zu einer Bedeckung des Quarzes mit 20% des Eigengewichtes als exakt angenommen werden. Dieser Wert wird in der Regel bei unseren Experimenten nicht erreicht.

Die Formeln nach Sauerbrey und Behrndt sind in der Praxis sehr viel handlicher, da

### 3. Theorie

$\Delta f$ (Hz)	Sauerbrey (%)	Behrndt (%)	$\Delta f$ (Hz)	Sauerbrey (%)	Behrndt (%)
$10^4$	0.218	0.001	$10^4$	0.217	0.001
$5 \cdot 10^4$	1.112	0.021	$5 \cdot 10^4$	1.101	0.021
$10^5$	2.282	0.084	$10^5$	2.236	0.082
$5 \cdot 10^5$	13.931	2.237	$5 \cdot 10^5$	12.573	2.019
$10^6$	35.332	25.389	$10^6$	28.6	8.055

(a) Frequenzmessung                      (b) Periodendauermessung

**Tabelle 3.1.:** Darstellung der Messfehler unter der Annahme, dass die Methode nach Lu et al. exakt ist. Mit  $\Delta f$  ist hier die bereits auf dem Quarz befindliche Menge an Silber gemeint. In Tabelle 3.1a werden die Fehler dargestellt, die gemacht werden, wenn für eine Monolage immer die gleiche Frequenzdifferenz aufgedampft wird. Tabelle 3.1b zeigt die Fehler für eine konstante Periodendauer als Maß für eine Monolage. Die Ausgangsfrequenz des Quarzes war 10 MHz und lag im AT-Schnitt vor.

man die Bedeckung einfach mit Hilfe eines Frequenzzählers direkt ablesen kann. Für die Methode nach Lu et al. müsste ein Computerinterface benutzt werden, dessen zeitliche Verzögerung zu größeren Fehlern bei dem Dotierungsprozess führen würde als durch sie behoben worden wäre. Dennoch kann man die Formel von Lu et al. sehr gut dazu benutzen, die Fehler der anderen beiden Varianten zu bestimmen (vgl. Tabelle 3.1).

In Abbildung 3.4.4 sind die verschiedenen Methoden verglichen. Hierbei wurde ein Quarz mit einer Resonanzfrequenz von 10 MHz und AT-Schnitt angenommen. Erkennbar ist, dass für Frequenzdifferenzen im Bereich von einigen 10 kHz kein Unterschied der Methoden zu erkennen ist. Allerdings sind bereits bei 2 MHz deutliche Unterschiede erkennbar, wobei die Methode nach Behrndt deutlich näher an dem Modell nach Lu et al. liegt und damit als genauer angesehen werden kann. Betrachtet man Bild 3.17b und 3.17c, so erkennt man sofort, dass nicht nur durch die Methode nach Behrndt eine Verbesserung der Schichtdickenmessung möglich ist sondern alleine schon durch die Messung einer konstanten Periodendauer zur Bestimmung einer Monolage (vgl. Tabelle 3.1). Erkennbar ist auch, dass die Messfehler stark mit der Menge an aufgebrachttem Silber auf dem Quarz korrelieren. Für eine möglichst exakte Messung ist also ein möglichst reiner Quarz nötig.

## 4. Silber auf Silizium: Eine Einführung

In dieser Arbeit werden Nanostrukturen betrachtet, die durch Selbstorganisation auf einem Si-Substrat verschiedener Oberflächenorientierungen wachsen. Hier wird der aktuelle Stand der Forschung dieser Oberflächen, der zugehörigen Kristallstrukturen und der Nanodrähte diskutiert. Ein besonderer Fokus wird auf die Oberflächenrekonstruktion der Ag- $\sqrt{3}$ -Oberfläche und deren elektronische Eigenschaften gelegt. Dies ist für die später vorgestellten Dotierexperimente und deren Interpretation von besonderer Bedeutung.

Auf die Bedeutung der einzelnen Kapitel im Bezug zu der Gesamtarbeit wird jeweils am Anfang desselben eingegangen.

### 4.1. Die Kristallstruktur von Silizium

Als Substrat für die Ag- $\sqrt{3}$ -Nanodrähte wird Silizium benutzt. Als Grundlage für die folgenden Kapitel soll hier kurz die Kristallstruktur dieses Elementes besprochen werden.

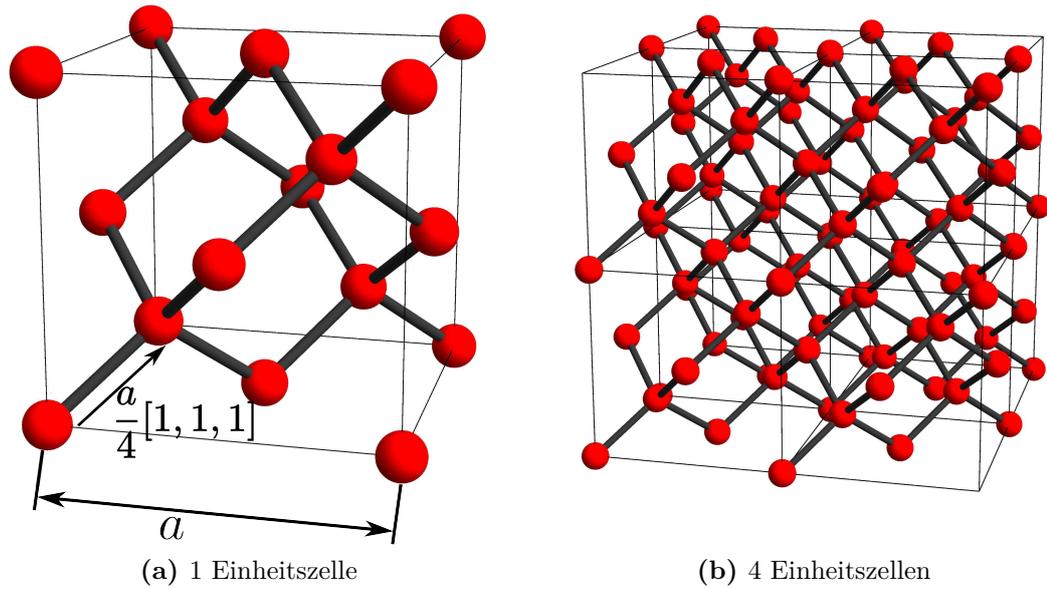
Im Volumen liegt Silizium im Diamantgitter vor. Hierbei handelt es sich um ein fcc-Gitter mit zweiatomiger Basis (vgl. Abb. 4.1). Das bedeutet, dass zwei fcc-Gitter vorhanden sind, welche um den Vektor  $\frac{a}{4}(1, 1, 1)$  verschoben sind. Da dieser Vektor nicht periodisch ist, kann er in Beugungsexperimenten nicht direkt beobachtet werden. Bestimmte Reflexe können jedoch unterdrückt werden. Hier gibt es keinen qualitativen Unterschied zwischen dem einfachen fcc-Gitter und dem Diamant-Gitter.

Auf Grund der großen Bedeutung für die Halbleiterindustrie gehört die Gitterkonstante von Silizium zu der am besten vermessenen der Welt (vgl. z.B. [144]):

$$a = 5,431\,020\,504 \text{ \AA} . \quad (4.1)$$

Die Bandstruktur von Silizium ist schon lange bekannt und kann als gesichert angenommen werden. Bei Silizium handelt es sich um einen indirekten Halbleiter (vgl. Abb. 4.2) mit einer Bandlücke von ungefähr 1,12 eV (abhängig von der Temperatur).

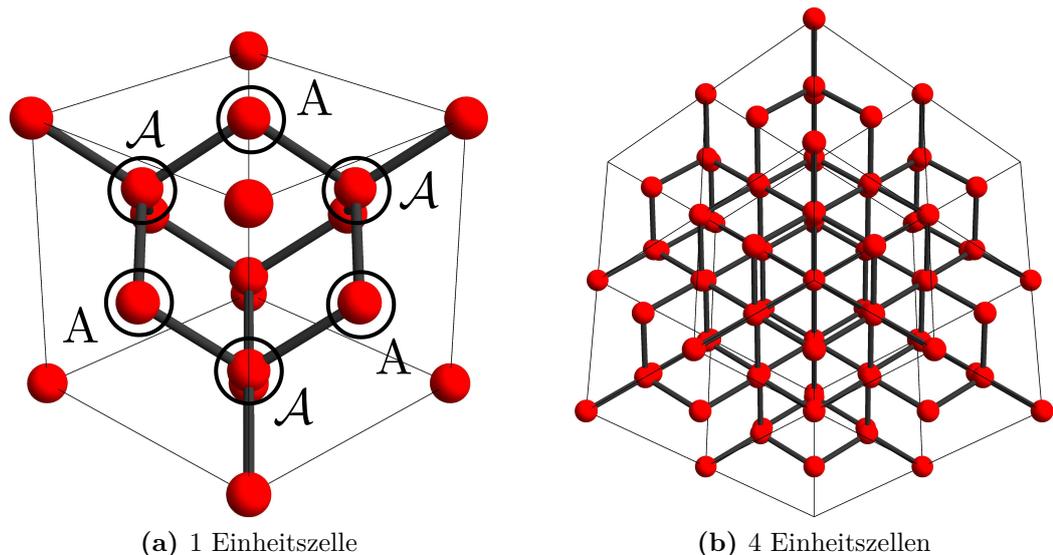
#### 4. Silber auf Silizium: Eine Einführung



**Abbildung 4.1.:** Die Kristallstruktur von Silizium. Links ist eine Einheitszelle eingezeichnet und rechts die Kombination aus vier Einheitszellen. Die roten Kugeln repräsentieren die Si-Atome.

Seine Struktur und Bandlücke ist wichtig, um die Ergebnisse von ARPES Daten richtig interpretieren zu können. Von besonderem Interesse sind die Oberflächenzustände, da diese nur innerhalb der Bandlücke beobachtet werden können. Außerhalb der Bandlücke werden diese von den Volumenzuständen überlagert, was eine eindeutige Zuordnung erschwert.





**Abbildung 4.3.:** Betrachtet man das Siliziumkristallgitter aus der  $[111]$ -Perspektive, so wird die hexagonale Oberflächenstruktur sofort deutlich. Links sieht man schwarz umrandet die Si-Atome, die das Bienenwabengitter der  $(111)$  Ebene bilden. Das Atom, das scheinbar im Zentrum der Wabe liegt, gehört allerdings nicht zu der gekennzeichneten Zelle, sondern liegt in der Ebene weiter unten. Weiter kann man erkennen, dass die Atome, die mit  $A$  gekennzeichnet sind, über denen liegen, die mit  $\mathcal{A}$  gekennzeichnet sind.

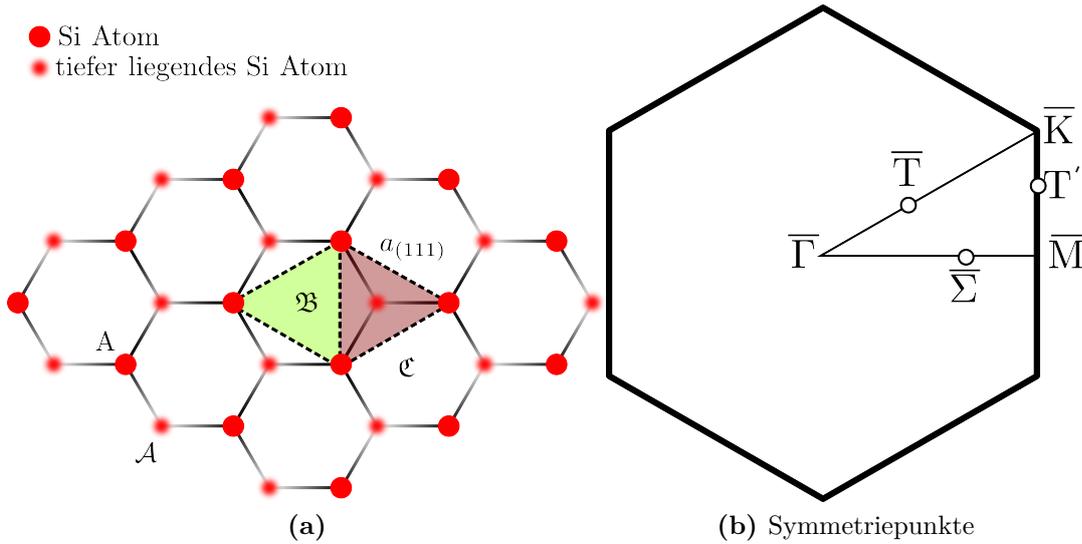
$$a_{(111)} = a \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} = 3,840 \text{ \AA} . \quad (4.2)$$

Will man nun die zugehörigen reziproken Gittervektoren berechnen, so muss man zunächst die bekannten Umrechnungsformeln auf ein 2D-Gitter übertragen (Für den allgemeinen Fall eines 3D-Gitters wird auf die gängige Literatur, z.B. [134, 142] verwiesen):

$$\vec{a}_1^* = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{n}}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} \quad \vec{a}_2^* = 2\pi \frac{\vec{n} \times \vec{a}_1}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} . \quad (4.3)$$

Der Vektor  $\vec{n}$  ist hierbei der Normalenvektor auf der Ebene. Die sonstigen Definitionen sind in Abbildung 4.4 eingezeichnet.

Da die Basisvektoren des reziproken Gitters gleich lang sind, muss hier nur die Länge eines der beiden Vektoren berechnet werden. Zu beachten ist, dass der Winkel der Basisvektoren im Realraum  $60^\circ$  beträgt:



**Abbildung 4.4.:** Es wird ein Bienenwabengitter gezeigt. Hier sind auch die für die weitere Betrachtung wichtigen Punkte definiert. Punkt A und  $\mathcal{A}$  sind wie oben definiert, während  $\mathfrak{B}$  und  $\mathfrak{C}$  die Mitte des jeweiligen Dreiecks bezeichnen. Bild 4.4b beschreibt die üblichen Definitionen der Symmetriepunkte des hexagonalen Gitters.

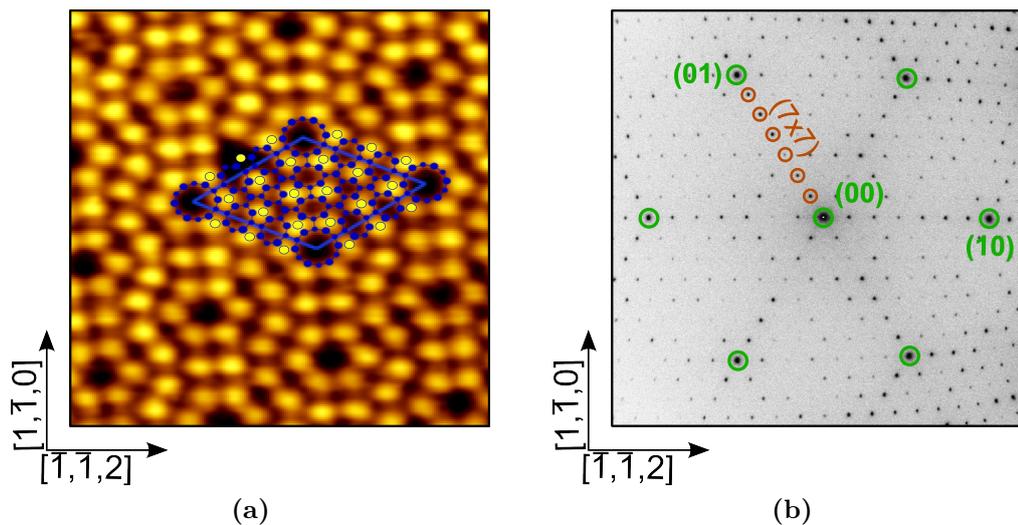
$$|\vec{a}_1^*| = 2\pi \frac{|\vec{a}_2 \times \vec{n}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = 1,89 \text{ \AA}^{-1}. \quad (4.4)$$

### 4.2.1. Die Oberflächenrekonstruktion von Si(111): DAS Modell

Betrachtet man die (111) Oberfläche eines Silizium Einkristalls, so ist die  $(7 \times 7)$  (vgl. Abb. 4.5)-Struktur die dominierende Rekonstruktion der Oberfläche. Sie entsteht durch die Neuordnung der offenen Bindungen an der Oberfläche. Andere Rekonstruktionen (z.B.  $(1 \times 2)$ ) sind nur durch erheblichen experimentellen Aufwand möglich (vgl. [145]).

Die  $(7 \times 7)$ -Rekonstruktion wird durch das DAS (Dimer-Adatom-Stacking fault) Modell beschrieben [116]. Die Entwicklung dieses Modells wurde erst durch die Erfindung des STM und entsprechender Messungen möglich ([8, 36]).

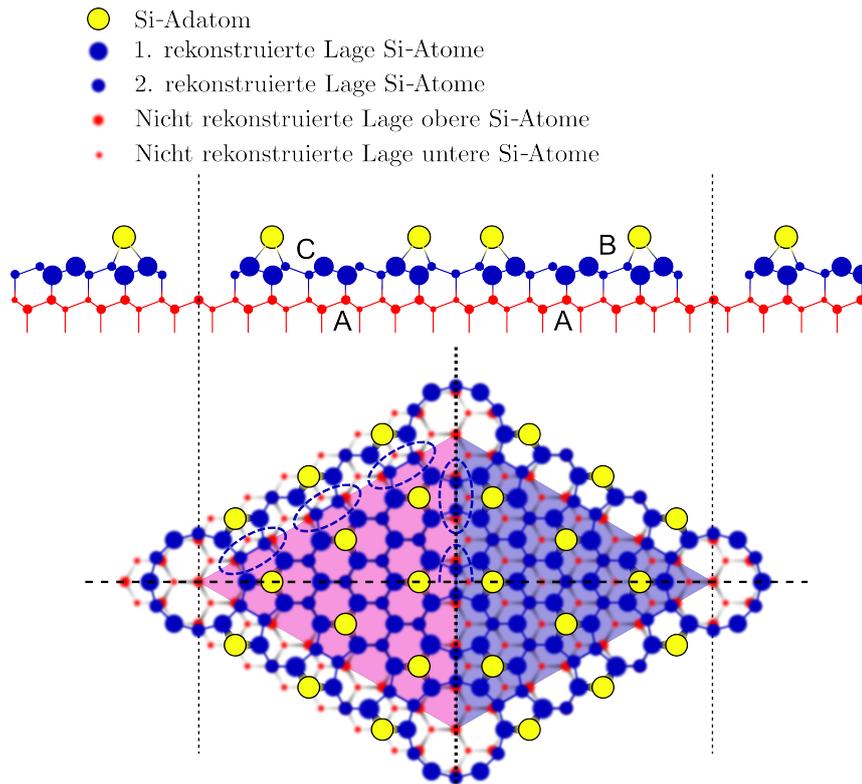
Bei dem DAS-Modell handelt es sich um eine Oberflächenrekonstruktion, die 2 Bilagen in das Volumen von Silizium hineinreicht. Sie kann in 3 verschiedene Lagen aufgeteilt werden (vgl. Abb. 4.6).



**Abbildung 4.5.:** Das STM-Bild (mit freundlicher Genehmigung von Jędrzej Schmeidel) zeigt eine  $(7 \times 7)$  rekonstruierte Si(111)-Oberfläche überlagert mit dem DAS-Modell aus Abbildung 4.6. Zu erkennen ist nur das Signal der Si-Adatome. Diese überdecken die zugrunde liegende Struktur des DAS-Modells. Das SPA-LEED Bild zeigt das Signal einer  $(7 \times 7)$ -Oberfläche. Hier erkennt man die Periodizität der Rekonstruktion im Vergleich mit der des darunter liegenden Substrates. Die Messung wurde mit einer Primärenergie von 93 eV durchgeführt. Das STM Bild wurde bei 2 V und 0,25 nA aufgenommen.

- 1. Lage:** Diese Lage besteht aus 12 Si-Adatomen, die sich immer auf A Punkten des zugrunde liegenden hexagonalen Si-Gitters befinden. Sie werden mit großen gelben Kreisen dargestellt.
- 2. Lage:** Dies ist die erste rekonstruierte Lage. Die Atome in dieser Lage werden durch große blaue Kreise dargestellt. Sie befinden sich im linken Bereich der DAS-Einheitszelle auf C-Plätzen. Auf der rechten Seite befinden sie sich auf  $\beta$ -Plätzen (vgl. Abb. 4.4), wodurch die Siliziumatome der 2. nicht rekonstruierten Lage sichtbar sind.
- 3. Lage:** Dies ist die zweite rekonstruierte Lage. Die Atome werden durch kleine blaue Kreise gekennzeichnet und können in zwei Gruppen aufgeteilt werden. Zunächst gibt es 15 Atome jeweils auf A-Plätzen. Diese sind umgeben von jeweils 3 Leerstellen ("Corner holes") an den Ecken und 9 Dimeren an den Seiten des dreieckigen Subgitters.

Die 2. und 3. Lage werden auch als Stapelfehler bezeichnet. Dies wird deutlich, wenn man in Abb. 4.6 auf die Atome der untersten Lage achtet. Diese stellt das Bienenwabengitter der unrekonstruierten Si(111)-Oberfläche dar (siehe: 4.2). Links im Bild ist das Gitter gar

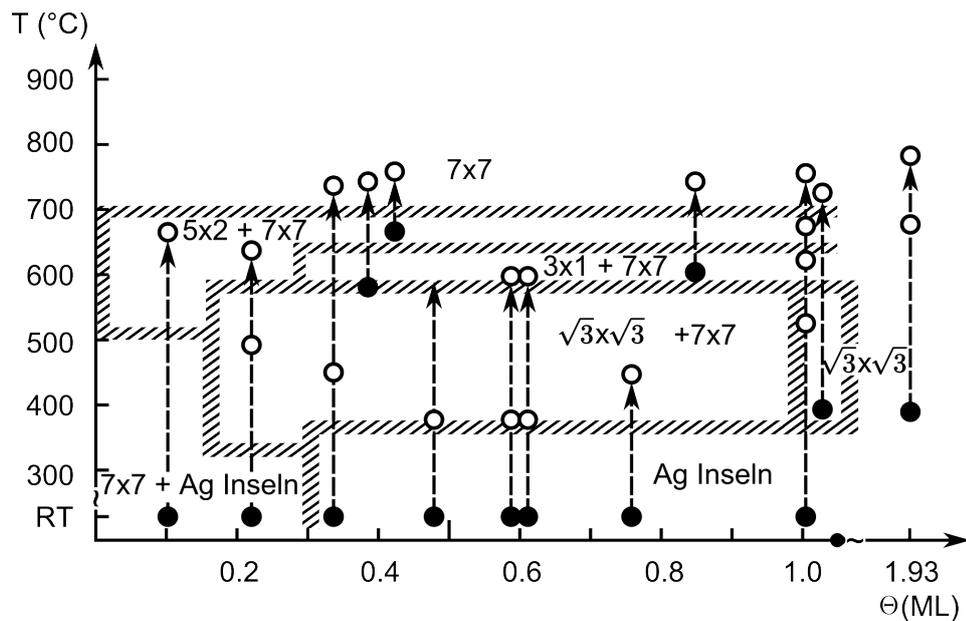


**Abbildung 4.6.:** Das DAS-Modell nach Takayanagi et al. [116]. Die Seitenansicht wird durch den Schnitt entlang der gestrichelten schwarzen Linie aus der unten gezeichneten Draufsicht erstellt. Sehr gut zu erkennen ist hier die Schichtung der  $(7 \times 7)$ -Rekonstruktion wie die sogenannten “Corner Holes” an den Ecken der Einheitszelle. In der Draufsicht werden die Adatome durch gelbe Kreise, die Atome der rekonstruierten Schichten werden durch blaue Kreise dargestellt. Man erkennt sehr gut, dass die Atome dieser Lage nicht genau auf den Gitterplätzen der Si(111)-Struktur sitzen, wenn man auf die roten Kreise der darunter liegenden Atome der unkonstruierten Si(111)-Oberfläche schaut. Links sind keine Atome zu sehen, rechts aber schon. Die blauen gestrichelten Ellipsen kennzeichnen die Dimer der 3. Lage. Die schwarze gestrichelte Linie kennzeichnet den Schnitt, durch den die obere Seitenansicht entsteht. Der Stapelfehler wird deutlich, wenn man die beiden lila und blau unterlegten Dreiecke vergleicht. Die gepunktete Linie zwischen diesen gibt die im Text genannte Spiegelebene an.

nicht zu sehen, rechts hingegen schon. Das bedeutet, dass die Si-Atome der Stapelfehler-ebene zwar spiegelsymmetrisch sind (vgl. dicke gepunktete Linie in Abb. 4.6), allerdings nicht konsistent auf gleichen Gitterplätzen relativ zum Bienenwabengitter sitzen. Dies ist auch dadurch bedingt, dass das Bienenwabengitter eben nicht spiegelsymmetrisch zur gleichen Achse ist.

Experimentelle Beispiele für diese Struktur werden in Abb. 4.5 gezeigt.

#### 4. Silber auf Silizium: Eine Einführung



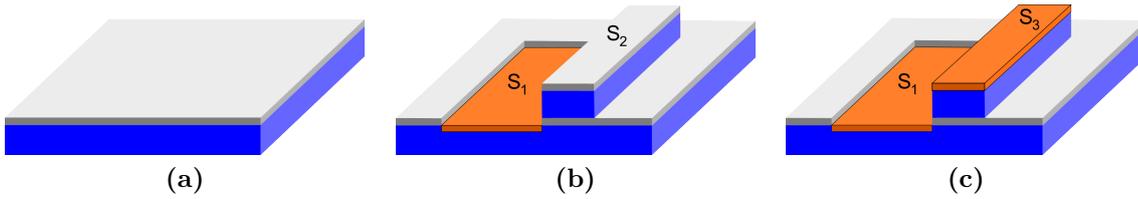
**Abbildung 4.7.:** Strukturdiagramm für Silber auf Si(111) nach Wan et al. [123]. Die vollen Punkte kennzeichnen die Wachstumsbedingungen und die offenen Kreise die verschiedenen Ausheilschritte. Zu beachten ist, dass das untere Ende der Temperaturskala bei Raumtemperatur liegt. Dies wird in der Arbeit von Wan et al. leider nur im Text aber nicht im Bild selber erwähnt. Auch werden leider keine Angaben zu der Dauer der Ausheilschritte gemacht.

### 4.3. Silber auf Si(111): Präparation und Strukturdiagramm

Silber kann auf einer Si(111)-Oberfläche verschiedene Rekonstruktionen bilden, die von der angebotenen Menge und der Präparation abhängen. Um die  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähte und deren Präparation zu verstehen, ist eine Einordnung in die möglichen Silber Rekonstruktionen der Si(111)-Oberfläche wichtig. Da sich auf den Terrassen der Si(557)-Oberfläche ebenfalls eine  $(7 \times 7)$ -Rekonstruktion bildet, wird hier besonders auf das Wachstum der  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Rekonstruktion auf Si(111) eingegangen. Wichtig ist hier die Arbeit von Wan et al. [123]. Er erarbeitete erstmals ein Strukturdiagramm, indem er verschiedene Mengen an Silber auf die Si(111)-Oberfläche aufbrachte und dann gezielte Ausheilschritte vollzog. Dieses Kapitel hält sich grob an dessen Arbeit.

Grundsätzlich wächst Silber auf Silizium(111) im Stranski-Krastanov Modus auf. Das bedeutet, dass sich zunächst eine Benetzungsschicht ausbildet (z.B.  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ ) und erst nach vollständiger Benetzung 3D Kristallite wachsen. Diese bilden allerdings keinen ge-

### 4.3. Silber auf Si(111): Präparation und Strukturdiagramm



**Abbildung 4.8.:** Schematische Zeichnung des Wachstums von  $\text{Ag-}\sqrt{3}$  auf Si(111) ( $7\times 7$ ) nach Wan et al. [123]. In Bild a) ist die reine Si(111)-Fläche zu sehen. Diese besitzt eine Bilagenstruktur (graue und blaue Flächen). Im nächsten Bild startet das Wachstum der  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Überstruktur (orange Flächen,  $S_1$ ). Hierdurch laufen die Si-Adatome der ( $7\times 7$ )-Struktur (vgl. Abschnitt 4.2.1) zu einer benachbarten Insel ( $S_2$ ) zusammen. Diese wird dann in Bild c) ebenfalls mit einer  $\text{Ag-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Schicht überwachsen.

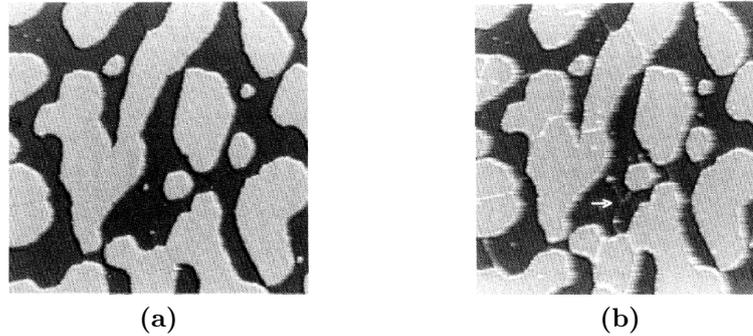
geschlossenen Film, sondern vielmehr einzelne Inseln, die mehrere Monolagen hoch sein können, bevor sich der Film schließt.

Da in dieser Arbeit jedoch ausschließlich Dicken von maximal 1 ML aufgebracht werden, wird das 3D Wachstum nicht näher behandelt, sondern vielmehr die verschiedenen möglichen Silberrekonstruktionen der Oberfläche. Die entstehende Rekonstruktion hängt maßgeblich von der Temperatur der Oberfläche und der angebotenen Menge an Silber ab.

In der Arbeit von Wan et al. [123] wird ein Strukturdiagramm aufgestellt, das übersetzt und leicht verändert in Abbildung 4.7 wiedergegeben wird. Die wesentliche Änderung ist, dass das untere Ende der Temperaturskala auf Raumtemperatur gesetzt wurde, wie es im Text der Veröffentlichung steht. Die Striche in der Abbildung kennzeichnen die verschiedenen Proben und deren Ausheilhistorie. Die ausgefüllten schwarzen Punkte kennzeichnen dabei die Temperatur bei der Präparation der Probe und die offenen Punkte die Temperatur, bei der ausgeheilt wurde. Die Messungen wurden jeweils bei Raumtemperatur durchgeführt. Zur Bestimmung der Oberflächenstruktur wurden LEED und STM benutzt. Die aufgebrauchte Menge an Silber wurde mit Hilfe eines Quarzoszillators und einer statistischen Auswertung der STM Bilder bestimmt. Die Temperatur wurde sowohl mit einem Thermoelement als auch mit Hilfe eines Pyrometers festgestellt. Zu beachten ist weiter, dass die Pfeile immer parallel zu einer gewissen Silbermenge verlaufen. Es wurde also kein Versuch unternommen, die durch die Ausheilschritte eventuell verlorene Silbermenge zu korrigieren.

Deutlich ist zu erkennen, dass die  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Phase die bei weitem dominante ist. Allerdings wird zur Präparation eine Mindesttemperatur benötigt, um die zugrunde liegende ( $7\times 7$ )-Oberflächenrekonstruktion der Si(111)-Oberfläche aufzubrechen. Sie formt sich in einem Temperaturfenster von ca.  $300\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $550\text{ }^\circ\text{C}$ . Oberhalb dieser Temperatur fängt

#### 4. Silber auf Silizium: Eine Einführung



**Abbildung 4.9.:** STM Messungen einer Si(111)-Oberfläche nach Aufbringen von ca. 1 ML Ag bei erhöhten Temperaturen. Die Abmessungen betragen  $1300 \text{ \AA} \times 1500 \text{ \AA}$ . Beide Bilder wurden an der selben Position aufgenommen. Links werden besetzte Zustände gezeigt und rechts unbesetzte. Gut zu erkennen sind vor allem im rechten Bild die Domänengrenzen (siehe weißer Pfeil). Dieses Oberflächenmuster wird als „Kuhfleckenmuster“ bezeichnet. Das Bild ist entnommen aus [123]

die Struktur an sich aufzulösen und sich schrittweise in eine  $(3 \times 1)$  Struktur umzuwandeln. Oberhalb von  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  wandelt sich diese dann wieder in eine  $(5 \times 2)$  Struktur um. Beide Strukturen bilden allerdings keine geschlossenen Filme. Daher koexistiert auch noch eine  $(7 \times 7)$ -Struktur. Oberhalb von  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  verdampft das Silber komplett und übrig bleibt eine reine  $(7 \times 7)$  rekonstruierte Si(111)-Oberfläche.

Unterhalb von  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  ist ein Aufbrechen der  $(7 \times 7)$ -Rekonstruktion unter Anbieten von Silber nicht möglich. Daher wachsen hier 3D Silberinseln (vgl. z.B. [73]). Interessant ist, dass es keinen Unterschied zwischen einem Aufbringen des Silbers bei erhöhten Temperaturen und dem nachträglichen Ausheilen zu geben scheint (vgl. Abb. 4.7).

Die  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Rekonstruktion ist die dominierende Phase beim Wachstum von Silber auf Si(111). Das genaue Wachstum bei einer Silbermenge von 0 ML bis 1 ML ist dabei besonders interessant (vgl. Abb. 4.8). Die reine Si(111)  $(7 \times 7)$  rekonstruierte Oberfläche weist eine Bilagenstruktur auf (vgl. Abschnitt 4.2.1). Wird nun Silber bei erhöhten Temperaturen angeboten, so läuft der obere Teil der Bilage zu Si(111)-Inseln zusammen. Das Silber geht dann mit der darunter liegenden Schicht eine Verbindung ein und rekonstruiert zu der  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Struktur ( $S_1$ ). Dabei bilden die übriggebliebenen Si-Atome einen Trimer, dessen offene Bindungen durch die Silberatome abgesättigt werden (vgl. Abschnitt 4.4). Die Si(111)-Inseln besitzen eine Höhe von 1 ML ( $S_2$ ). Im nächsten Schritt wächst auf diesen Inseln dann wieder eine  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Schicht ( $S_3$ ), bis die gesamte Oberfläche des Si(111)-Substrates komplett bedeckt ist. Durch das Wachstum der Inseln ergibt sich ein charakteristisches Muster der  $\text{Ag-}\sqrt{3}$  rekonstruierten Si(111)-Oberfläche, welches „Kuhfleckenmuster“ genannt wird. Abbildung 4.9 zeigt ein Beispiel dieser Struktur.

## 4.4. Ag- $\sqrt{3}$ -Rekonstruktion der Si(111)-Oberfläche

Das Ag- $\sqrt{3}$ -System bildet sich auf der Si(111)-Oberfläche aus. Für die Betrachtung der Ag- $\sqrt{3}$ -Nanodrähte ist es von überragender Bedeutung, ein klares Bild vom 2D-System sowohl in kristallographischer als auch in elektronischer Hinsicht zu haben.

Wichtige Arbeiten sind hier die von Ding et al. [23], welche das HCT-Modell einführen, sowie die von Zhang et al. [131], die den vorhergesagten halbmetallischen Charakter der Ag- $\sqrt{3}$ -Struktur bestätigten.

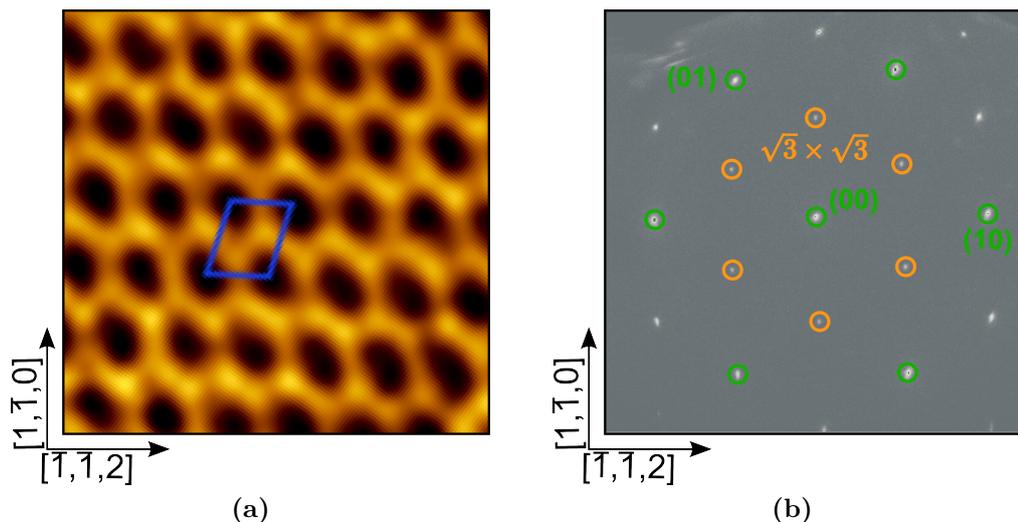
Ein besonderer Fokus wird auf das sogenannte 2D-Adatom-Gas (2DAG) gelegt. Hiermit wird ein Zustand beschrieben, der von hoch mobilen Ag-Atomen auf einer Ag- $\sqrt{3}$ -Oberfläche eingenommen wird. Die Abhängigkeit der Oberflächenzustände von zusätzlicher Ag-Dotierung wird durch dieses Gas beschrieben. Hier sind insbesondere die Arbeiten von Crain et al. [17] sowie von Nakajima et al., Sato et al. und Ueno et al. zu erwähnen [86, 87, 105, 121]. Wichtig ist auch die Arbeit von Nagao et al. [83]. In Zusammenarbeit mit M. Henzler benutzte er ein neuartiges EELS-Experiment mit gleichzeitiger hoher Impuls- und Energie-Auflösung, um die 2D-Plasmonen in der Ag- $\sqrt{3}$ -Oberfläche und deren Abhängigkeit von Ag-Dotierung und der Dotierung des Substrates zu vermessen.

Vollständigkeitshalber wird auch auf das IET-Modell eingegangen, welches eine Weiterentwicklung des HCT-Modells ist.

Die Kristallstruktur an der Oberfläche eines Halbleiters wird maßgeblich dadurch gekennzeichnet, dass die ungesättigten Bindungen der Oberfläche versuchen, eine energetisch günstige Konfiguration einzunehmen. Dies kann im einfachsten Fall dadurch geschehen, dass sie z.B. durch Wasserstoff abgesättigt werden.

Hier soll die Struktur der Oberfläche beschrieben werden, die sich in Anwesenheit von Silberatomen einstellt. Diese wurde erstmals systematisch von K. Spiegel 1967 [111] untersucht. Er war auch der erste, der die Ag- $\sqrt{3}$ -Struktur von Silber auf Si(111) entdeckte. Das gängige Modell für diese Struktur wurde erst sehr viel später (1991) von Ding et al. [23] entwickelt (vgl. Abb. 4.11). Hierbei handelt es sich um das sogenannte "Honeycomb-Chain-Trimer model" (HCT). Dieses Modell ist immer noch das am weitesten akzeptierte Modell. Allerdings gibt es einige Wissenschaftler, die Hinweise dafür sehen, dass das HCT-Modell zugunsten eines "inequivalent-triangle model" (IET) abgeändert werden muss [74, 131]. Andere Arbeiten wiederum widersprechen der Existenz des IET-Modells (z.B.: [122]). Dieses Modell wird im nächsten Abschnitt genauer erläutert.

Die Ag- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion besitzt eine Gitterkonstante von 6,65 Å [115].



**Abbildung 4.10.:** Das STM-Bild (mit freundlicher Genehmigung von Jedrzej Schmeidel) zeigt eine  $\text{Ag-}\sqrt{3}$  rekonstruierte Si(111)-Oberfläche. Deutlich ist der Unterschied zu der reinen Si(111)-Oberfläche (vgl. Abb. 4.5) zu erkennen. Die Messung wurde mit einer Primärenergie von 93 eV durchgeführt. Das STM Bild wurde bei 2 V und 0,1 nA aufgenommen.

#### 4.4.1. Das Honeycomb-Chain-Trimer Modell (HCT)

Das HCT-Modell besteht aus 3 Ebenen (vgl. Abb. 4.11):

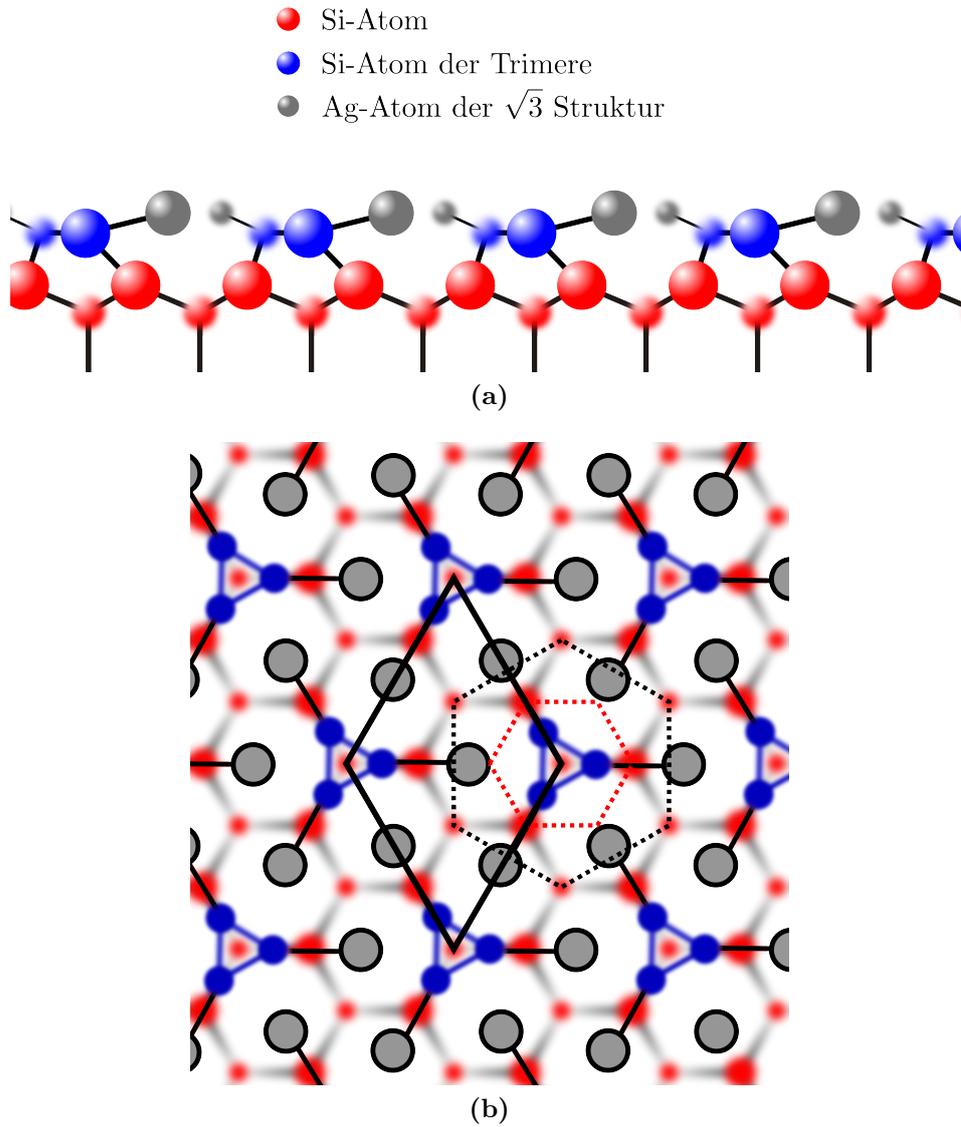
- 1. Lage (grau):** Die restlichen ungesättigten Bindungen der Trimere werden von den Silberatomen abgesättigt, die sich entsprechend um die Trimere anordnen.
- 2. Lage (blau):** Die freien Bindungen aus der Lage 1 bilden mit weiteren Si Atomen Trimer, die auf der ersten Lage stehen. Diese Trimere stehen  $2,30 \text{ \AA}$  über der ersten Lagen.
- 3. Lage (rot) :** Die unterste Lage besteht aus der Si(111) ( $1 \times 1$ ) Bienenwabenstruktur.

Betrachtet man Abbildung 4.11, so erkennt man, dass pro Einheitszelle des HCT-Modells eine gerade Anzahl Valenzelektronen vorhanden ist. Dies ergibt sich aus folgender Überlegung: In der Einheitszelle der  $\text{Ag-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion befinden sich

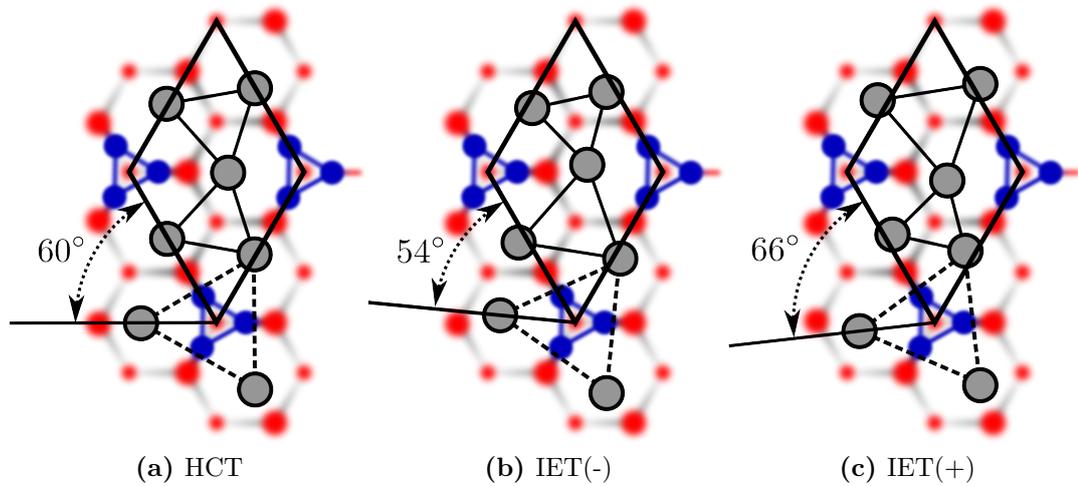
$$N = 2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 3$$

Silberatome mit jeweils einem Valenzelektron. Allerdings sind diese durch eine Paarbindung mit den Atomen der Si-Trimere verbunden. Somit verdoppelt sich die Anzahl der Valenzelektronen und wird gerade. Das bedeutet, dass die  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Struktur nach

#### 4.4. Ag- $\sqrt{3}$ -Rekonstruktion der Si(111)-Oberfläche



**Abbildung 4.11.:** Das Bild zeigt das HCT-Modell nach Ding [23]. Die unrekonstruierte Si(111) Lage ist als rote Kugeln dargestellt. Darüber liegen jeweils 3 Si-Atome, die ein Trimer bilden (blaue Kugeln). Die Silberatome (graue Kreise) bilden die höchste Lage. Die Einheitszelle des HCT Modells wird durch eine schwarze Linie gekennzeichnet. Die gestrichelten Linien kennzeichnen jeweils die Wigner-Seitz-Zellen des HCT-Modells (schwarz) und des Bienenwabengitters der Si(111) ( $1 \times 1$ ) Oberfläche (rot). Man erkennt die um  $30^\circ$  verdrehte sowie die um etwa 70% größere Einheitszelle des HCT-Modells.



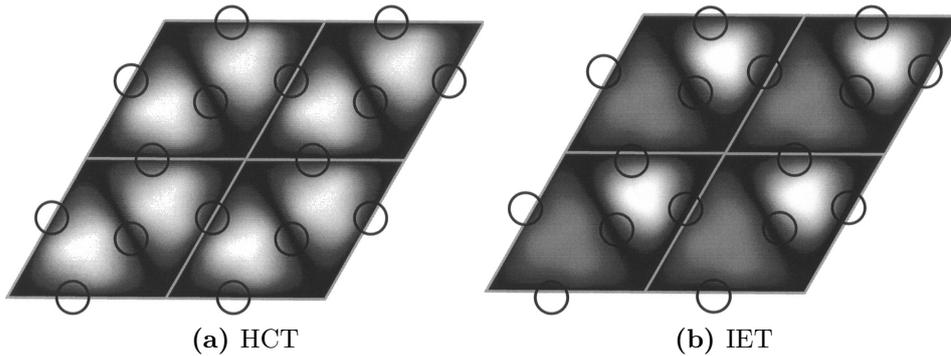
**Abbildung 4.12.:** Bild angelehnt an [74]. Dies ist eine schematische Darstellung der Unterschiede zwischen dem HCT-Modell und den 2 Formen des IET-Modells. Die dicken schwarzen Linien zeigt die Einheitszelle der  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Struktur, die dünnen schwarzen Linien die  $\text{Ag-Dreiecke}$  des IET-Modells. Die gestrichelte Linie beschreibt die  $\text{Ag-Zelle}$ , die im Modell gedreht wird. Die Farbkodierung der Atome ist wie in Abb. 4.11

diesem Modell einen nicht metallischen Charakter haben muss. Allerdings ist nicht klar, ob es sich um einen Isolator oder einen Halbleiter handelt, da die gerade Anzahl von Valenzelektronen nur bedeutet, dass die Elektronendichte am Fermi-niveau und damit die Fermifläche verschwinden. Allerdings kann hierdurch die tatsächliche Größe der Bandlücke nicht bestimmt werden. Wie wir später experimentell erläutern werden, handelt es sich bei dieser Struktur um einen Halbleiter. Allerdings kann man diese Eigenschaft nur für eine perfekte Oberfläche messen [17, 86, 87, 131]. Diese zu präparieren ist nicht trivial.

Da sich in jeder Einheitszelle  $\text{Ag-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  3 Silberatome befinden, kann die 2D-Atomdichte der Rekonstruktion bestimmt werden zu

$$\rho_{\sqrt{3}} = \frac{3}{(6,65 \text{ \AA})^2 \sin(60)} = 7,83 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \stackrel{!}{=} 1 \text{ ML}. \quad (4.5)$$

Dieser Wert wird auch als Definition einer Monolage Silber auf  $\text{Si}(111)$  benutzt und, da die Terrassen der  $\text{Si}(557)$ -Oberfläche die gleiche Orientierung haben, ebenfalls bei vicinalem  $\text{Si}(557)$ .

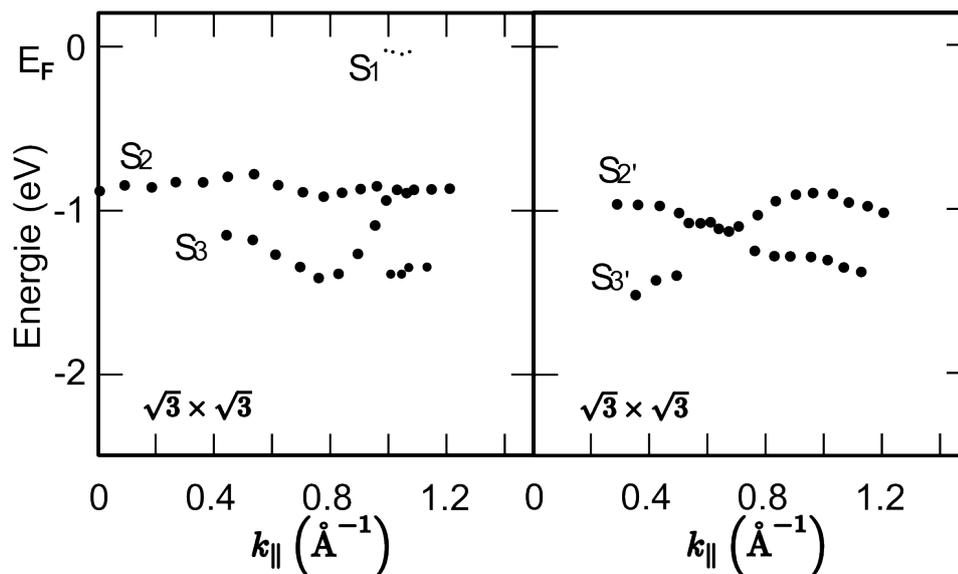


**Abbildung 4.13.:** Das Bild ist entnommen aus [1] und zeigt Ergebnisse einer DFT-Rechnung. Teil a) zeigt das HCT-Modell und Bild b) zeigt das IET-Modell. IET+ und IET- sind hier äquivalent. Der Unterschied besteht nur in einem Vertauschen der hellen und dunklen Strukturen. Es wurde das  $S_1$ -Band, mit  $\vec{k} = \bar{\Gamma}$  parallel zu Oberfläche, dargestellt. Helle Regionen entsprechen einer hohen Elektronendichte und dunkle Regionen einer geringen. Die Kreise entsprechen den Positionen der Ag-Atome.

#### 4.4.2. Das Inequivalent-Triangle Modell (IET)

Das Inequivalent-Triangle Modell (IET) ist ein alternatives Modell für die Beschreibung der Ag- $\sqrt{3}$ -Rekonstruktion. Es wurde zuerst von Aizawa et al. 1999 aufgrund von DFT-Berechnungen vorgeschlagen [1]. Dieser Abschnitt wird sich daher an dieser Arbeit orientieren. Zahlenwerte, wenn nicht anders kenntlich gemacht, sind aus dieser Arbeit entnommen. Momentan wird das Modell noch diskutiert, allerdings gibt es viele experimentelle Anzeichen für dessen Berechtigung [74, 85, 104, 105]. Es wird vermutet, dass das HCT- und das IET-Modell derart koexistieren, dass das IET-Modell oberhalb einer gewissen Temperatur ( $\approx 150$  K [85]) in das HCT-Modell übergeht. Das HCT-Modell wird hier als eine Art thermische Mischung der beiden Phasen des IET-Modells (vgl. Abb. 4.12) angesehen. Diese beiden Phasen (IET+, IET-) können aber erst bei erheblich tieferen Temperaturen ( $\approx 62$  K [38]) von einander unterschieden werden. Es gibt allerdings auch Hinweise darauf, dass das IET-Modell schon bei Raumtemperatur existiert und das HCT-Modell nur durch gängige Wolfram-Spitzen und deren Insensibilität gegenüber der Ag-Struktur zustande gekommen ist [132].

Strukturell sind sich das HCT-Modell und die IET-Modelle sehr ähnlich. Der einzige Unterschied besteht darin, dass sich die Ag-Zellen relativ zum HCT-Modell verdrehen (vgl. Abb. 4.12 gestrichelte Linie). Diese Drehung hat zur Folge, dass sich die Abstände der Ag-Atome untereinander verändern, was sich wiederum in STM-Bildern durch eine Veränderung des Kontrastes bemerkbar macht (vgl. Abb. 4.13).



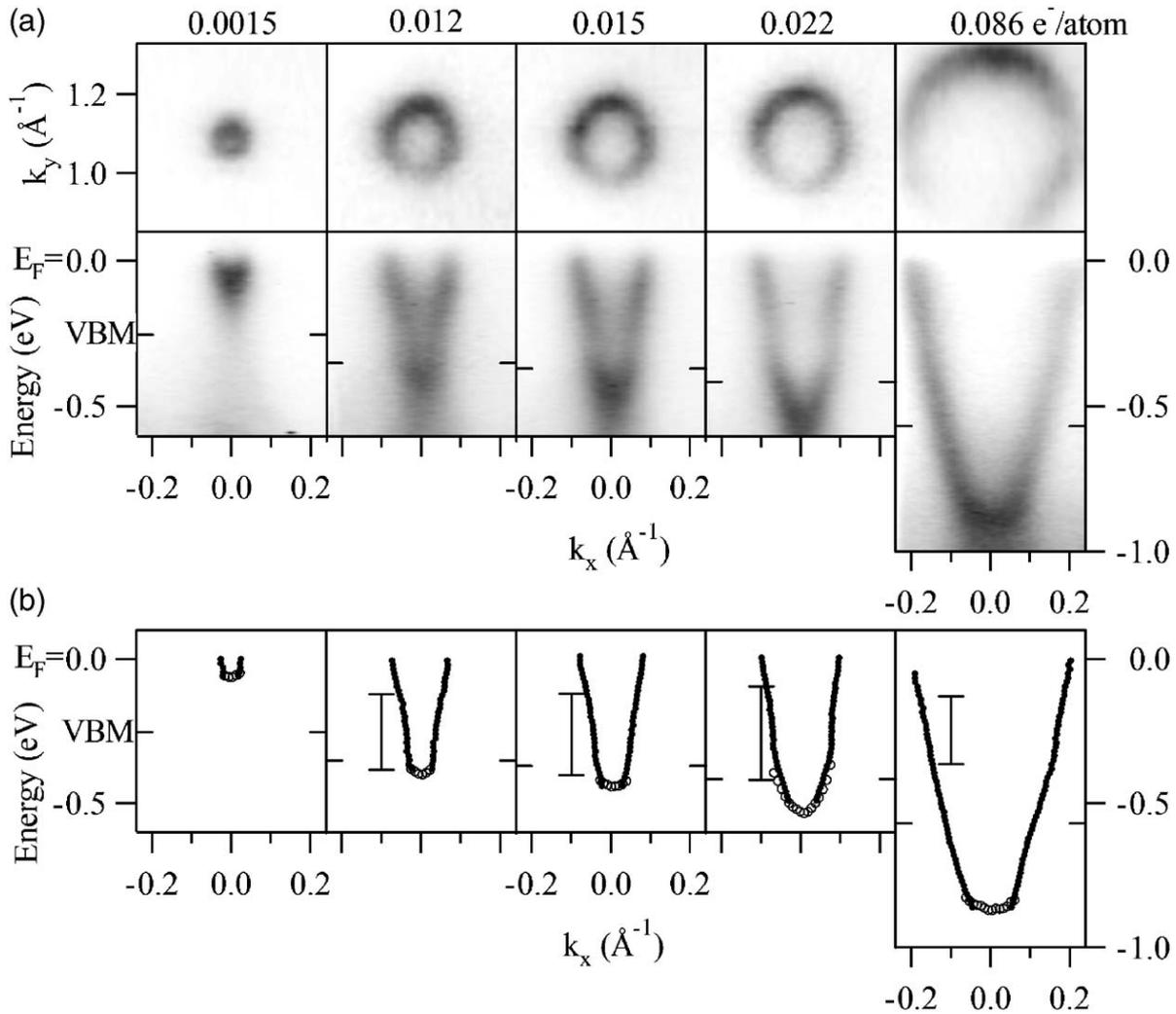
**Abbildung 4.14.:** Bild entnommen aus [131]. Es werden ARPES-Daten gezeigt. Die Bilder wurden anders angeordnet als im Original und die Beschriftung ins Deutsche übersetzt. Das linke Bild zeigt eine Messung entlang der  $[\bar{1}, 1, 0]$  Richtung und das rechte Bild eine Messung entlang der  $[\bar{1}, \bar{1}, 2]$  Richtung. Es ist erkennbar eine perfekte  $\text{Ag}-\sqrt{3}$ -Oberfläche.

#### 4.4.3. Bandstruktur der $\text{Ag}-\sqrt{3}$ -Rekonstruktion

Ohne zusätzlichen Präparationsschritt zeigt die  $\text{Ag}-\sqrt{3}$ -Rekonstruktion einen metallischen Charakter (vgl. [83, 131]). Nach dem Modell von Ding et al. [23] würde man allerdings aufgrund der geraden Anzahl von Valenzelektronen pro Einheitszelle ein nicht-metallisches Verhalten erwarten (vgl. Abschnitt 4.4.1).

Messungen von Zhang et al. zeigen, dass es in der Tat möglich ist, eine halbmetallische  $\text{Ag}-\sqrt{3}$ -Schicht zu präparieren [131]. Er konnte zeigen, dass das  $S_1$ -Band verschwindet, wenn man einen thermischen Desorptionsschritt einführt. Allerdings sind nach diesem Schritt sehr kleine Signale des  $S_1$ -Bandes messbar, weswegen anzunehmen ist, dass das  $S_1$ -Band einen halbmetallischen Charakter hat, eine perfekte  $\text{Ag}-\sqrt{3}$ -Struktur vorausgesetzt. Der Erfolg dieser Prozedur konnte mit Hilfe von Core-Level-Spektroskopie an Hand des 2p Levels bestätigt werden [122]. In dieser Arbeit wurde die Halbwertsbreite des 2p Levels von Silizium mit der Position der entsprechenden Oberflächenkomponenten verknüpft. Offensichtlich scheint die Anwesenheit von Ag-Atomen die Halbwertsbreite des 2p Maximums zu vergrößern. Weiter wurden die Messungen von Zhang et al. bestätigt in der Hinsicht, dass es möglich ist, mit Hilfe eines thermischen Desorptionsschrittes selektiv die Ag-Adatome zu desorbieren. Auch hier wird die Wichtigkeit einer entsprechenden Präparation betont.

Eine metallische Oberfläche konnte nach einem erfolgten thermischen Desorptions-



**Abbildung 4.15.:** ARPES Messungen von Crain et al. [17]. Das Bild a) zeigt, wie sich die Fermifläche verändert, wenn man die Oberfläche mit zusätzlichem Silber dotiert. Die Dotierung wird in Elektronen pro Si(111)-Einheitszelle angegeben. Die x- und y-Richtungen entsprechen der  $[\bar{1}, \bar{1}, 2]$ - bzw. der  $[\bar{1}, 1, 0]$ -Richtung. Der Mittelpunkt der Fermifläche ist auf dem K-Punkt der  $(1 \times 1)$  Brillouin Zone. Bild b) zeigt einen Fit der Banddispersion mit zwei verschiedenen Methoden. Die vertikalen Balken kennzeichnen eine verringerte Intensität des Bandes, welches auf eine Wechselwirkung mit Zuständen von Defektatomen zurückzuführen ist. Diese formen mit dem Band eine Fano-Resonanz. Die Energie ist relativ zum Ferminiveau angegeben. Das Valenzband-Maximum des Si-Substrats (VBM) ist mit horizontalen Strichen gekennzeichnet.

#### 4. Silber auf Silizium: Eine Einführung

schritt wieder präpariert werden, indem Ag-Adatome auf die Ag- $\sqrt{3}$ -Oberfläche aufgebracht wurden. Die entstehende Bandstruktur wurde mit Hilfe von ARPES [17, 122] und ARUPS [37] vermessen. Die Ag- $\sqrt{3}$ -Oberfläche hat 3 Bänder. Das S<sub>2</sub>- und S<sub>3</sub>-Band liegen unterhalb des Fermi-Niveaus und zeigen nahezu keine Dispersion verglichen mit dem S<sub>1</sub>-Band (vgl. Abb. 4.14). Das S<sub>1</sub>-Band liegt über dem Fermi-Niveau und kann durch Adsorption von Silberadatomem energetisch nach unten verschoben werden. Es ist parabolisch geformt (Elektronenleitung vgl. Abb. 4.15), was auf einen metallischen Charakter hindeutet. Ohne Silber Adatome liegt das S<sub>1</sub>-Band sehr nahe am Fermi-Niveau. Dies ist ein Zeichen für einen halbmetallischen Charakter der Probe, da die Bandlücke nur einige 100 meV groß sein kann (vgl. Abb. 4.14).

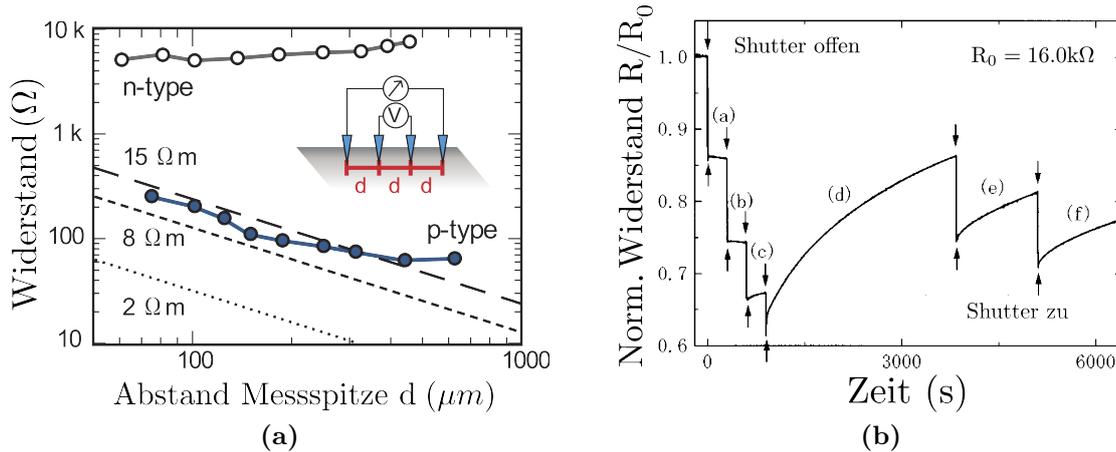
Crain et al. hat dieses Verhalten des S<sub>1</sub>-Bandes vermessen und konnte dessen metallischen Charakter unter Adsorption von Silber-Adatomen experimentell bestätigen (vgl. Abb. 4.15). Leider ist es ihm nicht gelungen, eine klare Beziehung zwischen der Menge an aufgebrachtem Silber und der Elektronen Dichte im S<sub>1</sub>-Band herzustellen.

#### 4.4.4. Elektrische Leitfähigkeit der Ag- $\sqrt{3}$ -Rekonstruktion

Die Leitfähigkeit der Ag- $\sqrt{3}$ -Rekonstruktion wurde mit Hilfe von 4 Punkt Messungen sehr genau bestimmt [34, 75]. Hierbei werden 4 Spitzen (z.B. STM-Spitzen) in Kontakt mit der Probe gebracht und in einer bestimmten geometrischen Form angeordnet. Ein einfaches Beispiel ist die lineare Anordnung der 4 Messspitzen. Hierbei wird mit den äußeren beiden Spitzen ein bekannter Strom durch die Probe geschickt und der Spannungsabfall zwischen den beiden inneren gemessen. So kann man stromfrei den Widerstand in Abhängigkeit vom Abstand der Spitzen feststellen und somit den Kontaktwiderstand komplett ignorieren. Problematisch wird es nur dann, wenn die inneren Spitzen selber das zu messende System z.B. durch Penetration der Oberfläche stören.

Grey et al. [34] hat mit dieser Messmethode festgestellt, dass die Ag- $\sqrt{3}$ -Rekonstruktion einen metallischen Charakter besitzt (vgl. Abb. 4.16a), was im klaren Widerspruch zu dem aus dem HCT-Modell gefolgertem halbmetallischen Charakter der Ag- $\sqrt{3}$ -Oberfläche steht. Dieser Widerspruch kann gelöst werden, wenn man annimmt, dass die von Grey et al. gemessene Oberfläche nicht dem HCT-Modell entspricht. Die Messungen von Matsuda et al. lassen weiter erkennen, dass dieses metallische Verhalten nur für ein n-dotiertes Substrat messbar ist (vgl. Abb. 4.16). Im Falle eines p-dotierten Substrates ist der Einfluss des Volumens des Substrates nicht mehr vernachlässigbar, da die Schottky-Barriere viel kleiner ist als im Falle des n-dotierten Substrates. Das bedeutet, dass die Strompfade nicht mehr nur auf die Oberfläche begrenzt sind und man somit diese nicht mehr selektiv vermessen kann.

In der Tat wurde festgestellt, dass die Leitfähigkeit der Oberfläche maßgeblich von



**Abbildung 4.16.:** 4pp-Leitfähigkeitsmessung von Matsuda et al. [75] (a) und Nakajima et al. [87] (b). Die Beschriftungen sind ins Deutsche übersetzt worden. Im Bild a) sieht man eine 4PP-Messung der Oberflächenleitfähigkeit einer Si(111)-Probe mit einer Ag- $\sqrt{3}$ -Rekonstruktion. Die Leitfähigkeit der Ag- $\sqrt{3}$ -Oberfläche ist unabhängig vom Abstand der Spitzen ( $2d$  Verhalten) im Falle eines n-dotierten Substrates. Für ein p-dotiertes Substrat ist eine sehr deutliche Abhängigkeit erkennbar.

Im Bild b) sieht man die Abhängigkeit des *Widerstandes* von der zusätzlich aufgetragenen Silbermenge. Die Pfeile kennzeichnen hier das Öffnen (Pfeil nach unten) und das Schließen (Pfeil nach oben) des Shuttters eines Silber-Verdampfers. Bis zu einer kritischen Bedeckung von Silber nimmt der Widerstand beim Öffnen des Shuttters immer ab und bleibt nach dem Schließen zeitlich konstant. Nach Überschreiten der kritischen Bedeckung steigt der Widerstand wieder, was auf eine Nukleation des 2DAG hindeutet.

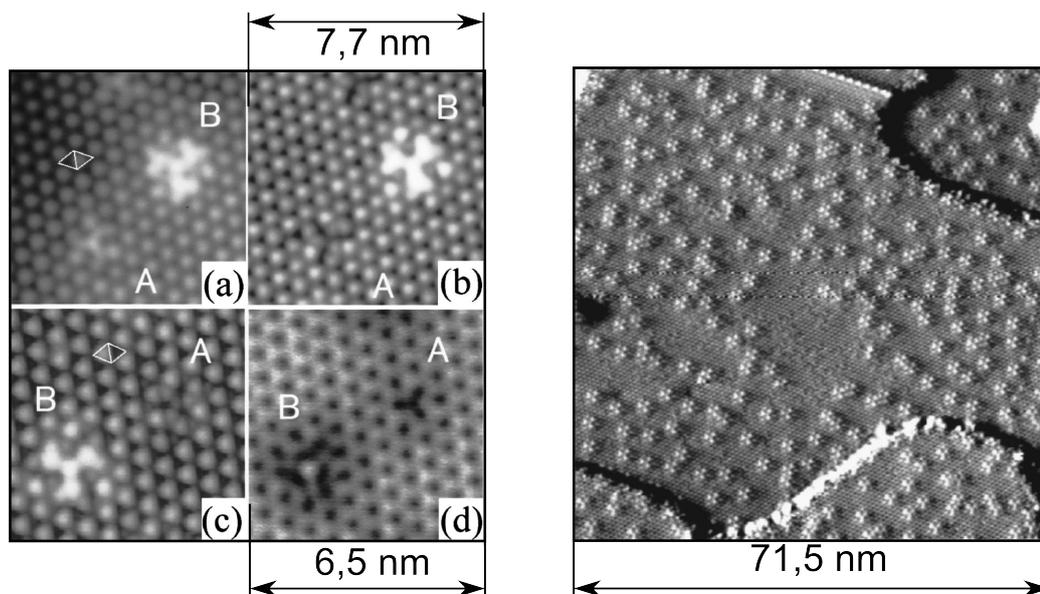
deren Dotierung abhängt. Es ist durchaus möglich, durch einen thermischen Desorptionsschritt die Leitfähigkeit von metallisch zu halbmimetallisch zu verändern. Diese Veränderung ist durch Aufbringen kleiner Mengen an zusätzlichem Silber reversibel [86, 87, 121] (vgl. Abb. 4.16b)).

#### 4.4.5. 2D Adatomgas (2DAG)

Um die elektrischen Eigenschaften und damit auch die plasmonischen Anregungen der Ag- $\sqrt{3}$ -Oberfläche erklären zu können, ist das 2DAG von Wichtigkeit [86, 88, 105, 121].

Werden Silberatome auf eine perfekte Ag- $\sqrt{3}$ -Oberflächen Rekonstruktion aufgebracht, so formen sie dort zunächst ein 2D-Adatom-Gas (2DAG). Dieses bildet sich, da die Silberatome auf der Oberfläche, im Gegensatz zu denen in der Ag- $\sqrt{3}$ -Schicht, nur sehr schwach gebunden sind. Raumtemperatur alleine reicht bereits aus, um die

#### 4. Silber auf Silizium: Eine Einführung



**Abbildung 4.17.:** STM-Bilder von Sato et al. [105]. Es wurde eine Längenskala hinzugefügt. Alle Bilder wurden bei  $T = 6\text{K}$  aufgenommen. Links haben jeweils die oberen und die unteren Bilder die gleichen Abmessungen. Die Tunnelströme und Spannungen sind Links: a)  $1,3\text{V}, 1,75\text{nA}$ ; b)  $1,0\text{V}, 1,0\text{nA}$ ; c)  $0,5\text{V}, 0,5\text{nA}$ ; d)  $-1,0\text{V}, 0,5\text{nA}$ . Hier bedeuten positive Spannungen unbesetzte Zustände und negative Spannungen besetzte Zustände. Bild a) und b) wurden auf einer IET+ Phase aufgenommen und Bild c) und d) auf einer IET- Phase. Mit A und B werden jeweils ein einzelnes Ag-Atom (Ag-Stern) bzw. ein Cluster von Ag-Atomen (Ag-Propeller) gekennzeichnet. In der Übersicht (rechts) erkennt man, dass sich die Ag-Propeller nahezu gleichmäßig über die Oberfläche verteilen.

Ag-Atome so schnell werden zu lassen, dass sie mit dem STM nicht mehr sichtbar sind. Da sie sich auf der Oberfläche frei thermisch bewegen, formen sie ein Silber Adatomgas. Erst unter  $62\text{K}$  erkennt man Anzeichen der sich bewegenden Ag-Atome in Form von Strichen im STM. Unterhalb von  $6\text{K}$  friert das 2DAG aus [105]. Das 2DAG scheint eine Art Dotierung der Oberfläche zu bewirken (siehe Kapitel 4.4.3). Steigt die Atomdichte über eine kritische Bedeckung ( $\Theta = 0,03\text{ML}$  [86, 87]) des 2DAG, so setzt eine Nukleation des 2DAG ein und die für die Dotierung zur Verfügung stehende Anzahl an Silberatomen wird verringert. Diese Nukleation findet an den Stufenkanten in Form von 3D-Ag-Kristallen statt [121]. Natori et al. bestätigen die Bildung von 3D Kristallen theoretisch im Rahmen des Gittergas-Modells für Bedeckungen oberhalb einer kritischen Temperatur [88]. Diese wirken dann als Reservoir von Ag-Atomen und bilden ein thermodynamisches Gleichgewicht mit dem 2DAG, welches die Dichte der Dotieratome konstant hält. Aus diesem Grund zeigt die Dichte des 2DAG eine starke Temperaturabhängigkeit [88].

Die Reservoirs an den Stufenkanten lassen sich durch einen Heizschritt bei 600 °C komplett beseitigen [121]. Allerdings fängt bei dieser Temperatur auch die Ag- $\sqrt{3}$ -Schicht an sich aufzulösen, so dass ein Kompromiss zwischen der Dotierung der Oberfläche und Bedeckung der Si(111)-Oberfläche mit der Ag- $\sqrt{3}$ -Rekonstruktion gefunden werden muss. Hierauf wird später bei der Beschreibung der Präparation näher eingegangen.

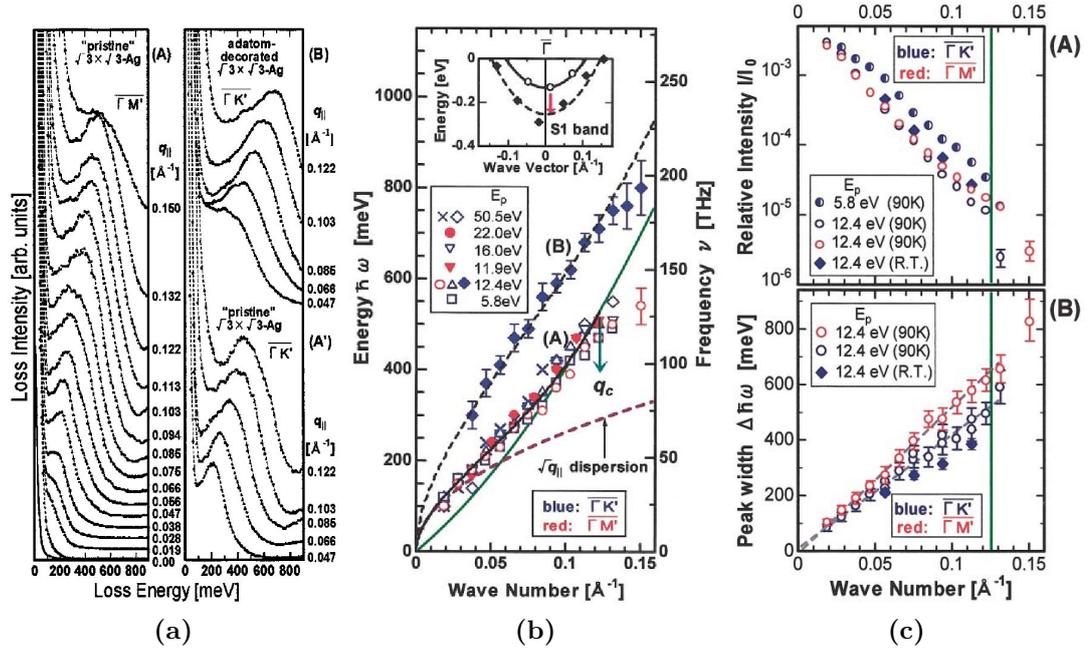
In Abbildung 4.17 werden mehrere STM-Aufnahmen eines ausgefrorenen 2DAG gezeigt. Bild a) stellt verschiedene mögliche Konfigurationen dar, die die Ag-Atome auf der Oberfläche annehmen können. Mit (A) sind hier die kleinsten vorkommenden Strukturen von Adsorbaten, mit (B) werden etwas größere Cluster gekennzeichnet. Es kann davon ausgegangen werden, dass die A-Strukturen nur aus einem einzelnen Ag-Atom bestehen, während die B-Cluster, oder auch Silber-Propeller, wahrscheinlich aus 3 Ag-Atomen aufgebaut sind. Sato et al. bezeichnen die A-Strukturen als (Silber-)Sterne und die B-Strukturen als (Silber-)Propeller [105]. Diese Nomenklatur soll hier beibehalten werden. Es ist weiter erkennbar, dass zumindest in Abbildung 4.17 d) der Kontrast in der näheren Umgebung um die Adsorbate verringert ist. Dies ist ein deutliches Zeichen dafür, dass die Elektronendichte am Fermi-Niveau durch die Anwesenheit dieser Adsorbate großflächig verändert wird. Da es sich bei diesem Bild um besetzte Zustände handelt, ist die Elektronendichte am Fermi-Niveau in der Umgebung der Adsorbate verringert. Dies deutet auf eine Art repulsiver Wechselwirkung mit den Elektronen hin, was auch zu der schwarzen Signatur der Adsorbate passt.

In der Übersicht in Abbildung 4.17 sind die Propeller auf der Oberfläche gleich verteilt, was eine repulsive Wechselwirkung zwischen den einzelnen Clustern vermuten lässt. Betrachtet man die Domänengrenzen, so erkennt man, dass sich dort Cluster beider Typen gehäuft auffinden lassen.

Sato et al. [105] haben weitere STM-Messungen bei 62 K gemacht, die die Silberadsorbate nur als Streifen erkennen lassen. Allerdings sieht man auch, dass bei diesen Temperaturen zumindest einige Silber-Propeller an die Stufenkanten gebunden werden. Das bedeutet, dass eine attraktive Wechselwirkung zwischen den Kanten und dieser Art von Clustern existiert. Gebundene Cluster kann man auch in den Messungen von Ueno et al. [121] feststellen. Allerdings lassen sich auf Grund der niedrigen Auflösung leider keine weiteren Details dieser Struktur erkennen. Zu vermuten ist, dass es sich hierbei auch um Silber-Propeller handelt.

#### 4.4.6. Plasmonen-Spektroskopie der Ag- $\sqrt{3}$ -Oberfläche

Nagao et al. haben die Ag- $\sqrt{3}$ -Oberfläche mit Hilfe von EELS untersucht [83] (vgl. Abb. 4.18). Hier sollen die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit präsentiert werden. Es konnte festgestellt werden, dass auf dieser Oberfläche ein 2D-Plasmon existiert. Dieses



**Abbildung 4.18.:** Die Bilder sind aus [83] entnommen. Bild a) zeigt EELS-Messungen mit einer primär Energie von 12,4 eV. Bild b) zeigt die aus den Spektren gewonnene Plasmon-Dispersion für verschiedene Primärenergien. Die Messungen wurden bei 90 K gemacht. Die mit (A) gekennzeichnete Dispersion ist auf einer "perfekten"  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Oberfläche gemessen (siehe Text) und die mit (B) gekennzeichnete Dispersion ist unter Adsorption von 0,15 ML zusätzlichen Silbers gemessen worden. Rote Kreise und Dreiecke geben Messungen auf einem n-Typ Substrat mit  $15 \Omega \text{m}$  an und der Rest wurde auf einem p-Typ Substrat mit einem Widerstand von  $0,05 \Omega \text{m}$  gemessen. Die gestrichelte und die durchgezogene Linie geben die RPA Dispersion (siehe Text)[75] an. Bild c) zeigt die Halbwertsbreite und die relative Intensität des Plasmons. Mit Grün ist sowohl in b) als auch in c) die Landaukante eingezeichnet, ab der die Landaudämpfung einsetzt.

scheint nicht von der kristallographischen Richtung abzuhängen und ist somit komplett isotrop in Bezug zu der Oberfläche. Da die Existenz des 2D-Plasmons unabhängig von der Dotierung des Substrates ist, ist es wahrscheinlich, dass es keine Eigenschaft von der Raumladungszone oder von dem Volumen des Substrates sondern eine intrinsische Eigenschaft der Oberflächenrekonstruktion ist. Stern hat im Rahmen der „non-local response theory“ mit Hilfe der „Random Phase Approximation“ (RPA) die Dispersion eines 2D-Plasmons berechnet [113].

$$\omega_{2D}(\vec{q}_{||}) = \sqrt{\frac{4\pi N_{2D} e^2}{\hbar(1 + \epsilon_{si})} \frac{\hbar}{2m^*} |q_{||}| + 6N_{2D}\pi \left(\frac{\hbar}{2m^*}\right)^2 |q_{||}|^2 + O(|q_{||}|^3)}. \quad (4.6)$$

#### 4.4. Ag- $\sqrt{3}$ -Rekonstruktion der Si(111)-Oberfläche

Das Modell beschreibt die Daten von Nagao et al. sehr gut (vgl. Abb. 4.18). Es ergibt weiter eine effektive Masse von  $0,3 m_e$  und eine Elektronendichte von  $1,9 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2}$ . Unter Adsorption von weiteren 0,15 ML Silber bleibt die effektive Masse nahezu konstant ( $0,34 m_e$  bis  $0,38 m_e$ ). Nur die Elektronendichte verändert sich zu  $(6-8) \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$ . Dieses Ergebnis stimmt mit den Erwartungen eines 2DAG überein. Die Dichte des 2DAG erhöht sich und damit auch die Elektronendichte des  $S_1$ -Bandes, während die Gitterstruktur der Oberfläche und damit auch die effektive Masse konstant bleibt. Es ist somit anzunehmen, dass das 2D-Plasmon eine Eigenschaft des  $S_1$ -Bandes ist. Dies passt auch mit den später präsentierten Messergebnissen dieser Doktorarbeit zusammen.

Mit Hilfe des Langmuir-Gurney Modells kann man die Elektronen bestimmen, die jedes Silberatom in das  $S_1$ -Band dotiert:  $\Delta Q = (0.35 - 0.51)e/Ag$  [83].

Betrachtet man die Halbwertsbreite und die relative Intensität des 2D-Plasmon Signals, so erkennt man keine signifikante Temperaturabhängigkeit. Dadurch kann eine Plasmon-Phonon-Streuung ausgeschlossen werden. Laut [83] findet eine Streuung des 2D-Plasmons an Defekten nicht statt, da sich beim Bedampfen der Ag- $\sqrt{3}$ -Oberfläche mit Ag-Atomen und damit Streuzentren zwar die Steigung ändert, aber eigentlich eine Parallelverschiebung der Halbwertsbreite zu erwarten wäre (vgl. Abb. 4.18). Leider verweisen die Autoren hier auf eine noch zu publizierende Arbeit, welche nach Rücksprache mit dem Autor nie erschienen ist. Der wahrscheinlichste Dämpfungsmechanismus, der Energie- und Impuls-Erhaltung gewährleistet, ist ein Zerfall in Elektron-Loch Paare durch Rutherford-Streuung oder Elektron-Elektron-Streuung.

Liu et al. [67] haben an dem 2D Ag- $\sqrt{3}$ -System bereits Dotierexperimente durchgeführt und sich den Einfluss von Adatomdotierung auf die Dispersion des 2D-Plasmons mit Hilfe von HR-EELS angeschaut. Leider wurde die Probe vor dem Dotieren nicht von eventuell vorhandenen Dotieratomen befreit, so dass ihre Angaben bezüglich der aufgetragenen Dotierung mit Vorsicht zu behandeln sind. Abgesehen von diesem Schönheitsfehler zeigen die Messungen ganz klar eine Abhängigkeit der Dispersion des Plasmons von der Ag-Dotierung, wie man es anhand der Stern'schen Formel erwarten würde. Liu et al. sehen einen Anstieg der Steigung der Dispersion für  $\Theta \approx 0,02 \text{ ML}$ , der sich bei  $\Theta \approx 0,05 \text{ ML}$  wieder reduziert. Dies wird als Effekt der Nukleation eines 2DAG interpretiert. Dieses bedeutet auch, dass sich das 2DAG vor der Nukleation in einem nicht Gleichgewichtszustand befunden haben muss.

Abschließend sollen hier noch einmal kritisch die wesentlichen Punkte besprochen werden. Dass ein 2DAG von Silberatomen auf der Ag- $\sqrt{3}$ -Oberfläche existiert und dass eine Nukleation desselben ab einer kritischen Bedeckung stattfindet, konnte ohne Zweifel gezeigt werden [86, 87, 105, 121]. Auch konnte gezeigt werden, dass die Nukleation an Stufenkanten und Domänengrenzen stattfindet [105, 121]. Allerdings soll hier nochmal darauf hingewiesen werden, dass die Dichte von Stufenkanten und Domänengrenzen

#### 4. Silber auf Silizium: Eine Einführung

stark von der Qualität des Substrates und von der Art der Präparation abhängt. Wird die Probe beispielsweise bei zu hohem Druck geheizt, kann es lokal zur Bildung von Silizium-Carbiden kommen, welche die Stufen des Substrates binden [127, 128]. Dadurch kann die Dichte der Stufenkanten deutlich nach oben verschoben werden und somit müsste auch die kritische Bedeckung, ab der eine Nukleation stattfindet, nach unten korrigiert werden. Viel interessanter ist da die Frage, wie viele Elektronen pro Silberatom dotiert werden. Hier gibt es noch keine konsistenten Informationen in der Literatur, zeigen doch die Ergebnisse der Plasmonenspektroskopie ( $\Delta Q = (0.35 - 0.51)e/Ag$  [83]) andere Ergebnisse als von ARPES Messungen ( $\Delta Q = 1e/Ag$  [86]).

## 4.5. Struktur, Rekonstruktion und elektronische Eigenschaften der Si(557)-Oberfläche

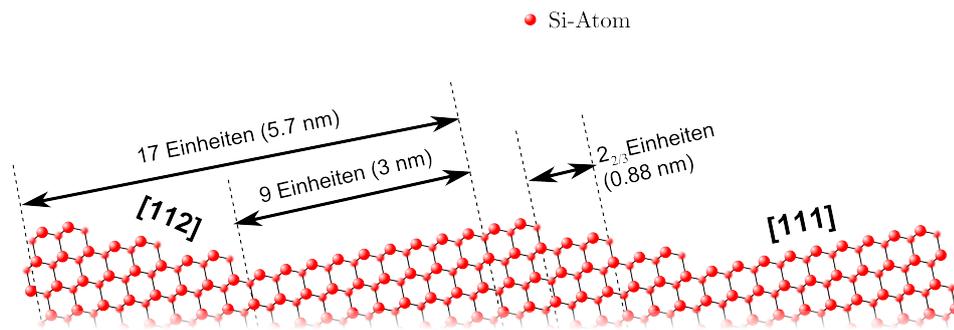
Für das Wachstum von Nanodrähten mittels Selbstorganisation ist ein entsprechend strukturiertes Substrat erforderlich. Zu diesem Zweck wird ein Si(557)-Substrat benutzt. Die kristallographische Struktur und elektronischen Eigenschaften dieser Struktur sollen hier diskutiert werden. Die genaue Struktur ist noch nicht endgültig geklärt. Wichtige Arbeiten sind hier die von Henzler et al. [43] sowie die von Oh et al. und Teys et al. [91, 117]. Weiter werden die kristallographischen Eigenschaften der  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Struktur, soweit bekannt, besprochen. Auch die weiteren möglichen Phasen der Ag-Rekonstruktion in Form von silberinduzierten Quantendrähten werden als parasitärer Effekt besprochen. Wichtig sind hier insbesondere die elektronischen Eigenschaften der atomaren Drähte, da sie bestimmen, ob und wie sich ein Plasmon in ihnen formen kann. Die Arbeit von Morikawa et al. [80] ist hier von besonderer Bedeutung.

In diesem Abschnitt wird der Ausdruck Quantendraht synonym für die silberinduzierten Quantendrähte benutzt.

### 4.5.1. Atomare Ordnung der Si(557)-Oberfläche

Wenn man ein Diamantgitter nicht genau entlang der z.B. (111)-Ebene schneidet sondern mit einem kleinen Winkel zu dieser, so spricht man entweder von einer vicinalen Oberfläche ( $\approx 0^\circ$  bis  $2^\circ$ ) oder von sogenanntem “high index” Material ( $> 2^\circ$ ).

Für den Fall einer Si(557)-Oberfläche muss der Kristall mit einem Winkel von  $9.45^\circ$  zu der  $[\bar{1}, \bar{1}, 2]$ -Richtung geschnitten werden. Durch diesen Winkel haben wir es jetzt nicht mehr mit einer ebenen, sondern mit einer gestuften Oberfläche zu tun. Die genaue Rekonstruktion der Oberfläche ist noch nicht endgültig geklärt. Es gibt im wesentlichen 2 Modelle, die von Teys et al. [117] und Oh et al. [91] vorgeschlagen wurden. Hier sollen nur die für diese Arbeit wichtigen Ergebnisse dieser Modelle besprochen werden. Gemein ist beiden Modellen, dass sich die Oberfläche der Si(557)-Struktur in eine (111)-Terrasse und in eine Dreifachstufe aufteilen. Das Auftreten dieser Stufenstruktur scheint unabhängig vom Fehlwinkel von mindestens  $\pm 1^\circ$  zu sein [53]. Die Richtung der Facette wird immer noch diskutiert. Während Kirakosian et al. eine (112) Facette sehen [54], kommen Henzler et al. zu einer (113) Facette [43]. Die Unterschiede dieser beiden Facetten sind allerdings so gering, dass davon ausgegangen werden kann, dass sich die beiden gerade genannten Arbeiten nicht direkt widersprechen. Vielmehr ist die experimentelle Genauigkeit zu gering, um einen direkten Unterschied sichtbar zu machen.



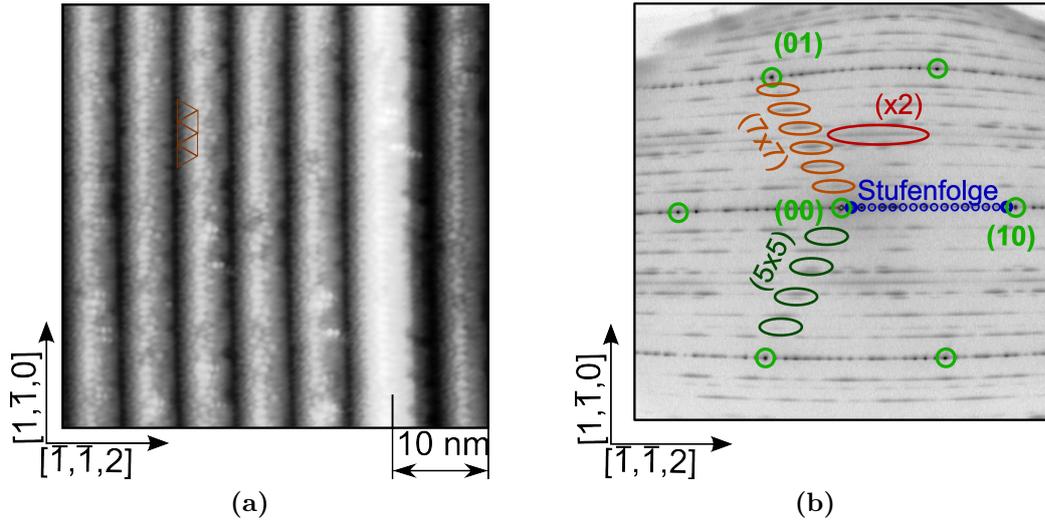
**Abbildung 4.19.:** Schema der Si(557)-Struktur unter der Annahme einer (112) Facette. Man erkennt die Si(557)-Einheitszelle. Sie besteht aus 17 Si Einheitszellen und ist 5,7 nm groß. Die Stufen selber bestehen aus  $2\frac{2}{3}$  Einheitszellen und sind 0,88 nm groß. Die Si Einheitszellen sind durch schwarze Linien beschrieben und die roten Kreise stellen die Siliziumatome dar. Die scharfen Kreise sind jeweils etwas mehr im Vordergrund und die unscharfen etwas mehr im Hintergrund (vgl Abb. 4.4).

Weiter ist gesichert, dass die Einheitszelle der Si(557)-Oberfläche eine Periodizität von 5,7 nm hat und aus 17 Si Einheitszellen besteht (vgl. Abb. 4.19). In Beugungsexperimenten zeigt sich diese Periodizität in Form des „Stufenfolge“ (vgl. Abb. 4.20). Dieser besteht aus 16 Maxima, die sich in  $[\bar{1}, \bar{1}, 2]$ -Richtung zwischen den Si-Reflexen anordnen (vgl. Abb. 4.20c). Die Anzahl der Reflexe entspricht der Anzahl der Si(111)-Einheitszellen pro Si(557)-Einheitszelle. Der in der SPA-LEED-Messung erkennbare ( $\times 2$ )-Reflex wird durch Dimere hervorgerufen, welche parallel zu den Stufen orientiert sind. Beide Modelle nach Oh et al. und Teys et al. beschreiben diese Art von Dimeren, unterscheiden sich allerdings in der genauen Position.

Die Terrassen rekonstruieren in Form von halben Einheitszellen der  $(7 \times 7)$ -Struktur, wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben. Hierbei wird jeweils abwechselnd eine Halbzelle mit und eine ohne Stapelfehler nebeneinander gesetzt [53]. Welche der beiden halben Einheitszellen genau die mit und die ohne Stapelfehler ist, ist zur Zeit nicht bekannt. Es ist auch anzunehmen, dass der energetische Unterschied zwischen den beiden möglichen Anordnungen sehr gering ist. Daher werden wahrscheinlich auch beide vorkommen.

Schaut man sich die Lage der  $(7 \times 7)$ -Halbzellen auf den Si(111)-Terrassen an, so erkennt man, dass die Basisvektoren der  $(7 \times 7)$ -Struktur einen  $30^\circ$  Winkel mit den Stufen bilden. Der Reihenabstand berechnet sich zu:

4.5. Struktur, Rekonstruktion und elektronische Eigenschaften der Si(557)-Oberfläche



**Abbildung 4.20.:** Das STM-Bild zeigt eine reine Si(557)-Oberfläche (1,5 V, 0,04 nA). Die halben Einheitszellen der (7×7)-Struktur sind mit orangenen Dreiecken eingezeichnet. Rechts sieht man eine SPA-LEED Messung einer reinen Si(557)-Oberfläche aufgenommen bei 93 eV.

$$a_{\text{row}} = a_{(111)} * \cos(30^\circ) \quad (4.7)$$

$$= \frac{\sqrt{3}a_{(111)}}{2} \quad (4.8)$$

$$= 3,326 \text{ \AA} . \quad (4.9)$$

Zusammen mit dem Winkel zwischen (111) und (557) und der Anzahl von Silizium Einheitszellen pro (557) Einheitszelle ergibt sich die Größe der Si(557)-Einheitszelle zu:

$$a_{(557)} = 17 \cdot \frac{a_{(\text{row})}}{\cos(9.45^\circ)} \quad (4.10)$$

$$= 57,317 \text{ \AA} . \quad (4.11)$$

Dieser Wert stimmt mit denen in der Literatur sehr genau überein [54].

DFT-Berechnungen haben gezeigt, dass gerade die halbe Einheitszelle der (7×7)-Struktur die Terrasse stabilisiert. Vergrößert man die Terrasse beispielsweise um 3 weitere Si Einheitszellen, so entstehen ungesättigte Bindungen, welche die Formierung einer (5×5)-Rekonstruktion energetisch günstiger machen. Das bedeutet aber auch, dass parallel zu den Stufen die Terrassen einheitlich sind. Nur orthogonal zu den Stufen kann

#### 4. Silber auf Silizium: Eine Einführung

man verschiedene Rekonstruktionen beobachten [53, 54].

Ist ein Fehlwinkel zwischen der (557) Oberfläche und der realen Oberfläche vorhanden, dann wird eine Reduktion der Oberflächenenergie durch eine Vergrößerung der Terrassen erreicht. Es hat sich gezeigt, dass Fehlwinkel von mindestens  $\pm 1^\circ$  dadurch ausgeglichen werden können, dass eine entsprechende Anzahl von  $(5 \times 5)$  rekonstruierten Terrassen in eine sonst ausschließlich  $(7 \times 7)$  rekonstruierte Oberfläche eingebaut werden [53].

Eine weitere Möglichkeit für das Auftreten einer  $(5 \times 5)$ -Rekonstruktion ist ein fehlerhafter Präparationsschritt, der zu einer Stufenanhäufung führt. Hiermit ist das Zusammenlaufen von Stufen und die damit einhergehende Vergrößerung der Terrassen gemeint. Die korrekten Schritte für die Präparation der Oberfläche werden in Kapitel 5.1 besprochen.

Die atomare Struktur der Dreifachstufe ist leider noch nicht endgültig geklärt. Hier gibt es verschiedene Modelle, die sich im wesentlichen in der Position der Dimere und Si-Adatome auf den Stufen unterscheiden [91, 117]. Die Validität der Modelle ist noch nicht endgültig geklärt [130], weswegen sie hier nicht im Detail besprochen werden.

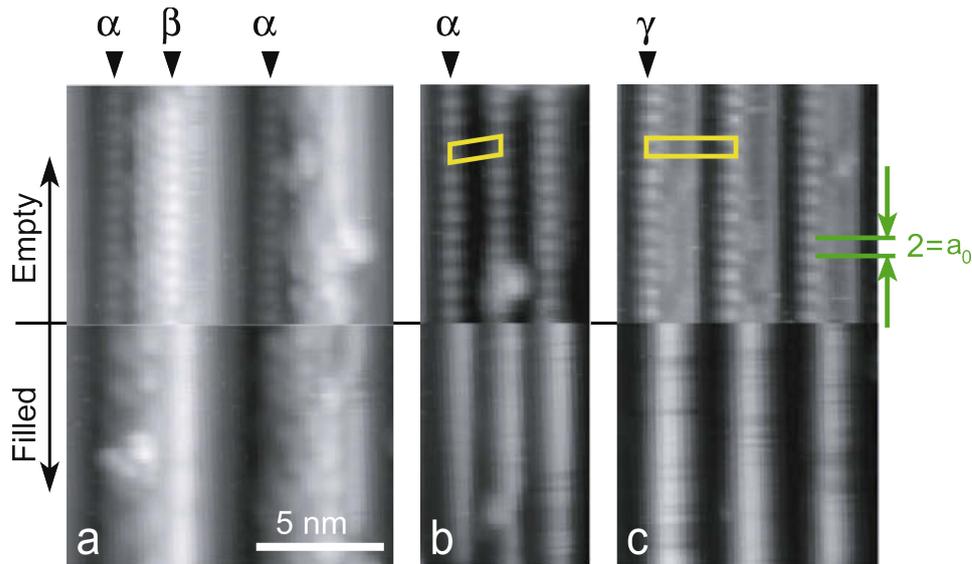
#### 4.5.2. Atomare Struktur der silberinduzierten Quantendrähte

Neben den  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähten sind die silberinduzierten Quantendrähte die zweite 1D Rekonstruktion der Si(557)-Oberfläche, die beobachtet wurde. Ihre atomare und elektronische Struktur soll hier besprochen werden. Dieser Teil geht im Wesentlichen auf die Arbeiten von Brand et al. und Yeom et al. zurück [150, 57, 80].

Die silberinduzierten Quantendrähte bestehen aus einer monoatomaren Kette von Atomen, die sich zum Einen auf den Si(111)-Stufen ( $\alpha$ -Typ) und zum Anderen auf den Si(112) Dreifachstufen ( $\beta$ -Typ) bilden. Die Bildung dieser beiden Typen von atomaren Drähten ist nicht zwingend auf eine Facette des Substrates beschränkt. Bei niedrigen Silber Bedeckungen ergeben sich eine Reihe von Umstrukturierungen der Si(557)-Oberfläche, die Quantendrähte beinhalten. Bei ungefähr 0.3 Monolagen ist die sogenannte „Hill and Valley“ (HaV) die dominante Phase (für eine genaue Beschreibung wird auf die Arbeit von C. Brand verwiesen [150]).

**HaV-Phase:** Die atomare Struktur dieser Phase entspricht der der Si(557)-Oberfläche. Sie hat eine Periodizität von 5,7 nm und eine Höhe von 0,93 nm [150, 57]. Allerdings ist im Unterschied mit der reinen Si(557)-Oberfläche keine  $(7 \times 7)$ -Rekonstruktion vorhanden. Vielmehr befinden sich verschiedene Arten von Quantendrähten auf der Oberfläche. Auf den Stufenkanten befinden sich 2 Drähte des Typs  $\beta$  und auf der Terrasse 2 Drähte des Typs  $\alpha$ .

**Phase-A:** Auch „Truncated (557)“ genannt. Diese Struktur ist eine einfach gestufte



**Abbildung 4.21.:** Bild a) zeigt eine STM Messung aus der HaV-Phase. Eingezeichnet sind die Positionen der verschiedenen Quantendrähte. Bild b) zeigt Phase A und Bild c) Phase B. Die Spannungen und Ströme sind  $\pm 1,0$  V, 2 pA (Bild a,b) und  $\pm 1,2$  V, 2 pA (Bild c). Die Einheitszellen der Drähte sind in Bild b) und c) eingezeichnet. Das Bild ist aus [80] entnommen

Si(557)-Facette. Das bedeutet, dass anstatt der Terrassen- und Dreifachstufen-Struktur nun die (557) Einheitszelle aus 3 entsprechend vergrößerten Stufen besteht. Alternativ ist es möglich, diese als 3 (111)-Terrassen zu bezeichnen. Auf diesen Terrassen bildet sich dann jeweils ein Quantendraht des  $\alpha$ -Typs. Diese Drähte können die Grenze zwischen einer A-Phasen Domäne und einer "Hill and Valley" Domäne überwinden.

**Phase-B:** Hierbei handelt es sich um eine (445) Facette mit einer Gitterkonstanten von  $8\frac{2}{3}a_{\text{row}} = 28,8 \text{ \AA}$ . Auf dieser Facette bilden sich ebenfalls silberinduzierte Quantendrähte. Diese sind vom Typ  $\gamma$ .

**Phase-C:** Diese Phase ähnelt der HaV-Phase sehr. Die Einheitszelle hat eine Breite von 5,7 nm und es befinden sich ebenfalls 2 Quantendrähte auf den Stufen und ein Draht auf der (111) Terrasse. Allerdings beträgt die Höhe dieser Struktur nur ungefähr 0,5 nm, viel weniger als die der HaV-Phase.

**Phase-C':** Diese Phase ist gleich der Phase-C, jedoch im Höhenprofil sehr viel flacher.

Die Quantendrähte selber haben folgende mögliche Strukturen:

**Typ  $\alpha$ :** Dieser Typ bildet sich in der HaV-Phase und der A-Phase. Die Drähte in den verschiedenen Phasen müssen vom gleichen Typ sein, da sie sich von der einen

#### 4. Silber auf Silizium: Eine Einführung

Phase in die andere ausbreiten und die Domänengrenze überwinden können. Er zeichnet sich durch eine  $2a_{(111)}$  Periodizität entlang der  $(1, \bar{1}, 0)$  Achse aus. Diese Modulation ist nur in STM-Messungen unbesetzter Zustände sichtbar. In den besetzten Zuständen ist keine Modulation erkennbar. Diese Art von Drähten bildet sich nur in Senken der Oberfläche. Das bedeutet, dass sie sich bevorzugt auf den (111) Terrassen der HaV- und der A-Phase bilden. Es ist auch interessant zu beobachten, dass die zwei benachbarten Drähte vom  $\alpha$ -Typ in der A-Phase gegeneinander verschoben sind. Die sich daraus ergebende Vergrößerung der Einheitszelle senkrecht zu den Stufen ist gerade die Größe der Si(557)-Einheitszelle: 5,7 nm

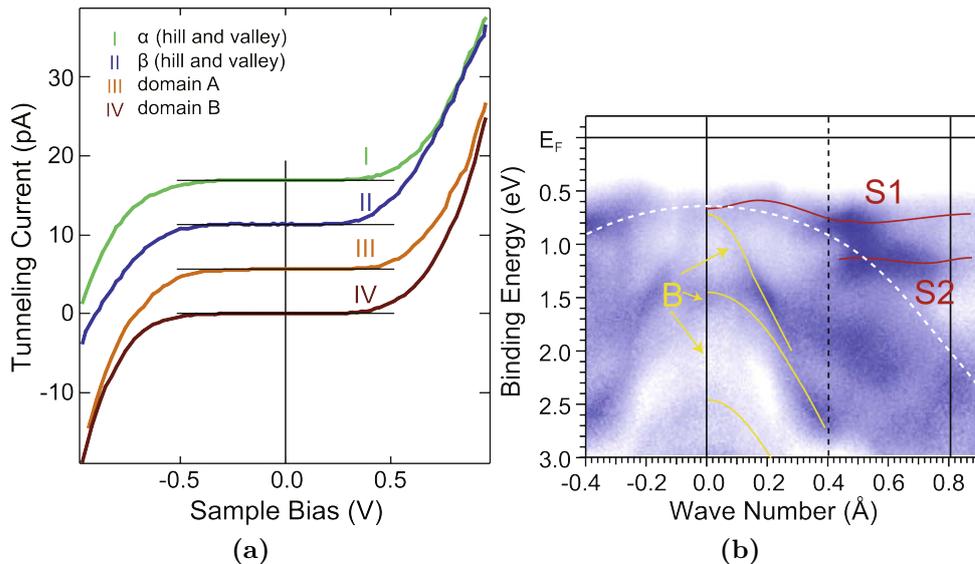
**Typ  $\beta$**  Diese Art von Drähten bildet sich ausschließlich in der HaV-Phase und hat eine  $2a_{(111)}$  Periodizität entlang der  $(1, \bar{1}, 0)$  Achse. Die Modulation der Drähte ist nur für leere Zustände sichtbar. Im gefüllten Zustand ist der Draht leicht verschoben. Man erkennt außerdem kleine Vorsprünge, die es in den Bildern für leere Zustände nicht gibt. Die Drähte werden nur auf Teilbereichen der Erhebungen der HaV Phase gebildet. Andere Teile sind nicht strukturiert.

**Typ  $\gamma$**  Dieser Typ wird nur in der Phase B beobachtet, hat aber ansonsten die gleichen Eigenschaften wie die Typen  $\alpha, \beta$ .

Die ähnliche Art der verschiedenen Draht-Typen lässt vermuten, dass sie aus den gleichen Sorten von Atomen bestehen. STS Messungen der Yeom Gruppe lassen ebenfalls vermuten, dass es sich bei all den Typen von Quantendrähten um ein und denselben Typ handelt, da sich die entsprechenden Kurven nicht qualitativ von einander unterscheiden [80].

#### 4.5.3. Bandstruktur von silberinduzierten Quantendrähten

Die Bandstruktur der Quantendrähte ist noch nicht abschließend geklärt. Duffin et al. [64] sehen mit inverser Photoemission ein Oberflächenband parallel zu den Drähten, welches das Fermi-niveau kreuzt und schließen daraus auf metallische Drähte. Morikawa et al. [80] zeigen mit STS und ARPES jedoch genau das Gegenteil und schieben die Ergebnisse von Duffin et al. auf eine Überinterpretation von deren Messergebnissen. Beide Arbeiten stimmen jedoch in sofern überein, als dass sie eine starke Anisotropie der Oberflächenbänder sowohl in ARPES als auch in inverser Photoemission sehen. Beide Gruppen untersuchten die Proben sowohl mit LEED als auch mit STM. In beiden Fällen konnte nachgewiesen werden, dass sich makroskopisch noch keine  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Phase ausgebildet hatte (LEED) und dass sich lokal Quantendrähte entstanden sind (LEED und STM). Die STM-Daten von Morikawa wurden im Kapitel 4.5.2 behandelt.



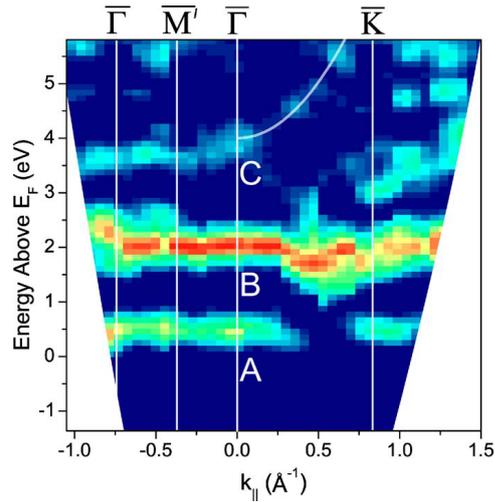
**Abbildung 4.22.:** Beide hier gezeigten Messungen wurden aus der Arbeit von Morikawa et al. entnommen [80] und beziehen sich auf eine Si(557)-Probe, die mit 0,2 ML Silber präpariert wurde. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur gemacht. Links werden STS-Messungen von den verschiedenen Typen von Quantendrähten gezeigt. Die Nullwerte sind durch schwarze Linien gekennzeichnet. Die Daten wurden über mehrere Datensätze gemittelt und jeweils über mehr als 10 Einheitszellen aufgenommen. Rechts wird eine ARPES Messung gezeigt. Die Intensität ist in Graustufen angegeben. Dunkler bedeutet höhere Intensität. Reziproke Gitterpunkte werden durch eine durchgezogene und die Zonengrenze der ( $\times 2$ )-Periodizität durch eine gestrichelte Linie dargestellt. Die weiße gestrichelte Linie gibt die ungefähre Position der Volumen Bandkante von Si(111) an. S<sub>1</sub> und S<sub>2</sub> bezeichnen die Oberflächen-Bänder und mit B sind Bänder des Si-Substrates gemeint.

Zu dieser Oberfläche wurden auch EELS-Messungen gemacht, die in Kapitel 5.3 vorgestellt werden. Sie geben weitere Indizien bezüglich eines nicht metallischen Charakters der silberinduzierten Quantendrähte.

Betrachtet man die Messungen von Duffin et al. (vgl. Abb. 4.23), so ist zu erkennen, dass in der Tat am Fermineiveau nur eine sehr geringe Intensität vorhanden ist. Diese wurden auf einem Si(557)-Substrat mit einer Silberbedeckung von 0,2 ML gemessen. Das Fermineiveau selber kann natürlich nicht gemessen werden. Allerdings wird die Tatsache, dass das Band A bei ungefähr  $\frac{1}{2}\Gamma$  verschwindet, als ein Kreuzen desselben mit dem Fermineiveau gewertet. Die anderen in der Messung auftretenden Bänder werden als Bildladungszustände interpretiert.

Morikawa et al. setzen mit ihrer Kritik an diesem Punkt an und sagen, dass die In-

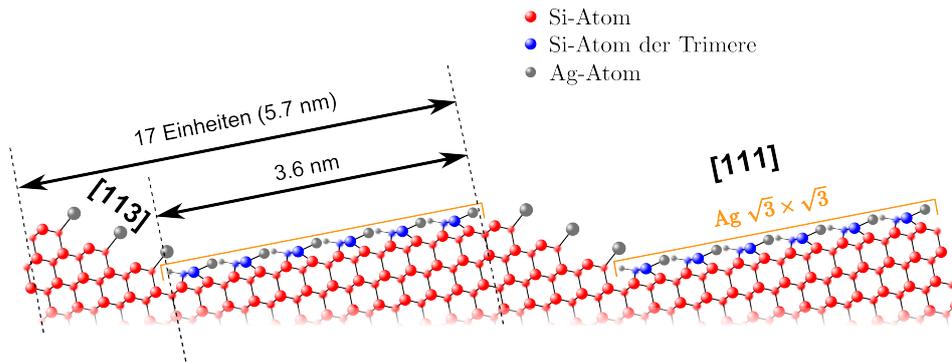
#### 4. Silber auf Silizium: Eine Einführung



**Abbildung 4.23.:** Es wird eine inverse Photoemissionsmessung von Duffin et al. [64] gezeigt. Hier wurde die zweite Ableitung nach der Energie aufgetragen, um Regionen mit größerer Krümmung deutlich zu machen. Die Richtung  $\bar{\Gamma}\bar{K}$  zeigt hierbei die Richtung parallel zu den Stufen an und  $\bar{\Gamma}\bar{M}'$  die dazu senkrechte.

tensität am Fermi-niveau nicht ausreicht, um eine geringe Absenkung des A-Bandes von einem Kreuzen unterscheiden zu können. Sie setzten diesen Messungen STS und ARPES Daten entgegen (vgl. Abb. 4.22). Diese wurden für ein Si(557)-Substrat mit einer Silberbedeckung von 0,3 ML gemacht. Die STS Daten wurden für die verschiedenen Typen von silberinduzierten Quantendrähten aufgenommen und zeigen qualitativ das gleiche Verhalten. Ähnliche Spektren wurden für verschiedene Bedampfungstemperaturen gemessen. Allen ist gemein, dass sie bei 0 V ein Plateau besitzen. Dieses ist ein klares Zeichen gegen einen metallischen Charakter der Quantendrähte. Die Bandlücke wird mit 0,5 eV angegeben. Dieses Ergebnis wird durch die ARPES Daten unterstützt. Diese zeigen, dass die Oberflächenbänder nahezu keine Dispersion besitzen, die stark genug wäre, um bis zum Fermi-niveau zu reichen.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass es plausibler ist, die Quantendrähte als nicht metallisch zu betrachten.



**Abbildung 4.24.:** Schema der Si(557)-Struktur mit  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Rekonstruktion (gelber Kasten vgl. Abb. 4.11). Man erkennt gut die Si(557)-Einheitszelle. Sie besteht aus 17 Si Einheitszellen und ist 5,7 nm groß. Die Stufen selber bestehen aus  $1\frac{2}{3}$  Einheitszellen und sind 0,554 nm groß. Die Orientierung der Stufen ist (113). Die Si Einheitszellen werden durch schwarze Linien gekennzeichnet, wobei die roten Kreise die Si Atome darstellen. Die scharfen Kreise sind jeweils etwas mehr im Vordergrund und die unscharfen etwas mehr im Hintergrund.

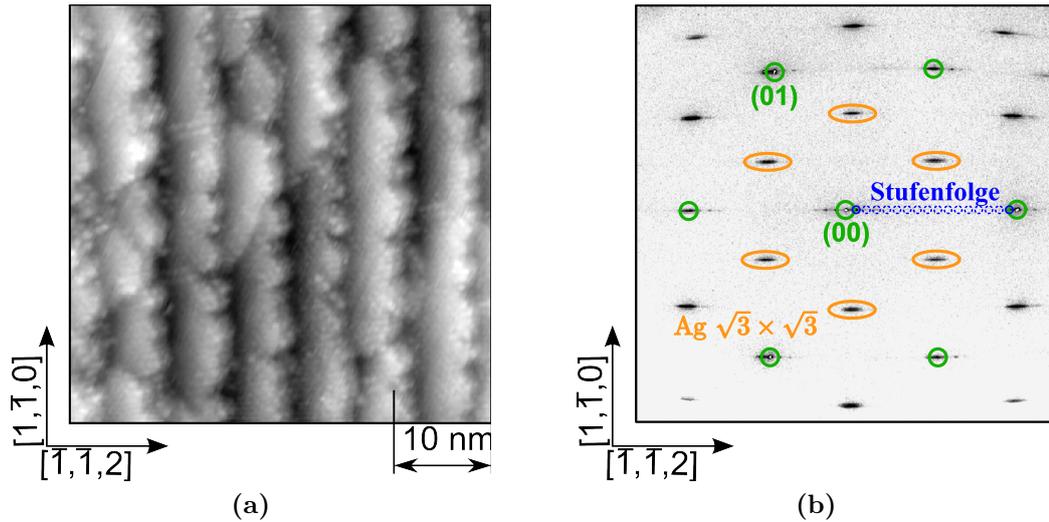
#### 4.5.4. $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähte

Ab einer Bedeckung von ca. 0,5 ML lässt sich ein  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Signal im SPA-LEED nachweisen, welches bei 1,0 ML sättigt. Eine entsprechende Messung wird in Abbildung 4.25b gezeigt. Deutlich ist eine Vergrößerung der Halbwertsbreite in Richtung  $[\bar{1}, \bar{1}, 2]$  zu erkennen, was durch die verringerte Strukturgröße orthogonal zu den Stufen begründet ist.

Im STM ist zu erkennen, dass sich, zumindest lokal, drahtartige Strukturen ausbilden (vgl. Abb. 4.25a), deren Topographie der entspricht, die auch für die Silber  $\text{Ag-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Rekonstruktion auf Si(111) gemessen wurde (vgl. Abb. 4.10b). Daher werden die Strukturen als  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähte interpretiert. Die gemessene Breite des Drahtes liegt bei ca. 3,6 nm und ist etwa 0,6 nm breiter als die der Si(111)-Terrassen bei einer reinen Si(557)-Oberfläche. Das bedeutet, dass die Facetten steiler werden müssen. Sie wandeln sich von einer Si(112) zu einer Si(113) Facette um [150]. Schematisch wird dies in Abbildung 4.24 gezeigt. Auch hier muss darauf hingewiesen werden, dass die atomare Struktur der Dreifachstufe nicht abschließend geklärt ist. Es wird vielmehr angenommen, da die Oberfläche mit weit mehr Silber bedeckt worden ist, als dem Flächenanteil der Terrassen entsprechen würde, dass auch die (113) Facetten eine gewisse Dekoration an Silber aufweisen müssen.

Klar ist jedoch anhand der gezeigten-STM Messung (4.25a), dass die Kanten der Terrassen, verglichen mit der reinen Si(557)-Oberfläche, sehr rau sind. Diese Rauigkeit ist allerdings nicht amorph sondern weist eine klare kristalline Struktur auf, deren Gitter-

#### 4. Silber auf Silizium: Eine Einführung



**Abbildung 4.25.:** Es werden Messergebnisse für eine Si(557)-Oberfläche nach Adsorption von 1,2 ML Silber gezeigt. Die STM-Messung wurde mit 2,0 V und 0,15 nA Tunnelstrom aufgenommen (entnommen aus [150]). Gut erkennbar ist die Rauigkeit der Stufen nach Adsorption von Silber. Die LEED-Aufnahme ist mit einer Primärenergie von 93 eV gemacht worden. Man erkennt gut die Silber  $\text{Ag}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Rekonstruktion in Orange. Auch die Stufenfolge ist erkennbar, wenn auch nicht so ausgeprägt wie für die reine Fläche (vg. Abb. 4.20b).

Orientierung	$[\bar{1}, \bar{1}, 2]$			$[1, \bar{1}, 0]$			
Breite/Länge (nm)	0,7	1,3	2,0	2,9	4,0	4,6	5,8
$\text{Ag}\sqrt{3}$ -Einheiten	1	2	3	5	7	8	10
Anzahl	3	12	11	7	18	7	2
Anteil (%)	11,5	46,2	42,3	20,6	52,9	20,6	5,9

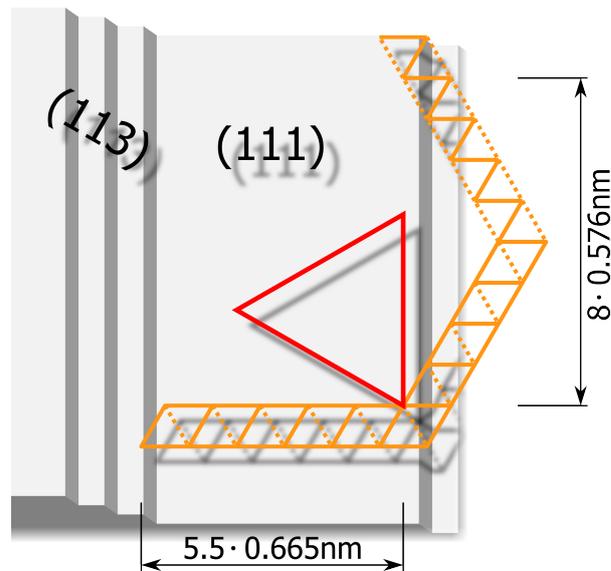
**Tabelle 4.1.:** Analyse der Stufenrauigkeit bei einer Bedeckung von 1,0 ML Silber auf Si(557). Die Analyse wurde anhand der Messdaten aus Abbildung 4.25a gewonnen. Entnommen aus [150]

konstante und Morphologie sehr gut zu der der  $\text{Ag}\sqrt{3}$ -Struktur der Nanodrähte passen. (vgl. Tabelle 4.1). Schematisch wird dies in Abbildung 4.26 gezeigt.

Berücksichtigt man die Kristallinität der Nanodrähte, so ergibt sich für eine Breite von 3,6 nm des Drahtes eine Breite von  $5,5 \text{ Ag}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$  Einheitszellen mit einer Gitterkonstanten von 0,665 nm. Der Abstand der Zellen untereinander in  $[1, \bar{1}, 0]$  Richtung ist dann 0,576 nm.

Sowohl lokal im STM als auch makroskopisch im SPA-LEED lässt sich bei diesen Bedeckungen kein Signal der silberinduzierten Quantendrähte mehr nachweisen. Daher ist davon auszugehen, dass die komplette Oberfläche mit  $\text{Ag}\sqrt{3}$ -Nanodrähten bedeckt

#### 4.5. Struktur, Rekonstruktion und elektronische Eigenschaften der Si(557)-Oberfläche



**Abbildung 4.26.:** Es wird eine schematische Skizze der Lage der  $\text{Ag-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Einheitszelle (orange) in einem  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodraht gezeigt. Die halbe Einheitszellen der  $(7 \times 7)$ -Rekonstruktion sind als Größenvergleich in Rot eingezeichnet.

ist. Diese Struktur scheint energetisch günstiger als eine Bedeckung mit silberinduzierten Quantendrähten zu sein, da sich die Oberfläche erst nach einer vollständigen Bedeckung mit diesen zu einem  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodraht umwandelt.

Für die später erfolgenden EELS-Messungen ist die elektronische Entkopplung der Nanodrähte von besonderem Interesse. Betrachtet man die STM Messung aus 4.25, so ist dies nicht zu erwarten. Vielmehr sind die Drähte dicht gepackt.

## 4.6. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde das benutzte Materialsystem eingeführt und die zum Verständnis der Arbeit nötige Literatur besprochen. Ein besonderer Wert wurde dabei auf die Si(111)-Oberfläche gelegt. Hier wurde die  $\text{Ag-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Rekonstruktion erklärt und das HCT-Modell nach Ding et al. [23] eingeführt. Dieses Modell ist besonders wichtig, da es eine theoretische Erklärung für das halbmetallische Verhalten einer ausgeheilten  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Oberfläche gibt. Dieses Verhalten konnte durch viele Experimente bestätigt werden, unter anderem durch ARPES Messungen von Zhang et al. [131].

Der häufig beobachtete metallische Charakter der  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Oberfläche resultiert aus einer Dotierung durch ein 2DAG. Dieses formt sich aufgrund der hohen Beweglichkeit der Silberadatomen. Oberhalb einer kritischen Bedeckung nukleieren diese an Stufenkanten oder Domänengrenzen zu 3D-Ag-Kristallen und bilden ein thermisches Gleichgewicht mit dem Adatomgas. Besonders interessant sind hier die Leitfähigkeitsmessungen von Nikajima et al. [86, 87] und die ARPES Messungen von Crain et al. [17] sowie die STM-Messungen von Sato et al. [105] und Ueno et al. [121].

Diese Erkenntnisse sind wichtig, um die Effekte beschreiben zu können, die auf der gestuften Si(557)-Oberfläche gefunden wurden. Dieses System ist grundlegend für diese Arbeit und wurde sowohl aus kristallographischer, als auch aus elektronischer Hinsicht beleuchtet. Die Literatur zu diesem System beschränkt sich auf die silberinduzierten Quantendrähte. Diese sind jedoch durch Arbeiten von Lipton-Duffin et al. [64] und von Morikawa et al. [80] sowohl mit STM als auch mit ARPES genauestens untersucht worden. Diese Arbeiten wurden diskutiert, um die atomare und elektronische Struktur dieser Quantendrähte einzuführen. Wichtig ist hier zum einen, dass sich diese Drähte nur unterhalb einer Silberbedeckung von 0,7 ML bilden und unterhalb von 0,3 ML Ag die Oberfläche dominieren. Zum andern wurde sowohl mit STS als auch mit ARPES gemessen, dass die silberinduzierten Quantendrähte unabhängig von deren Phase einen halbmetallischen Charakter besitzen. Damit können jegliche gemessene Plasmonen auf einer mit Silber bedeckten Si(557)-Oberfläche auf die  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähte bezogen werden.

Diese wurden am Ende dieses Kapitels besprochen. Hier wurden wichtige Arbeiten mit dem STM von C. Brand in seiner Masterarbeit diskutiert. Wichtig ist vor allem, dass sich die Terrassenbreite bei einer Bildung von  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähten um 0,6 nm auf 3,6 nm vergrößert. Auch ist die Struktur der Dreifachstufen von Interesse. Diese konnte von C. Brand zwar noch nicht atomar aufgelöst werden, jedoch zeigt sich, dass die Kristallinität der  $\text{Ag-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Rekonstruktion zu einer starken Rauigkeit des Terrassen-Stufen-Übergangs führt.

## 5. Plasmonen in 1D Strukturen

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Anisotropie der silberrekonstruierten Si(557)-Oberfläche auf die Dispersion des Plasmons untersucht. Es wird gezeigt, dass die Oberfläche die Anregung eines Plasmons mit 1D-Charakter erlaubt, wenn man sie mit mehr als 0,5 ML Silber bedampft. Dieses 1D-Plasmon kann im Rahmen eines in einen Quantentopf eingebetteten freien Elektronengases beschrieben werden. Das zugehörige Modell wurde von Inaoka entwickelt und wird genauer in Abschnitt 3.2.2 diskutiert. Weiter kann bestätigt werden, dass die silberinduzierten Quantendrähte halbleitend sind.

Zunächst wird die Präparation der Proben genauer beschrieben. Anschließend wird die Rekonstruktion der Oberfläche für verschiedene Mengen an Silber untersucht. Hierzu werden sowohl STM (entnommen aus [150]) als auch SPA-LEED Messungen gezeigt. Für die verschiedenen Bedeckungen werden dann abschließend EELS Messungen diskutiert und die Elektronendichte unter Annahme einer effektiven Elektronenmasse eines 2D-Plasmons berechnet. Hierzu wurden die Messdaten für eine Bedeckung von 1,0 ML, mit Hilfe des Modells von Inaoka gefittet.

Teile dieses Kapitels wurden bereits in [57] veröffentlicht.

### 5.1. Präparation der Probe

Da sowohl EELS als auch SPA-LEED integrierende Messmethoden sind, ist es wichtig eine möglichst homogene Probe zu präparieren. Die Schritte, um dies zu erreichen, werden hier kurz besprochen. Weiter wird auf mögliche Fehlerquellen hingewiesen und erläutert, wie diese umgangen werden können.

#### 5.1.1. Ex situ Präparation

Vor dem Einschleusen in die Kammer wurde die Probe ex situ gereinigt und daraufhin in den Probenhalter eingebaut.

## 5. Plasmonen in 1D Strukturen

Die Reinigung erfolgte mit der unten angegebenen Abfolge von Chemikalien für jeweils 15 min im Ultraschallbad.

1. Petroleumbenzin
2. Isopropanol
3. Aceton

Wichtig ist besonders der korrekte Einbau in den Probenhalter (vgl. Abb. A.4). Hierzu wurde die Probe an beiden Seiten zwischen 2 Si-Abstandhalter eingeklemmt, die mit einer Diamantsäge zugeschnitten wurden, um möglichst parallele Kanten sicherzustellen. Die Abstandhalter waren 480  $\mu\text{m}$  dick und stark n-dotiert ( $10 \Omega \text{ cm}$  bis  $20 \Omega \text{ cm}$ ). Da die Probe per Direktstrom geheizt wird und es sich bei Silizium um einen Heißeiter handelt, kann es vorkommen, dass sich Stromfäden ausbilden, die lokal zu einer sehr starken Temperaturerhöhung und schlussendlich zur Zerstörung der Probe führen. Eine schräg eingebaute Probe würde dazu führen, dass ein Weg zwischen den Kontakten kürzer wäre als die anderen. Somit würde die Bildung von Stromfäden begünstigt. Es wurde daher besonders darauf geachtet, dass die Kanten der Abstandhalter alle parallel waren und die Außenkanten der Probe zu den Kanten der Abstandhalter einen rechten Winkel bilden.

### 5.1.2. In situ Präparation

Um die  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähte zu präparieren, wurde ein selbstorganisierender Prozess benutzt. Hierzu wurde ein vicinales Si(557) verwendet, das in einem ersten Schritt von dem  $\text{SiO}_2$  befreit wurde. Das Abdampfen des Oxids erfolgt in zwei Schritten:

1. Zunächst wurde die Oberfläche und der Probenhalter thermisch gereinigt. Da das  $\text{SiO}_2$  bis zu  $650^\circ\text{C}$  stabil ist, wurde zunächst über einen längeren Zeitraum (mehrere Tage) die Probe auf  $500^\circ\text{C}$  gehalten. Dies war wichtig, da sich während des Heizens auch der Probenhalter aufheizt und Adsorbate auf diesem zu einem erhöhten Hintergrunddruck führen und die Probe verunreinigen können. Die Probe war zu diesem Zeitpunkt noch durch eine Oxidschicht geschützt und kann daher auch bei höheren Drücken (bis zu  $1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ ) bei den oben erwähnten Temperaturen gehalten werden. Anschließend erfolgt ein Heizschritt bei zunächst  $600^\circ\text{C}$  für 60 min und dann bei  $800^\circ\text{C}$  für 30 min.

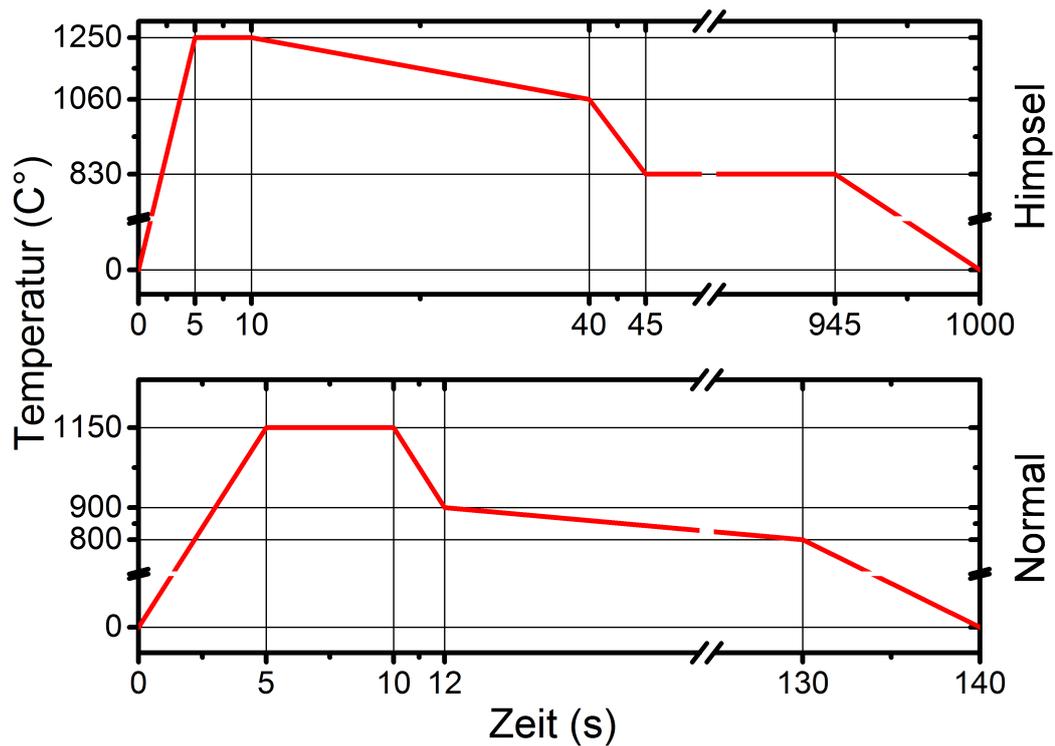
*Wichtig:* Dieser Schritt kann nur bei einer Probe, die durch eine Oxidschicht geschützt ist, durchgeführt werden, da sonst die Bildung von Karbiden begünstigt wird, welche bei einem späteren Heizschritt zu einer Refacettierung der Oberfläche führen kann [128].

2. Anschließend wurde das Oxid abgedampft und die Oberfläche ausgeheilt. Hierzu gibt es zwei verschiedene Verfahren: Das Verfahren nach Himpsel [54] und das hier entwickelte „normale“ Verfahren (vgl. 5.1). Bei beiden Verfahren wurde darauf geachtet, dass der Druck nie über  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar stieg. Eine Ausnahme bildet hier das Heizen im Himpsel-Verfahren auf  $1250^\circ\text{C}$ . Wie sich herausgestellt hat, ist die Probe bei diesen Temperaturen sehr unempfindlich auf Drücke bis zu  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar. Unterhalb von diesen Temperaturen würde jedoch ein solcher Druck die Probe zerstören.

Der wesentliche Unterschied der beiden Verfahren ist die maximale Temperatur. Prinzipiell bietet das Himpsel Verfahren eine bessere Probenqualität. Temperaturen von über  $1200^\circ\text{C}$  begünstigen allerdings die Bildung von Stromfäden, was zu einer Zerstörung der Probe führen kann. Daher wurde dieses Verfahren nur angewendet, wenn bereits eine Verunreinigung oder eine Refacettierung der Oberfläche stattgefunden hatte. Diese konnte durch das Himpsel Verfahren in vielen Fällen rückgängig gemacht werden.

Nach der Desorption des Oxids wurde die  $(7 \times 7)$ -Rekonstruktion der Oberfläche mit Hilfe von SPA-LEED Messungen kontrolliert. Eine solche Überstruktur kann sich nur auf einer, zumindest lokal, reinen Silizium Oberfläche bilden. Durch die verhältnismäßig große Einheitszelle der  $(7 \times 7)$ -Rekonstruktion und die Notwendigkeit einer langreichweitigen Ordnung der Oberfläche für ein klares Beugungssignal kann eine Verunreinigung sehr gut ausgeschlossen werden, falls ein entsprechendes Signal im SPA-LEED beobachtet werden kann. Ein Beispiel einer reinen Si(557)-Oberfläche wird in Abbildung 5.2a gezeigt.

Deutlich zu sehen sind die verschiedenen möglichen Rekonstruktionen. Die zur Einschätzung der Qualität der Oberfläche wichtige  $(7 \times 7)$ -Rekonstruktion und die  $(5 \times 5)$ , welche nur auf vergrößerten Si(111) existieren kann. Daher muss diese möglichst unterdrückt sein, was durch einen korrekten Ausheilschritt gewährleistet wird. In der Regel ist dies allerdings nicht möglich, da die  $(5 \times 5)$ -Rekonstruktion einen Fehlschnitt der Oberfläche ausgleicht (vgl. Abschnitt 4.5). Die Halbwertsbreite der  $(7 \times 7)$ -Reflexe muss in  $[\bar{1}, \bar{1}, 2]$  -Richtung (orthogonal zu den Stufen) im Verhältnis zu der in  $[1, \bar{1}, 0]$  -Richtung (parallel zu den Stufen) vergrößert sein, da hier, aufgrund der gestuften Oberfläche von Si(557), keine langreichweitige Ordnung vorliegt. Isotrope Reflexe sind somit ein sicheres Zeichen für ein Zusammenlaufen bzw. eine Vergrößerung der Breite der Terrassen. Dieses kann auch anhand der Anzahl der Reflexe der Stufenfolge beobachtet werden. Hier sollten 16 Maxima zwischen den Reflexen des Siliziums vorliegen, die direkt mit der Größe der Einheitszelle der Si(557)-Oberfläche korrelieren.



**Abbildung 5.1.:** Es wird der zeitliche Ablauf der Präparationsmethoden dargestellt. Oben wird die Methode nach Himpfel [54] gezeigt und unten die nach „Normale“ welche üblicherweise benutzt wurde (siehe Text). Bedeutender Unterschied der beiden Methoden ist die Höhe und Länge des 1. Heizschrittes. Bei Himpfel beträgt er 1250 °C für 5 s, normalerweise jedoch 1150 °C für 10 s.

Nach der Verifizierung der Qualität der Oberfläche wurde diese mit verschiedenen Mengen an Silber präpariert. Auch hier gibt es verschiedene Methoden (vgl. Abschnitt 4.3). Allerdings wird in dieser Arbeit ausschließlich das Bedampfen bei erhöhten Temperaturen (500 °C) und einem maximalen Hintergrunddruck von  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar benutzt. Diese Temperatur ist nötig, um die thermisch sehr stabile (7×7)-Rekonstruktion der Si(111)-Terrassen aufzubrechen. Hierzu wurde zunächst der Schwingquarz im Verdampfer mit Hilfe eines zweiten Schwingquarzes an der Probenposition kalibriert. Für eine Monolage an der Probenposition wurde eine Frequenzdifferenz von 34,5 Hz festgelegt. Diese Zahl wurde mit Hilfe von STM Messungen bestimmt [150] und stimmt nach Lu et al. (vgl. Abschnitt 3.4) mit der Theorie bis auf einen Fehler von 8 % überein. Die aufgebrauchte Menge an Silber wurde dann mit Hilfe des Schwingquarzes im Verdampfer durch Messen der Frequenzveränderung ermittelt. Dieses Verfahren ist experimentell am einfachsten umzusetzen und hat einen Fehler von unter 3 %, solange die Frequenzänderung unter 0,1 MHz bleibt (siehe Tabelle 3.1), was hier der Fall war.

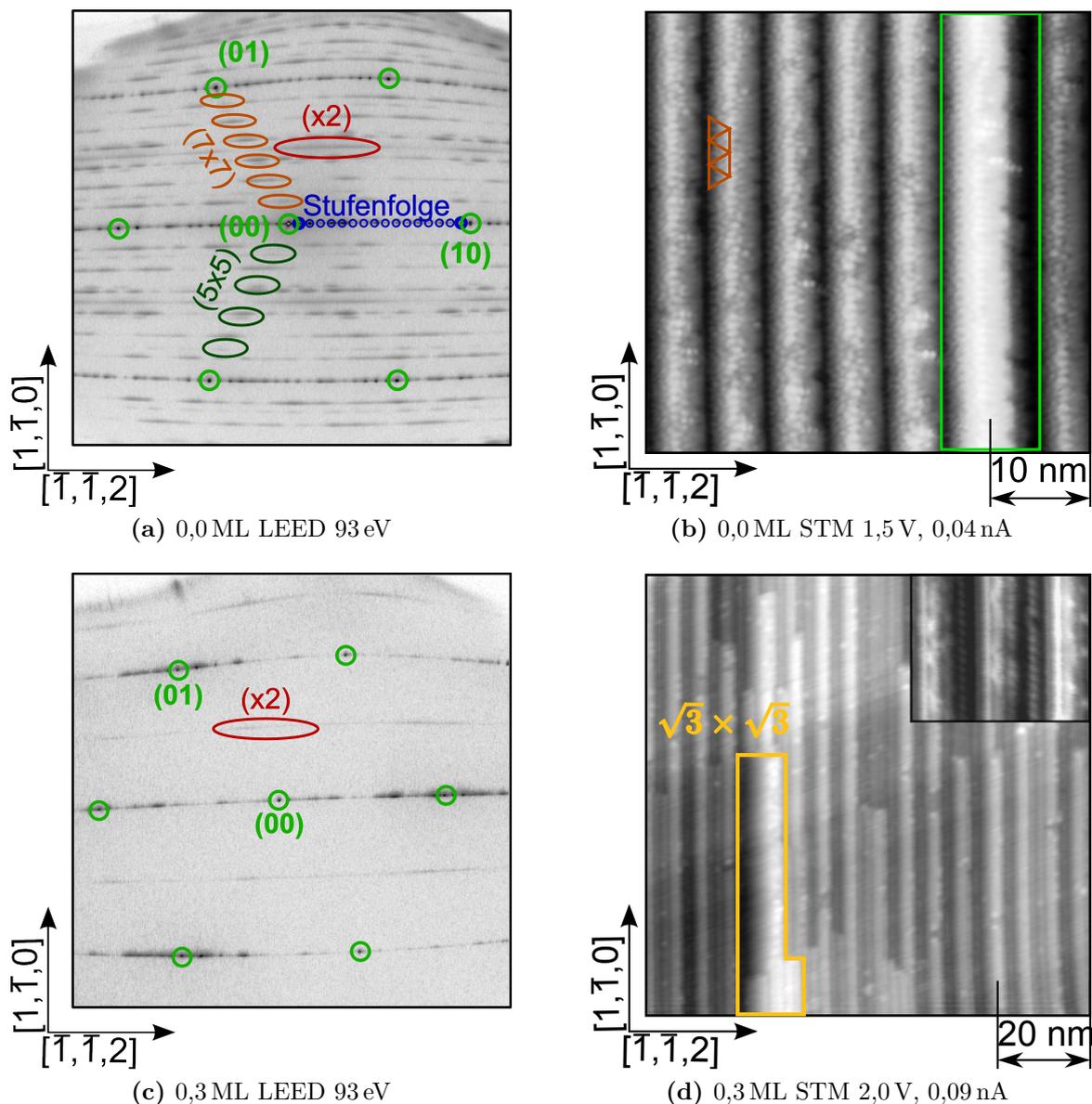
## 5.2. Rekonstruktion der Si(557)-Oberfläche bei Bedampfung mit Silber

Die Struktur, die bei der Bedampfung von vicinalen Si(557) mit Silber entstehen kann, wird in diesem Kapitel besprochen. Die atomare Struktur der silberinduzierten Quantendrähte und der  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähte wurde bereits in Kapitel 4 diskutiert. Hier soll vielmehr darauf eingegangen werden, welche Strukturen sich bei welchen Bedeckungen bilden, um die zum Verständnis der elektronischen Struktur wichtige Oberflächenmorphologie zu verdeutlichen.

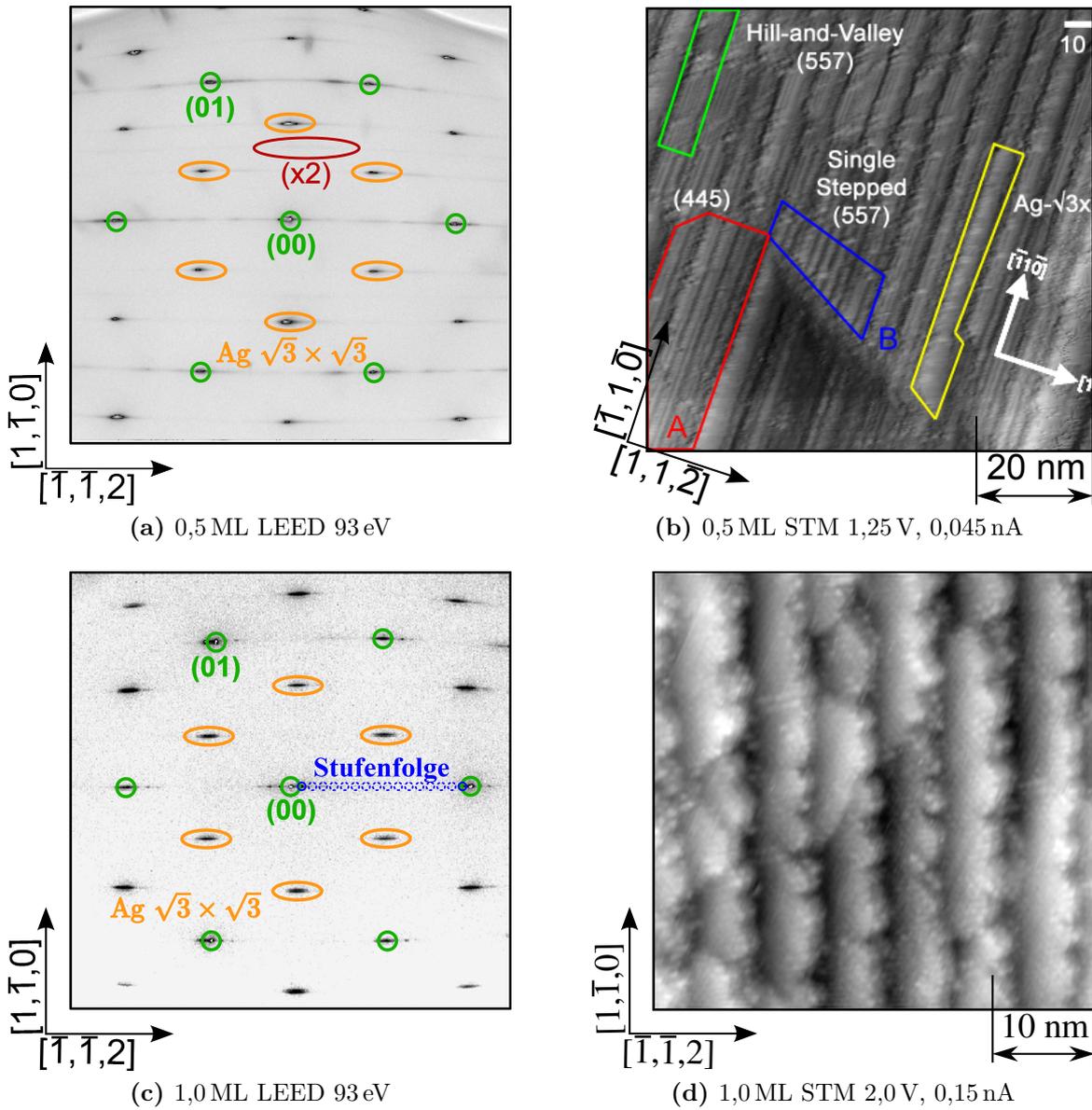
### 5.2.1. Dominierende Rekonstruktionen bei verschiedenen Bedeckungen

Nach der Desorption des  $\text{SiO}_2$  von der Oberfläche einer Si(557)-Probe zeigt sich die starke Anisotropie der reinen Oberfläche (vgl. Abb. 5.2b). Bei einer Bedampfung bis zu ca. 0,3 ML bilden sich entlang der Stufen Silber induzierte Quantendrähte aus. Die atomare Struktur dieser Drähte ist noch nicht abschließend geklärt. Jedoch ist anhand der Beugungsbilder klar (vgl. Abb. 5.2c), dass sie eine Periodenverdopplung entlang des Drahtes aufweisen. Dies macht sich in Form der ( $\times 2$ )-Reflexe bemerkbar. Durch die diffuse Intensität in  $[\bar{1}, \bar{1}, 2]$ -Richtung wird weiter deutlich, dass die Morphologie der Drähte untereinander unkorreliert ist. Dies kann auch durch STM-Messungen bestätigt werden. Der Einsatz in Abbildung 5.2d zeigt verschiedenen Quantendrähte. Diese Abbildung zeigt auch, dass es durch einen Überschuss an Silber lokal zu der Bildung von  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähten kommen kann. Diese lassen sich jedoch durch Elektronenbeugung nicht nachweisen (vgl. auch Morikawa et al. [80]).

Bei Bedeckungen von ca. 0,5 ML erscheint im LEED ein deutliches  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Muster, welches auf die Bildung von  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähten im makroskopischen Maßstab hindeutet (vgl. Abb. 5.3a). Die Transferweite eines SPA-LEED ist üblicherweise einige  $1 \cdot 10^3 \text{ \AA}$  [41, 108]. Da sich die Halbwertsbreite parallel zu den Stufen nicht wesentlich von der der Silizium Reflexe unterscheidet, kann die Länge der Nanodrähte mit der Transferweite abgeschätzt werden. Weiter ist ein stark unterdrückter ( $\times 2$ )-Reflex zu erkennen. Es liegt also eine Koexistenz der  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähte und der  $\text{Ag}$  induzierten Quantendrähte vor. Dies wird auch im STM deutlich (vgl. Abb. 5.3b). Hier sind eine Vielzahl von Strukturen zu erkennen. Die genaue Struktur der verschiedenen Phasen wurde in 4.5.2 besprochen und soll hier nicht weiter diskutiert werden. Jedoch wird deutlich, dass es energetisch deutlich günstiger ist, zunächst für eine komplette Benetzung der Oberfläche mit  $\text{Ag-}\sqrt{3}$



**Abbildung 5.2.:** In (b) wird eine überwiegend  $(7 \times 7)$  rekonstruierte Oberfläche gezeigt, deren halbe Einheitszelle durch orange Dreiecke angedeutet wird. Lokal kann eine  $(5 \times 5)$ -Rekonstruktion existieren (grüner Kasten). Entsprechende Signale sind in Abbildung (a) zu sehen. Hierbei gehört die Stufenfolge zu der Si(557)-Einheitszelle. Der gelb umrandete Bereich in (d) zeigt die lokale Bildung von  $\text{Ag}-\sqrt{3}$ -Nanodrähten. Der Rest der Oberfläche ist komplett mit den verschiedenen Typen von Quantendrähten bedeckt (vgl. Abschnitt 4.5.2), deren Signatur im SPA-LEED die  $(\times 2)$ -Reflexe sind. Die STM-Messungen wurden aus [150] entnommen.



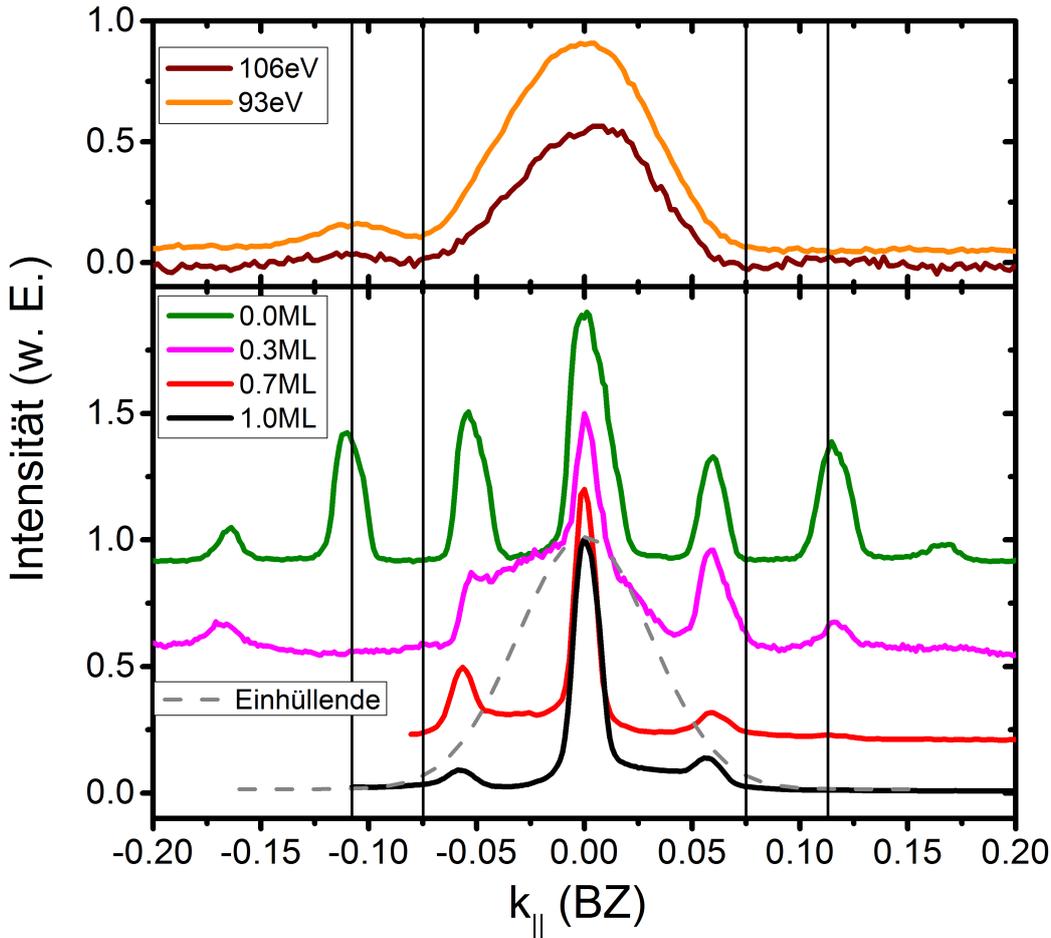
**Abbildung 5.3.:** Bei 0,5 ML (a)(b) ist eine Multidomänenstruktur erkennbar. Im SPA-LEED sind sowohl die Reflexe von den  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähten als auch die Reflexe der  $\text{Ag-Quantendrähte ((}\times 2\text{))}$  zu sehen. Die atomaren Strukturen in (b) wurden im Kapitel 4 näher diskutiert. Für eine Bedeckung von 1 ML (c)(d) ist die komplette Oberfläche mit  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähten belegt. Die STM-Messungen wurden aus [150] entnommen.

-Nanodrähten zu sorgen anstatt den Überschuss an Silber durch eine lokale Benetzung und ein Cluster-Wachstum aufzufangen (Stranski-Krastanov-Wachstum). Die silberinduzierten Quantendrähte bilden somit mit den  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähten ein Phasengleichgewicht, welches mit zunehmender Silberbedeckung zugunsten der  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähte verschoben wird.

Bei 1,0 ML ist die komplette Oberfläche mit  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähten bedeckt und im Beugungsbild fehlen die charakteristischen ( $\times 2$ )-Reflexe der Quantendrähte (vgl. Abb. 5.3b). Dafür ist die Intensität der  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Reflexe deutlich erhöht. Die Beobachtung passt zu den STM Bildern (vgl. Abb. 5.3d). Hier ist ebenfalls kein Anzeichen für die lokale Bildung von Quantendrähten erkennbar. Vielmehr bestätigt die STM-Messung die SPA-LEED Messungen und das Bild einer Oberfläche, die komplett mit  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähten bedeckt ist. Die Struktur dieser Drähte wurde bereits in Abschnitt 4.5.4 beschrieben. Wichtig ist hier, dass die Drähte dicht liegen. Die  $\text{Ag-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Struktur der Nanodrähte wird nur durch die (113) Stufen der zugrunde liegenden Si(557)-Oberfläche gestört. Mit anderen Worten sind die verschiedenen Drähte in der Höhe um 3 Si-Einheitenzellen versetzt und haben einen lateralen Abstand von ca. 2,1 nm, was zunächst jedoch kein Grund für eine strikte elektronische Trennung der Drähte untereinander sein sollte. Vielmehr würde man anhand der STM-Bilder von einer anisotropen, jedoch *nicht* 1D-Bandstruktur ausgehen. Auch ist die Halbwertsbreite der  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Reflexe bei 0,5 ML gegenüber der bei 1,0 ML vergrößert (vgl. Abb. 5.3a), was ebenfalls für eine teilweise Kopplung der Drähte spricht. Eine genaue Untersuchung der zwischen den  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähten liegenden Dreifachstufen ist mit dem STM sehr schwierig. Die atomare Struktur der Stufen ist selbst bei einer reinen Si(557)-Oberfläche noch nicht abschließend geklärt. Einen Hinweis kann jedoch die Entwicklung des Stufenfolge geben.

### 5.2.2. Die Veränderung der Stufenfolge durch Silber Adsorption

In Abbildung 5.4 wird die Entwicklung der Stufenfolge bei verschiedenen Bedeckungen verglichen. Interessant ist hier, dass sich die Position der Reflexe der Stufenfolge nicht verändert. Die Größe der Si(557)-Einheitszelle (vgl. Abb. 4.19) entspricht 17 Silizium Einheitszellen. Damit ergibt sich für den Abstand der Maxima der Stufenfolge ein Wert von  $k_{[\bar{1},\bar{1},2]} = 0,059 \% \text{BZ}_{\parallel}$ . Im Rahmen der Messgenauigkeit stimmt dies mit den gemessenen Werten überein. Im Gegensatz zu der Position der Reflexe verändert sich deren Intensität und nimmt für die weiter außen liegenden Maxima deutlich ab. Ab einer Bedeckung von ca. 0,7 ML entspricht die Einhüllende der Stufenfolge (vgl. Abb. 5.4) der Form der  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Reflexe gemessen in  $[\bar{1},\bar{1},2]$ -Richtung (parallel zur Stufenfolge und orthogonal zu den Stufen). Die Halbwertsbreiten dieser Reflexe sind dabei unabhängig von der Energie. Die gezeigten Schnitte im Impulsraum wurden entlang der  $[\bar{1},\bar{1},2]$ -Richtung



**Abbildung 5.4.:** Dargestellt sind die ersten 3 Ordnungen der Stufenfolge für Bedeckungen von 0,0 ML, 0,3 ML, 0,7 ML und 1,0 ML (unten). Die Intensität der Maxima hängt von dem atomaren Strukturfaktor ab. Die Messungen wurden bei einer Primärenergie von 93 eV aufgenommen. In der oberen Abbildung wird zum Vergleich eine Messung der  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Reflexe dargestellt. Die Messung wurde bei einer Bedeckung von 1,2 ML, orthogonal ( $[\bar{1}, \bar{1}, 2]$ ) zu den Stufen, aufgenommen. Deutlich ist zu erkennen, dass für eine Bedeckung von 1,0 ML und 0,7 ML die  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Reflexe eine Einhüllende der Stufenfolge bilden (graue Linie). Die Proben wurden jeweils bei 500 °C bedampft.

und bei 1,2 ML aufgenommen. Sie zeigen Nebenmaxima bei ca.  $(11 \pm 1) \% \text{BZ}_{||}$ . Die Position des Nebenmaximums ist mit dem des 3. Maximum des Stufenfolges identisch.

Beide Ergebnisse sind durch eine Faltung der beiden Strukturen erklärbar, was wiederum bedeutet, dass der atomare Strukturfaktor der Si(557)-Einheitszelle und der der  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähte identisch sein muss. Dies kann durch eine komplette Bedeckung der Stufenkanten mit Silberatomen erklärt werden. Eine Bedeckung mit silberinduzier-

## 5. Plasmonen in 1D Strukturen

ten Quantendrähten ist nicht ausreichend, wenn man sich die magentafarbende Kurve in Abbildung 5.4 anschaut. Die einzigen sonst übrigbleibenden Adsorptionsplätze sind offene Bindungen an den Stufenkanten. Somit ist von einer Dekoration der Stufenkanten bei einer Bedeckung von min 0,5 ML mit Silberatomen auszugehen. Es sei allerdings darauf hingewiesen, dass dieser Effekt nicht dominant ist. Durch die starke Unterdrückung des Effektes im Vergleich zu dem Maximum des Effektes können die Ag- $\sqrt{3}$ -Nanodrähte als unkorreliert angenommen werden. Dies passt auch zu der gemessenen Halbwertsbreite der Reflexe von  $0,16 \text{ \AA}^{-1}$ , was einer Breite der Terrassen von 3,9 nm entspricht. Dies passt sehr gut zu der mit STM gemessenen Breite von 3,6 nm.

## 5.3. Plasmonische Dispersionsrelationen für verschiedene Bedeckungen

Nach der Analyse der Struktur der verschiedenen Silberbedeckungen von Si(557)-Oberflächen werden nun die elektronischen Eigenschaften anhand von EELS-Messungen diskutiert.

Es ist bekannt, dass niedrigdimensionale Plasmonen eine Dispersion besitzen, die für hohe Wellenlängen verschwindet [97]:

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} E = 0$$

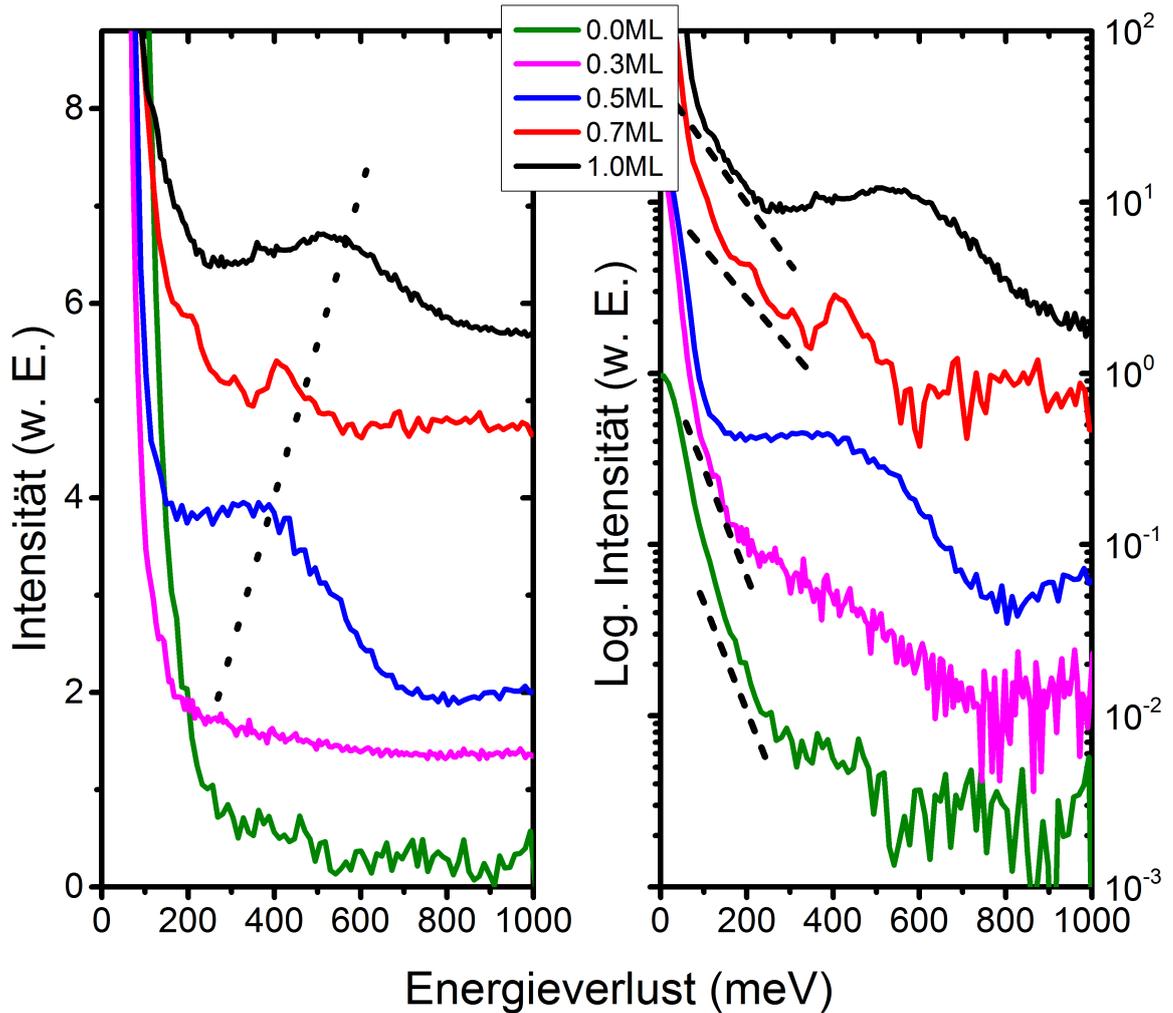
Für den Fall von 1D-Plasmonen wurde dies auch schon experimentell gezeigt [84, 103]. Zusammen mit der Abhängigkeit der Dispersion von der Elektronendichte (vgl. Abschnitt 3.2) am Fermi-niveau kann somit die Metallizität der Oberfläche anhand der Existenz eines 1D Plasmons abgeschätzt werden.

Wie in Abbildung 5.5 zu sehen ist, existiert ein Plasmon erst ab einer Bedeckung von ca. 0,5 ML. Bei diesen Bedeckungen ist die Oberfläche sowohl mit silberinduzierten Quantendrähten als auch mit Ag- $\sqrt{3}$ -Nanodrähten bedeckt (vgl. Abb. 5.3b). Bei ca. 0,3 ML existieren nur noch die Quantendrähte (vgl. Abb. 5.2d) und bei ca. 1,0 ML nur noch die Nanodrähte (vgl. Abb. 5.3d). Jedoch ist *nur* oberhalb von 0,5 ML ein Plasmon zu beobachten. Für niedrige Bedeckungen ist das EEL-Spektrum von dem der reinen Oberfläche nicht mehr zu unterscheiden. Daher können die silberinduzierten Quantendrähte als halbleitend angesehen werden.

Betrachtet man den Drudeuntergrund rechts in Abbildung 5.5 genauer, so wird deutlich, dass dieser für niedrige Bedeckungen sehr viel steiler wird als für Bedeckungen, bei denen ein Plasmon beobachtbar ist. Durch die starke Korrelation zwischen Drudeuntergrund und Leitfähigkeit (vgl. Abschnitt 3.3.3) unterstützt dies die obige Interpretation.

Die Bandstruktur der Quantendrähte wurde bereits von Morikawa et al. [80] mit STS untersucht. Sie konnten zeigen, dass bei allen Arten von silberinduzierten Quantendrähten keine Zustände am Fermi-niveau vorhanden sind. Dieses Ergebnis passt zu den oben diskutierten Resultaten der EEL-Spektroskopie. Die Eigenschaften der silberinduzierten Quantendrähte unterscheiden sich dabei stark von den goldinduzierten, obwohl die Struktur ähnlich ist. Diese Quantendrähte weisen ein deutliches 1D-Plasmon-Signal auf [66, 84].

Interessanterweise ändert sich die Intensität der Plasmonenreflexe nahezu nicht. Lediglich die Plasmonenreflexe schieben mit zunehmender Bedeckung zu höheren Energien.



**Abbildung 5.5.:** EEL-Spektren für verschiedene Bedeckungen: Die Messungen wurden bei einer Primärenergie von 20 eV und einem Impuls von 6 %  $BZ_{\parallel}$  parallel zu den Stufen aufgenommen. Aus Gründen der Übersicht werden die Spektren versetzt dargestellt. Links werden die Spektren bei einer linearen und rechts bei einer logarithmischen Skalierung gezeigt. Ein ausgeprägter Plasmonenverlust (gepunktete schwarze Linie links) ist nur oberhalb von 0,3 ML zu erkennen. Dieser schiebt allerdings deutlich zu höheren Energien. Auch der Drudeuntergrund (gestrichelte schwarze Linie rechts) ist erst bei Bedeckungen von mehr als 0,5 ML zu erkennen.

Der Grund hierfür ist noch nicht abschließend geklärt. Klar ist jedoch, dass die Positionen der Plasmonenreflexe mit der Elektronendichte am Fermi-niveau korrelieren. Daher könnte eine Erklärung eine erhöhte Dotierung der Oberfläche sein, ausgelöst durch die zusätzlich aufgebrachte Menge an Silber. Diese Interpretation passt mit den STM-Messungen zusammen, die bei 0,5 ML und 0,7 ML eine abnehmende Anzahl von halbmetallischen

### 5.3. Plasmonische Dispersionsrelationen für verschiedene Bedeckungen

Quantendrähten zeigen. Diese könnten Adsorptionsplätze von Donor-Atomen belegen und somit die maximal mögliche Anzahl an dotierten Elektronen begrenzen. Bei 1,0 ML existieren keine Quantendrähte mehr. Dies würde bedeuten, dass alle möglichen Adsorptionsplätze frei wären und die Elektronendichte ein Maximum erreicht. Eine mögliche Dotierung der  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Rekonstruktion konnte im 2D Fall bereits nachgewiesen werden [83]. Die Dotierung erfolgt in diesem Fall durch ein 2D-Adatom-Gas aus Silberatomen, welches in Abschnitt 4.4.5 bereits besprochen wurde.

Eine weitere mögliche Erklärung könnte eine veränderte Potentialbarriere der  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähte untereinander sein. Hierbei würden die silberinduzierten Quantendrähte als eine zusätzliche Potentialbarriere für die Elektronen im Leitungsband interpretiert. Der Einfluss der Potentialbarriere auf die Dispersion der 1D-Plasmonen ist noch nicht abschließend geklärt. Daher sind hier noch weitere Untersuchungen sowohl theoretischer als auch experimenteller Art notwendig. Ein möglicher experimenteller Ansatz wird in Kapitel 8.2 besprochen.

## 5.4. Dispersionsrelation der 1D Plasmonen

Da die Si(557)-Oberfläche erst ab einer Bedeckung von ca. 0,5 ML eine plasmonische Anregung zeigt, die auf das Wachstum von  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähten zurückzuführen ist, soll diese Rekonstruktion näher untersucht werden. Im Besonderen wird der 1D-Charakter der Plasmonen diskutiert und durch das Modell nach Inaoka [51] modelliert.

Im Folgenden wird ein Impulsübertrag parallel zu den Drähten (in  $[1, \bar{1}, 0]$ -Richtung) mit  $k_{\parallel}$  und orthogonal zu diesen (in  $[\bar{1}, \bar{1}, 2]$ -Richtung) mit  $k_{\perp}$  bezeichnet.

### 5.4.1. 1D-Verhalten

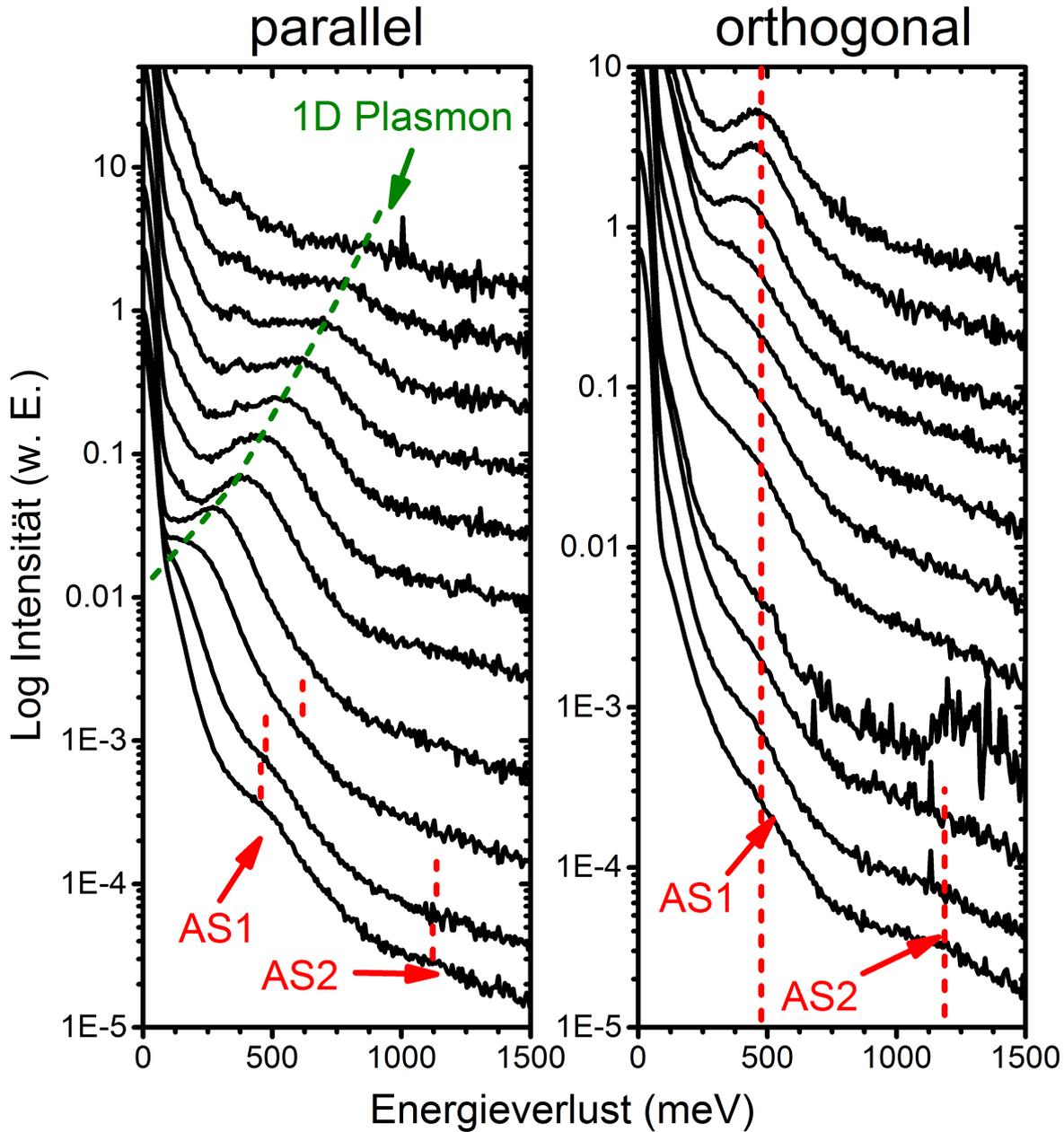
Wie in den STM-Messungen der 1,0 ML Phase von Si(557) zu sehen ist, sind die Nanodrähte dicht gepackt und werden nur durch die (113)-Facette getrennt. Diese hat eine Breite von ca. 2,1 nm. Dennoch wird gezeigt werden, dass die Facette ausreicht, um die Drähte klar zu trennen und ein 1D-Plasmon zu ermöglichen.

Zur Untersuchung der Dimensionalität der Nanodrähte wurde EELS (A.1.5) benutzt. Wie in den gemessenen Spektren in Abbildung 5.6 gezeigt wird, besitzen die  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähte nur in paralleler Richtung ( $[1, \bar{1}, 0]$ ) ein dispergierendes Verlustsignal. Orthogonal zu diesen ist ein lokalisierter Verlust bei 470 meV (AS1) und am  $\Gamma$ -Punkt ein weiterer Verlust bei ca. 1170 meV (AS2) sichtbar (vgl. Abb. 5.6). Interessanterweise verschwinden diese nicht für  $k_{\parallel} \neq 0$  sondern verschieben leicht zu höheren Verlusten, bis sie durch den grün markierten Verlust überdeckt werden. Der genau Verlauf der Dispersion der AS1 bzw. AS2 Moden ist dann nicht mehr erkennbar, jedoch müssen sie so nahe bei dem Plasmonverlust liegen, dass sie in seinem Drudeuntergrund verschwinden. Da sie für höhere Impulse ebenfalls nicht messbar sind, jedoch der Plasmonverlust bereits bei sehr viel höheren Verlustenergien liegt, müssen die AS1 bzw. AS2 Moden zu diesem konvergieren.

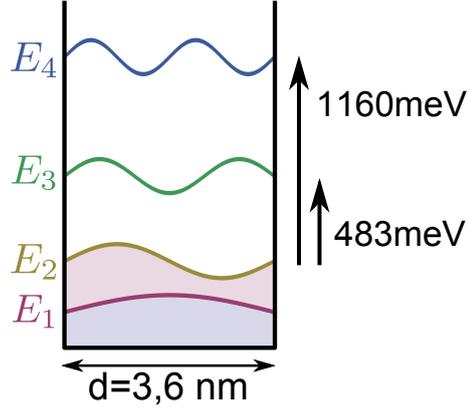
Im Rahmen des Modells nach Inaoka (3.2.2) werden solche konvergierenden Verluste als gekoppelte 1D-Plasmonen und Einzel-Elektronen-Anregungen zwischen den Quantentopfständen beschrieben. Die Validität dieses Modells und damit der Interpretation des grünen Verlustes als 1D Plasmon wird unten näher diskutiert.

Die gemessenen Signale können erklärt werden, wenn der Nanodraht als Quantentopf in orthogonaler Richtung verstanden wird. Schematisch wird dieser in Abbildung 5.7 gezeigt. Auf die  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähte angewendet hat der Topf eine Breite von ca. 3,6 nm.

Im Quantentopf bilden sich lokalisierte Moden aus, welche unter der Annahme einer effektiven Elektronendichte von  $0,3 m_e$  berechnet werden können. Diese effektive Masse kommt aus dem 2D-Fall und ist entnommen aus [83]. Nach folgender Formel



**Abbildung 5.6.:** Gezeigt werden EEL-Spektren für eine mit 1,0 ML Silber bedampfte Si(557)-Probe. Die Primärenergie war 20 eV. Die Spektren wurden bei sukzessiv höheren Impulsen parallel zur Oberfläche gemessen. Die Impulse unterscheiden sich dabei um  $0,0189 \text{ \AA}^{-1}$ , was 1 % BZ entspricht. Das jeweils erste Spektrum wurde bei  $\vec{K} = 0$  aufgenommen. Zur besseren Übersicht wurden diese vertikal verschoben. Links wird eine Messung parallel ( $[1, \bar{1}, 0]$ ) und rechts orthogonal ( $[\bar{1}, \bar{1}, 2]$ ) zu den Nanodrähten gezeigt. Links ist ein deutlich dispergierendes Maximum (grün) und zwei leicht dispergierende Maxima (rot) zu sehen. Rechts hingegen sieht man nur zwei lokalisierte Maxima (rot), die die gleichen Energien bei  $k = 0$  besitzen wie in paralleler Richtung (AS1 = 470 meV, AS2 = 1170 meV).



**Abbildung 5.7.:** Gezeigt wird der Quantentopf orthogonal zu den Drähten, wie er für die Berechnung der 1D-Plasmonen Dispersion in Abbildung 5.8 benutzt wird. Die eingezeichneten Energien von  $483 \text{ meV}$  und  $1160 \text{ meV}$  entsprechen den Subbandübergängen  $E_2 \rightarrow E_3$  und  $E_2 \rightarrow E_4$ .

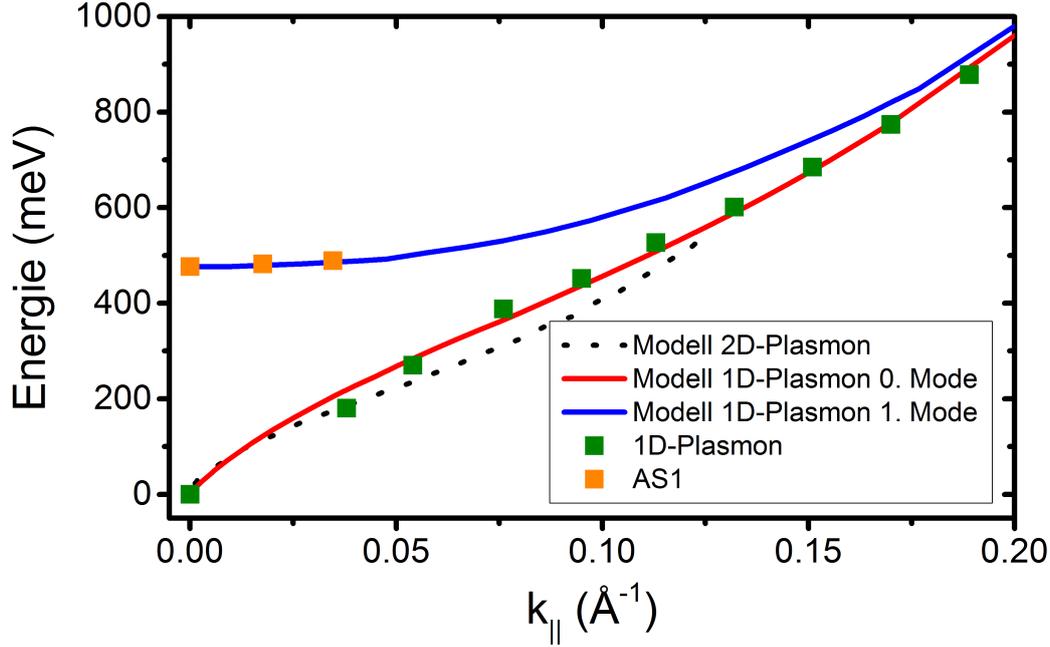
$$E_n = \frac{n^2}{4d^2} \frac{h^2}{2m^*} = n^2 \cdot 96 \text{ meV} \quad (5.1)$$

lassen sich Einzelelektronenanregungen berechnen zu:

$$E_{n \rightarrow m} = (m^2 - n^2) \cdot 96 \text{ meV} \quad (5.2)$$

Hierbei gilt:  $n, m \in \mathbb{N}$ ,  $d$  entspricht der Breite des Kastens und  $m^*$  der effektiven Elektronenmasse. Die in (5.1) berechnete Energie wurde für einen  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodraht bestimmt mit  $d = 3,6 \text{ nm}$  und  $m^* = 0,3 m_e$ .

Die in den Spektren gemessenen Energieverluste können durch Anregungen der einzelnen Bänder untereinander erklärt werden. Möglich ist dies durch Übergänge von  $E_{2 \rightarrow 3} = 483 \text{ meV}$  und  $E_{2 \rightarrow 4} = 1160 \text{ meV}$ . Diese Werte stimmen mit den gemessenen überein. Da keine weiteren Anregungen gemessen wurden, muss davon ausgegangen werden, dass die Energieniveaus  $E_1$  und  $E_2$  mindestens und das Niveau  $E_3$  höchstens teilbesetzt ist. Auch wenn für den Übergang  $E_{1 \rightarrow 2}$  aufgrund der Füllung der beiden Bänder angenommen werden kann, dass dieser unterdrückt ist, so müsste der Übergang  $E_{1 \rightarrow 3}$  mit einer Energie von  $774 \text{ meV}$  eigentlich beobachtbar sein. Die Intensität dieser Anregung müsste über der von  $E_{2 \rightarrow 4}$  liegen, da das  $E_1$  Niveau energetisch niedriger liegt als das  $E_2$  Band und damit eine erhöhte Füllung aufweisen müsste (vgl. Abb. 7.8). Dass dieser Übergang jedoch nicht beobachtet werden kann, muss davon aufgegangen werden, dass der Wirkungsquerschnitt einer solchen Anregung relativ zu den gemessenen unterdrückt ist. Mögliche Mechanismen werden z.B. in der Arbeit von Smerieri et al. [148] diskutiert. Für  $\text{DySi}_2$  auf vicinalen  $\text{Si}(111)$  wurde ebenfalls gezeigt, dass solche lokalisierten Anre-

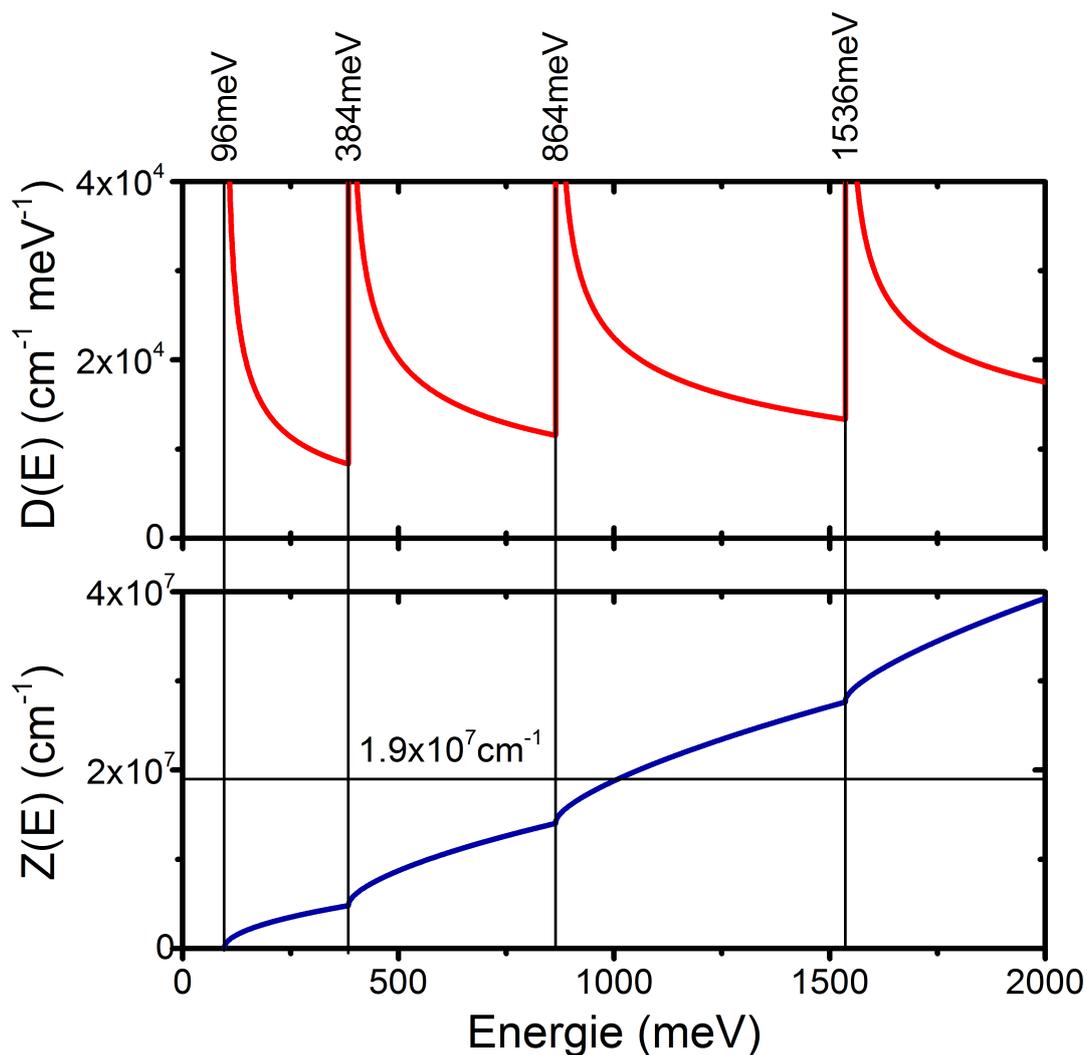


**Abbildung 5.8.:** Die gezeigten Messpunkte sind Ergebnis eines Fits der in 5.6 gezeigten Spektren. Diese wurden für Si(557)-Probe aufgenommen, die mit 1,0 ML Silber bedampft wurde. Durch diese Messpunkte wurde dann das skalierte Modell nach Inaoka gelegt (rote und blaue Kurve). Die grünen Punkte geben den dispergierender Verlust, die orangen den bei AS1 und die gestrichelte schwarze Linie die Dispersionsrelation eines 2D Plasmons an (nach Nagao et al. [83])

gungen als Zeichen eines Quantentopfes zu erwarten [103] sind. Um die 1D-Plasmonen Dispersion zu erklären, wurde das Modell von Inaoka benutzt (vgl. Abschnitt 3.2.2). Da dieser Fit mit  $\sqrt{\frac{N}{m^*}}$  skaliert und die dort gemessene Breite der Nanodrähte von 4 nm mit der der Ag- $\sqrt{3}$ -Nanodrähte von 3,6 nm vergleichbar ist, kann die Fitkurve aus [103] entsprechend skaliert und mit der hier gemessenen Dispersion verglichen werden. Hierzu werden die Spektren aus Abbildung 5.6 mit exponentiell modifizierten Gaussfunktionen (EMG) gefittet (vgl. Anhang A.2). Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.8 dargestellt.

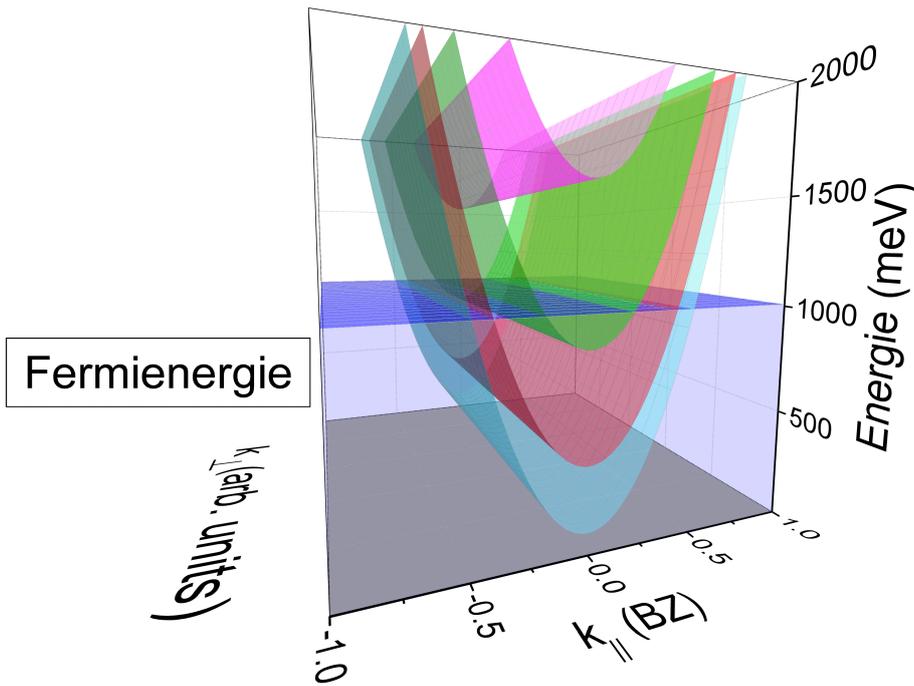
Der angepasste Fit nach dem Modell von Inaoka passt nahezu perfekt zu den Messpunkten. Interessanterweise unterscheidet sich die Dispersion eines 2D-Plasmons jedoch nicht signifikant von der 0. Mode des 1D-Plasmons. Daher ist das wichtigste Zeichen des 1D-Charakters der Ag- $\sqrt{3}$ -Nanodrähte nicht die Steigung der Dispersion sondern die Existenz der höheren Moden (AS1 und AS2). Die Messpunkte der 1. Mode passen ebenfalls perfekt zu dem skalierten Modell nach Inaoka. Daher beweist die Existenz dieser Maxima den 1D-Charakter des Drahtes und des Plasmons, da sie ein klares Zeichen des Quantentopfes sind.

## 5.4.2. Elektronendichte



**Abbildung 5.9.:** Die gezeigte Zustandsdichte ( $D$ ) bzw. die Anzahl der besetzten Zustände ( $Z$ ) ist für ein 1D-Elektronengas berechnet worden, welches in einem Potentialkasten mit einer Breite von  $3,6 \text{ nm}$  eingeschlossen ist (vgl. 5.7). Es wird ferner eine effektive Elektronenmasse von  $0,3 m_e$  angenommen. Die Zustandsdichte wurde der Formel (5.4) und die besetzten Zustände nach der Formel (5.6) berechnet. Vertikal sind die Energieniveaus des Quantentopfs nach (5.2) und in der unteren Zeichnung ist horizontal die berechnete Elektronendichte eingezeichnet (vgl. (5.3)).

Weiter lässt sich aus dem beschriebenen Skalierungsverhalten eine Abschätzung für die Elektronendichte gewinnen. Der von Rugeramigabo et al. bestimmte 1D-Elektronendichte von  $3,2 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}$  lag eine effektive Elektronenmasse von  $0,5 m_e$  zugrunde [103]. Somit ergibt sich für die  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähte bei einer effektiven Elektronenmasse von



**Abbildung 5.10.:** Es werden die Bänder eines Jellium-Modells dargestellt. Hierbei wird eine effektive Elektronenmasse von  $0,3 m_e$  und eine Gitterkonstante von  $0,57 \text{ nm}$  ( $\text{Ag}-\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Gitterkonstante in  $[1, \bar{1}, 0]$ -Richtung) angenommen. Die Fermienergie wird als Blaue-Ebene eingezeichnet. Die Energie ist relativ zum Potentialkasten aus 5.7 angegeben, so dass  $E = 0 \text{ eV}$  dem Boden des Topfes entspricht.

$0,3 m_e$  eine 1D-Elektronendichte von

$$\rho = 1,92 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1} \quad (5.3)$$

Mit Hilfe der Elektronendichte ist es nun möglich zu bestimmen, welche Zustände besetzt und welche unbesetzt sind. Hierzu wird die Elektronendichte eines 1d-Systems betrachtet (vgl. z.B. [136]):

$$D(E) = \sum_{n=0}^{\infty} \Theta(E - E_n) \frac{L}{2\pi} \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2}} \sqrt{\frac{1}{E - E_n}}. \quad (5.4)$$

Hier ist mit  $L$  die Länge des Drahtes gemeint und mit  $E_n$  die in (5.1) berechneten Energiezustände im Quantentopf mit linearen Potentialwänden.

Um nun die Anzahl der Zustände ( $Z$ ) in Abhängigkeit von der Länge des Drahtes zu berechnen, muss über die Energie integriert und durch die Länge des Drahtes geteilt

## 5. Plasmonen in 1D Strukturen

werden:

$$Z(E) = \sum_{n=0}^{E_n < E} \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2}} \int_{E_n}^E d\epsilon \sqrt{\frac{1}{\epsilon - E_n}} \quad (5.5)$$

$$= \sum_{n=0}^{E_n < E} \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2}} \sqrt{E - E_n}. \quad (5.6)$$

Die Theta-Funktion wurde hier durch eine Veränderung der Grenzen sowohl in der Summe als auch im Integral überflüssig gemacht.

Die in (5.6) berechnete Funktion beschreibt die Anzahl der Zustände bis zu einer bestimmten Energie als räumliche Dichte entlang des Drahtes. Die Breite des Drahtes geht hier über die Energieniveaus im Quantentopf  $E_n$  ein.

Das Ergebnis wird in Abbildung 5.9 gezeigt. Hier wird sowohl die Zustandsdichte (obere Abbildung) als auch die Anzahl der besetzten Zustände (untere Abbildung) dargestellt. Betrachtete man die eingezeichnete Elektronendichte von  $1,9 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}$ , so ist zu erkennen, dass sich diese erst nach einer teilweisen Füllung des 3. Subbandes ergibt. Diese Beobachtung passt sehr gut damit zusammen, dass nur Übergänge von  $E_2 \rightarrow E_3$  und  $E_2 \rightarrow E_4$  beobachtet werden können.

Um die Fermienergie bei  $T = 0 \text{ K}$  zu berechnen, kann Gleichung (5.6) benutzt werden. Löst man  $Z(E) = 1,9 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}$ , so errechnet sie sich zu:

$$E_F = 1013 \text{ meV}. \quad (5.7)$$

Dieses Ergebnis passt zu Modellen aus 5.9 und ist in Abbildung 5.10 als blaue Ebene eingezeichnet. Aus dieser Abbildung wird jedoch deutlich, dass die Bänder  $E_1$ ,  $E_2$  und  $E_3$  am Fermienergielevel noch nicht die Grenze der Brillouin-Zone erreicht haben und somit nicht als komplett gefüllt angesehen werden können. Übergänge an der Bandkante dieser Bänder sind möglich und da die einzelnen Bänder von der gleichen Art sind, werden auch die zu erwartenden Energieverluste unabhängig von dem Impuls. Dies bedeutet, dass sich die Übergänge durch die Energie nicht von denen am  $\Gamma$ -Punkt unterscheiden, solange nur lichtartige Übergänge betrachtet werden. Allerdings sind die Zustandsdichten am  $\Gamma$ -Punkt deutlich größer als an der Bandkante (vgl. Abb. 5.9 unten). Nach diesem Argument müsste jedoch die integrale Intensität des Übergangs  $E_2 \rightarrow E_4$  deutlich höher sein, als die des Übergangs  $E_2 \rightarrow E_3$ . Durch die geringe Intensität des Verlusts AS2 ist eine verlässliche Bestimmung nicht möglich.

Mit Hilfe der bestimmten Fermienergie bzw. der Unterkante des Potentialtopfes im Bezug auf diese kann nun der Fermiwellenvektor des  $S_1$ -Bandes bestimmt zu  $0,26 \text{ \AA}^{-1}$  berechnen. Dies entspricht einer Fermiwellenlänge von  $2,39 \text{ nm}$  und liegt damit im Bereich

der Breite des Nanodrahtes von 3,6 nm. Da die anderen Subbänder energetisch höher liegen ist auch deren Fermiwellenvektor kleiner. Daher kann die Fermiwellenlänge des  $S_1$ -Bandes als untere Abschätzung betrachtet werden. Diese Beobachtung ist sehr wichtig, da sie verdeutlicht, dass die von Inaoka gemachte Unterscheidung zwischen Kanten- und 1D-Plasmonen im Falle des hier diskutierten Nanodrahtes verschwimmt und damit erst die getätigte Behauptung eines 1D-Plasmons im strengen Sinne bewiesen ist.

Interessant ist weiter, dass die Tiefe des Potentialkastens weit geringer ist als die Bandlücke von Silizium am  $\Gamma$ -Punkt von über 2 eV. Dies ist wichtig, da nur in der Bandlücke eine deutliche Zuordnung von Signalen bei z.B. ARPES-Experimenten zu Oberflächenzuständen möglich ist.

## 5.5. Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde die Präparation von  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähten gezeigt (Abschnitt 5.1). Weiter wurde gezeigt, dass verschiedene Bedeckungen an Silber von 0,3 ML bis 1,0 ML zu einer Koexistenz von silberinduzierten Quantendrähten und  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähten führt (Abschnitt 5.2). Ein besonderes Augenmerk wurde dabei auf die Struktur der  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähte bei einer Bedeckung von 1,0 ML gelegt. Hierzu wurde anhand von Schnitten im Impulsraum in  $[\bar{1}, \bar{1}, 2]$ -Richtung gezeigt, dass dieser bei hohen Bedeckungen aus einer Faltung zwischen den  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Maxima und der Stufenfolge einer reinen Si(557)-Oberfläche besteht. Dies wurde mit einer Dekorierung der Stufen durch Silberatomen erklärt.

Im zweite Teil des Kapitels wurde dann die mit 1,0 ML präparierte Oberfläche mit Hilfe von EELS untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die silberinduzierten Quantendrähte einen halbmetallischen Charakter haben, da kein Plasmon nachgewiesen werden konnte. Auch der Drudeuntergrund war nur sehr schwach ausgeprägt und zeigte keine messbaren Unterschiede zwischen einer reinen und einer mit 0,3 ML bedampften Probe. Erst ab Bedeckungen oberhalb von 0,5 ML konnten sowohl ein signifikanter Drudeuntergrund als auch ein dispergierendes Plasmon nachgewiesen werden. Bei diesen Bedeckungen besteht die Oberfläche jedoch zu einem, wie mit SPA-LEED im vorherigen Abschnitt nachgewiesen wurde, erheblichen Anteil aus  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähten. Daher sind die Signale auf die Existenz der Nanodrähte zurückzuführen

In Kapitel 5.4 wurde dann die Dispersion der 1D-Plasmonen der  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähte untersucht. Die EEL-Spektren zeigten sowohl dispergierende Maxima in  $[1, \bar{1}, 0]$ -Richtung als auch in  $[\bar{1}, \bar{1}, 2]$ -Richtung lokalisierte Maxima, deren Positionen mit den höheren Moden für  $k_{\parallel} = 0$  übereinstimmen. Diese Ergebnisse sind kompatibel mit dem Modell nach Inaoka, das einen Nanodraht mit einer nicht verschwindenden Breite durch ein quasi freies Elektronengas beschreibt, welches in einen Quantentopf eingebettet ist. Hierbei entsprechen die lokalisierten Anregungen Einzel-Elektronen-Anregungen, die für  $k_{\parallel} \neq 0$  mit den 1D-Plasmonen gekoppelte Zustände bilden und dispergieren. Die Energien der lokalisierten Reflexe passen zu einem Quantentopf mit einer Breite von 3,6 nm und einer effektiven Elektronenmasse von  $0,3 m_e$ . Hierbei muss jedoch angenommen werden, dass die ersten beiden Energieniveaus komplett und das dritte teilweise besetzt sind. Dies passt mit der aus dem Fit berechneten Elektronendichte von  $1,9 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$  zusammen.

Abschließend konnte die elektronische Entkopplung der  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähte und deren 1D-Charakter durch die Existenz eines 1D-Plasmons bewiesen werden.

# 6. Manipulation der Plasmonen-Dispersion mittels Silberdotierung

Im 2D-Fall einer perfekten  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Rekonstruktion auf Si(111) wurde bereits nachgewiesen, dass die  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Phase einen intrinsisch halbleitenden bzw. halbmetallischen Charakter hat [23]. Die Oberflächenbänder  $S_2$  und  $S_3$  befinden sich weit unterhalb des Fermi-niveaus (ca. 1 eV), während das  $S_1$  Band oberhalb liegt. Die Bandlücke am  $\bar{K}$ -Punkt ist verschwindend gering [17, 131], weswegen von einem Halbmetall gesprochen wird. ARPES-Messungen von Crain et al. [17] haben gezeigt, dass man das  $S_1$  Band durch Anbringen von zusätzlichen Silberatomen unter das Fermi-niveau verschieben kann.

Für den Fall eines 2D-Plasmons konnte bereits gezeigt werden, dass eine Dotierung einer  $\text{Ag-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$  rekonstruierten Oberfläche mit zusätzlichem Silber einen Einfluss auf die Dispersion des 2D-Plasmons hat [67, 83]. Hier soll ein ähnlicher Versuch für den 1D Fall diskutiert werden.

Im Kapitel 5 wurden bereits Messungen gezeigt, die eine klare Signatur eines 1D-Plasmons aufweisen. Durch den offensichtlich metallischen Charakter der Oberfläche muss nach dem HCT-Modell nach Ding et al. [23] und den Messungen von Zhang et al. [131] angenommen werden, dass eine Dotierung der Oberfläche vorliegt. Diese kann plausibel durch eine Dotierung durch Ag-Atome erklärt werden, da eine perfekte Oberfläche aufgrund der Ungenauigkeit des Verdampfers nicht direkt zu präparieren ist.

Um die Dotierung der  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähte besser studieren zu können, wird in diesem Kapitel ein thermischer Ausheilschritt beschrieben, der zu einer effektiven Reduzierung des Dotierniveaus führt. Anschließend wird die Oberfläche mit einer definierten Menge an Silberatomen dotiert.

Es wird sowohl auf die Probleme einer sekundären Quelle von Dotieratomen durch das Restgas eingegangen als auch eine Methode beschrieben, wie die Effekte dieser Quelle von den Silberatomen getrennt werden können. Die Resultate der Messungen werden dann benutzt, um die funktionale Abhängigkeit der 1D-Plasmonendispersion von der Elektronendichte am Fermi-niveau zu beschreiben.

Die Ergebnisse in diesem Kapitel wurden größtenteils in [58] veröffentlicht.

## 6.1. Selektive Desorption der Dotieratome

Um Dotierungsmessungen durchführen zu können, ist eine perfekte undotierte Ag- $\sqrt{3}$  rekonstruierte Oberfläche nötig. Dies wird erreicht, indem die Dotieratome auf der Oberfläche thermisch selektiv desorbiert werden. In diesem Kapitel wird die selektive Desorption von Dotieratomen bei Heizschritten verschiedener Temperaturen untersucht. Die Qualität wurde durch EELS-Messungen abgeschätzt. Für die Dotierungsmessungen selber wurde ein thermischer Desorptionsschritt bei 600 °C benutzt, um mit der gängigen Literatur vergleichbar zu sein [17, 121, 122, 131]. Nach Wan et al. [123] und Ueno et al. [121] reicht diese Temperatur jedoch aus, um zumindest im 2D Fall, die Ag- $\sqrt{3}$ -Rekonstruktion aufzubrechen. Zur Abschätzung der Temperaturstabilität der Ag- $\sqrt{3}$ -Nanodrähte wurden SPA-LEED Messungen durchgeführt.

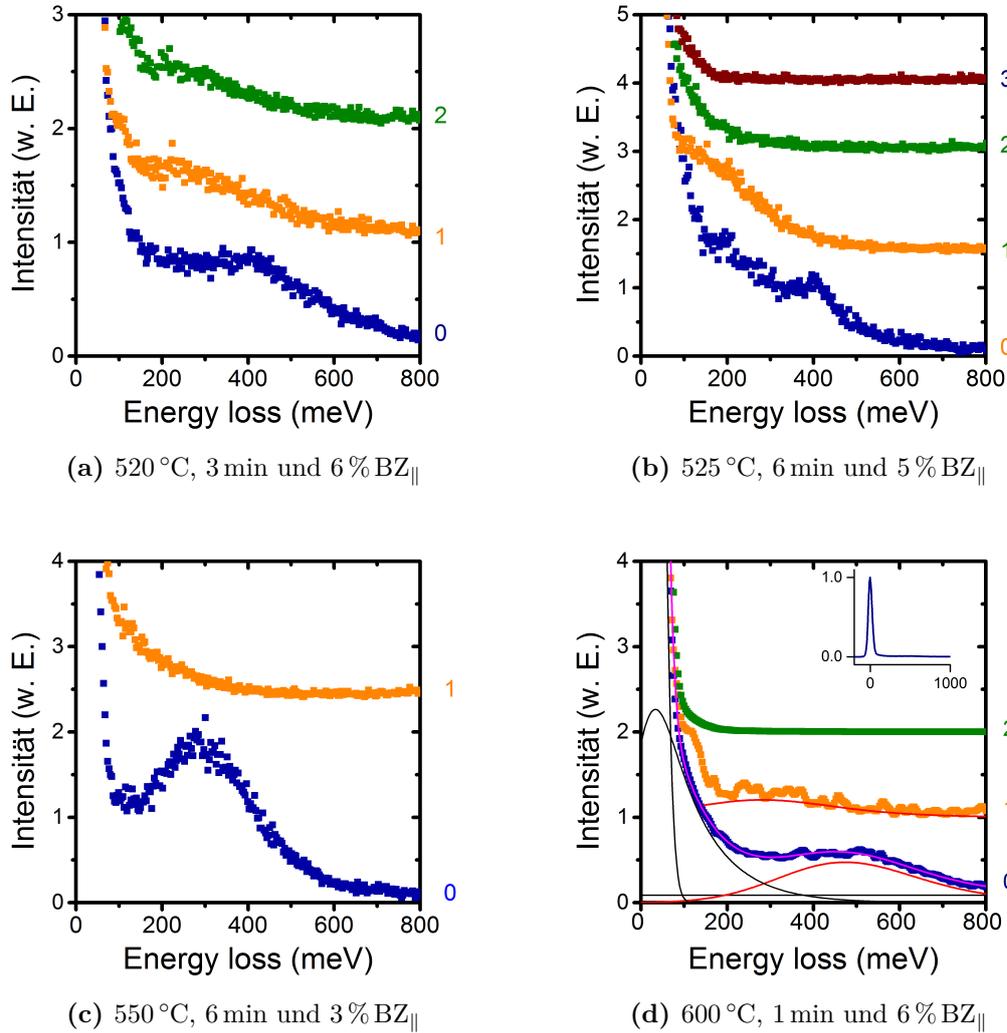
Das Ergebnis dieses Kapitels ist, dass Heizungsschritte oberhalb von 550 °C die Dotierung effektiv reduzieren können. Allerdings führt ein Heizungsschritt von 600 °C auch zu einer partiellen Desorption von Silber aus den Ag- $\sqrt{3}$ -Nanodrähten.

### 6.1.1. Reduktion des Dotierniveaus bei verschiedenen Temperaturen

Für den 2D Fall ist bereits bekannt, dass eine Dotierung mit Ag-Atomen zu einem 2DAG führt, welches dann die Oberfläche dotiert (vgl. Abschnitt 4.4.5). In Kapitel 7 wird gezeigt werden, dass der Dotiereffekt bei einer Si(557)-Oberfläche durch eine Chemisorption von Ag-Atomen an den Stufenkanten herrührt.

Eine gezielte Untersuchung der Relation zwischen der Elektronendichte und der 1D-Plasmondispersion ist nur möglich, wenn die Menge an Dotieratomen und damit die Elektronendichte auf der Oberfläche bekannt ist. Daher ist es wichtig, einen klar definierten Grundzustand zu schaffen, auf den dann verschiedene Mengen an Ag-Atomen aufgebracht werden können. Hierzu werden die Ag- $\sqrt{3}$ -Nanodrähte einem thermischen Desorptionsschritt unterzogen. Abbildung 6.1 zeigt die Effekte verschieden langer und hoher Temperaturschritte. Deutlich ist, dass bereits eine Temperatur von 525 °C eine deutliche Reduktion der Dotiermenge ermöglicht.

Da allerdings in der Literatur (z.B. [17, 121, 131, 132]) immer von einem 600 °C Desorptionsschritt ausgegangen wird, wurde dieser genau untersucht. Als Ausgangsfläche wurde hier eine mit 1,2 ML bedampfte Oberfläche gewählt. Diese Menge soll sicherstellen, dass auch bei einem großzügig nach oben abgeschätzten Fehler der Quarzwaage von 20 % die gesamte Oberfläche mit Ag- $\sqrt{3}$ -Nanodrähten bedeckt ist. Nach 2 min bei 600 °C war keine Dotierung mehr auf der Oberfläche vorhanden, da die Spektren keinen



**Abbildung 6.1.:** Es werden ELS-LEED Messungen für verschiedene Ausheiltemperaturen gezeigt. Die Spektren sind linear skaliert. Um die Spektren besser vergleichbar zu machen, sind sie versetzt dargestellt. Die Kühldauer war jeweils 10 min. Die Temperaturen, die Ausheildauer und der  $k_{||}$ -Wert werden in der Beschreibung der jeweiligen Messung angegeben. Die rechte Skala nennt jeweils den Ausheilzyklus. Die Probe wurde jeweils mit 1 ML (a-c) oder mit 1,2 ML (d) präpariert. Die Primärenergie lag bei 20 eV. Exemplarisch wurde der Fit in 6.1d gezeigt. Rot ist hier das Plasmon, Schwarz der Untergrund aus elastischem Reflex Drudedetail. Magenta steht für den Gesamtfit. Alle Messkurven sind auf den elastischen Reflex normiert (siehe Inset in 6.1d).

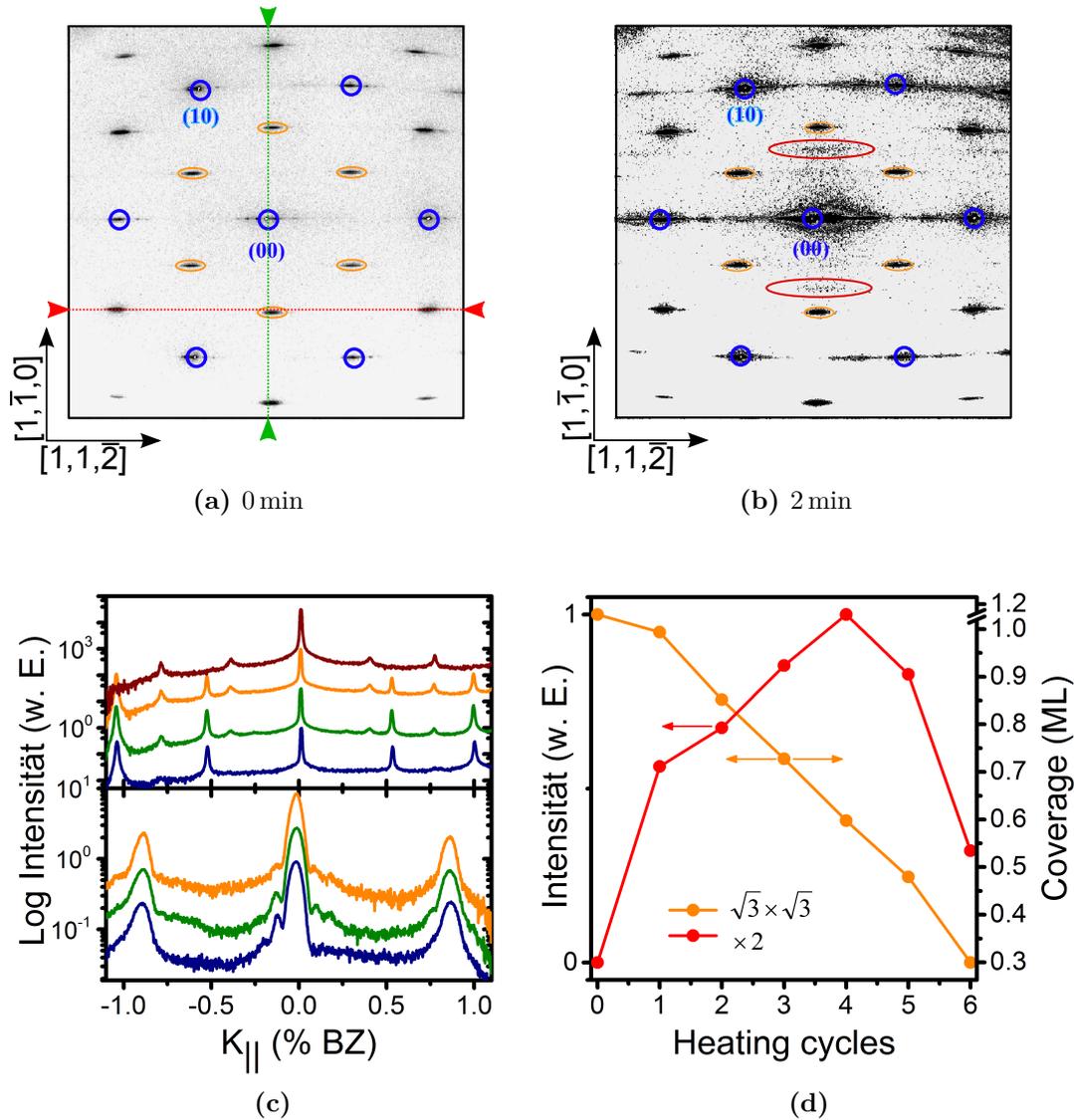
qualitativen Unterschied zu denen der reinen bzw. mit 0,3 ML beschichteten Oberfläche aufweisen (vgl. Abb. 5.5). Aus dem Verschwinden der Anregung höheren  $k_{\parallel}$  Werten kann die auf der Oberfläche verbliebene Menge an Dotieratomen auf 1,3% der Dotiermenge bei Sättigung abgeschätzt werden. Dieses Argument basiert auf der Detektierbarkeit eines Plasmons bis minimal 100 meV. Da eine Anregung bei 10%  $BZ_{\parallel}$  (dies entspricht einer Verlustenergie von 878 meV) nicht mehr detektiert werden kann, bedeutet das, dass sich diese Anregung höchstens bei 100 meV befinden kann. Das bedeutet aber wiederum, dass sich die Elektronendichte um eine Prozentsatz der in Sättigung gemessenen verkleinert haben muss, die der P prozentualen Verschiebung der Verlustenergie entspricht. Der genaue Prozentsatz kann nur unter einer Annahme bezüglich der funktionellen Abhängigkeit der Plasmonenenergie von der Elektronendichte und der Menge an dotierten Elektronen pro Silberatom bestimmt werden. Es wird später gezeigt, dass die funktionale Abhängigkeit von der Elektronendichte wurzelförmige ist. Nimmt man weiter an, dass jedes Silberatom genau ein Elektron dotiert, so bestimmt man den genannten Prozentsatz zu 1,3%. Betrachtet man die in Kapitel 5 bestimmte Elektronendichte als die Dotiermenge in Sättigung, so kann man sehr einfach die übrige Menge an Dotieratomen zu ca.  $2,5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$  bestimmen. Dieser Rechnung liegt das Modell nach Inaoka (vgl. Abschnitt 3.2.2) zugrunde.

### 6.1.2. Temperaturstabilität der Ag- $\sqrt{3}$ -Schicht bei 600 °C

Es ist bekannt, dass die 2D Ag- $\sqrt{3}$ -Rekonstruktion auf Si(111) bei 600 °C nicht stabil ist (vgl. Abb. 4.7)[123]. Nachdem das selektive Desorptionsverfahren bei 600 °C bereits durch ELS-LEED Messung für den 1D Fall bestätigt werden konnte, ist es nun wichtig, den Einfluss dieses Verfahrens auf die Struktur der Nanodrähte zu studieren.

Um die thermische Stabilität der Nanodrähte bestimmen zu können, wurden SPA-LEED Messungen durchgeführt. Hierzu wurde bei einer frischen noch mit einer SiO<sub>2</sub> Schicht geschützten Probe eine Eichungsmessung durchgeführt und die Strom-Spannungs-Kurve für einen 2 min Heizschritt bei 600 °C aufgenommen. Da die SiO<sub>2</sub> Schicht sich erst oberhalb von 650 °C desorbiert, kann die Probe nach der Eichung immer noch als rein angenommen werden. Durch diese Eichungskurve konnte sichergestellt werden, dass sich die Heizzyklen exakt gleichen. Die Probe wurde dann mit 1,2 ML präpariert, vor das SPA-LEED gefahren und während der Messreihe nicht mehr bewegt. Nach jedem Heizschritt wurde eine Abkühlzeit von 10 min eingehalten. Die Richtungen der Impulsraumschnitte kann man in Bild 6.2a sehen.

Abbildung 6.2d zeigt die Auswertung der in  $[1, \bar{1}, 0]$ -Richtung aufgenommenen Impulsraumschnitte (vgl. Abb. 6.2a grüne Line). Jeder Reflex in den Impulsraumschnitten wurde mit Hilfe einer Gaußfunktion gefittet und dann die Veränderung der Intensität des



**Abbildung 6.2.:** 2D SPALEED Bilder von Kontrollmessungen bei einer frisch präparierten Probe mit 1,2 ML Silber und nach 2 Heizungszyklen von jeweils 1 min Dauer bei 600 °C. Die Messungen wurden an derselben Stelle nach exakt dem selben Heizschritt bei einer Primärenergie von 93 eV durchgeführt. Der grüne und der rote Pfeil geben die Richtungen von den Zeilenabfragen aus Abb. 6.2c an. Zwischen den einzelnen Messungen in dieser Abbildung vergehen jeweils 2 Heizzyklen von 1 min. Die Auswertung erfolgte durch Gaußfunktionen, die an die einzelnen Maxima angepasst wurden. Die Intensitäten der Reflexe werden auf den Maximalwert der jeweiligen Serie normiert und dann der Mittelwert der Serien gebildet und in 6.2d graphisch dargestellt. Es wird angenommen, dass die maximale Intensität der Ag- $\sqrt{3}$ -Reflexe 1,2 ML entspricht und die Intensität erst abnimmt, wenn die Bedeckung unter 1 ML fällt (rechte Scala).

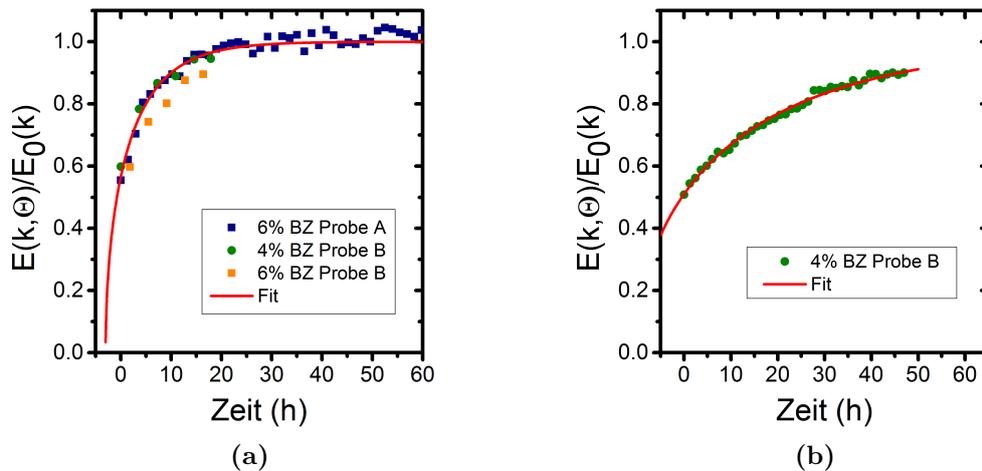
## 6. Manipulation der Plasmonen-Dispersion mittels Silberdotierung

Maximums durch die Heizzyklen betrachtet. Die durch dieses Verfahren entstandenen Serien wurden auf das jeweilige Maximum normiert und dann gemittelt.

Zu erkennen ist, dass sich die Intensität der Maxima mit steigender Zahl von Heizzyklen deutlich verändert. Während die Intensität der  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Reflexe linear abnimmt, steigt die der ( $\times 2$ ) zunächst an, um schließlich wieder abzufallen. Nach einer zweiten Heizperiode, also einer Gesamtheizdauer von 2 min, ist die Oberfläche noch zu mindestens 85 % mit  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähten bedeckt. Durch die steigende Intensität der ( $\times 2$ )-Reflexe ist davon auszugehen, dass der Rest der Oberfläche mit silberinduzierten Quantendrähten (vgl. Abschnitt 4.5.2) bedeckt ist.

Interessant ist auch, sich die Form der  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Reflexe anzuschauen. Die Halbwertsbreite dieser Maxima verändert sich weder in  $[1, \bar{1}, 0]$ -Richtung noch in  $[\bar{1}, \bar{1}, 2]$ -Richtung. Das bedeutet, dass die sich nach den Heizzyklen auf der Oberfläche befindenden  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähte geschlossene Drähte bilden müssen. Allerdings nehmen die in Bild 6.2c zu sehenden Nebenmaxima in der Intensität mit steigenden Heizzyklen deutlich ab. Mit anderen Worten die Korrelation zwischen den Nanodrähten nimmt ab. Dies kann verschiedene Gründe haben. Zum einen könnte ein durch eine Silberdekoration der Dreifachstufen vermittelter Kurzschluss der Nanodrähte aufgehoben werden. Zum anderen könnte sich die silberinduzierten Quantendrähte zwischen die Nanodrähte setzen und damit im Mittel den Abstand zwischen diesen erhöhen.

Das bedeutet, dass die durch diesen thermischen Desorptionsschritt präparierte Oberfläche immer einen gewissen Prozentsatz an Quantendrähten aufweist. Allerdings beeinflussen diese die Dotierungsmessungen nicht, da diese halbmetallisch sind. Sollte eine Dotierung der Quantendrähte möglich sein, so müssten sie ein weiteres Signal generieren, welches von der Intensität sehr viel schwächer wäre als das, welches die  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Drähte hervorrufen, da der Prozentsatz der Nanodrähte sehr viel größer ist. Es wurde allerdings nur ein Signal gemessen. Dass dieses von den  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähten kommt und nicht von den  $\text{Ag-Quantendrähten}$ , ist dadurch begründet, dass die Nanodrähte bereits gezeigt haben, dass sie ein 1D-Plasmon bedingen, während die Quantendrähte kein solches Signal aufweisen (vgl. Abb. 5.5).



**Abbildung 6.3.:** Zeitabhängigkeit der 1D Plasmonenenergie für 2 verschieden präparierte Oberflächen. 6.3a zeigt die Zeitabhängigkeit für eine komplett undotierte Oberfläche und 6.3b für eine Oberfläche, die mit zusätzlich  $16 \cdot 10^{-3}$  ML Ag dotiert worden ist. Die verminderte Steigung in 6.3b deutet auf eine Passivierung durch die aufgebrauchte Menge an Silber hin. Die Fits wurden jeweils mit Gleichung (7.30) durchgeführt. Die Bedampfungsraten ergibt sich zu  $s(0 \text{ ML}) = 0,115 \text{ h}^{-1}$  und  $s(16 \cdot 10^{-3} \text{ ML}) = 0,024 \text{ h}^{-1}$ . Um verschiedene  $k$  Werte vergleichen zu können, wurden die gemessenen Plasmonenenergien durch die jeweiligen Sättigungswerte geteilt. Diese wurden aus Abbildung 5.8 entnommen.

## 6.2. Reaktivität einer undotierten $\text{Ag-}\sqrt{3}$ rekonstruierten $\text{Si}(557)$ Oberfläche

Nach der selektiven Desorption der Dotieratome von der Oberfläche wurde der Einfluss des Restgases auf diese studiert. Wie sich herausstellte, ist die halbmetallische  $\text{Ag-}\sqrt{3}$  terminierte  $\text{Si}(557)$ -Oberfläche hoch reaktiv, so dass auch im UHV eine nicht vernachlässigbare Menge an Atomen aus dem Restgas auf der Oberfläche kondensiert und diese dotiert. Es wird weiter gezeigt, dass eine Dotierung mit Silber diese Oberfläche passiviert und es werden verschiedene mögliche Quellen der Dotierung durch Restgas diskutiert.

In diesem Kapitel und dem folgenden werden nur noch Desorptionsschritte bei  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  für 2 min benutzt.

Durch die Vielzahl von verschiedenen Kontrollmessungen (vgl. Abb. 6.8) zwischen der thermischen Desorption der Dotieratome der Probe und dem Dotieren mit Silber

## 6. Manipulation der Plasmonen-Dispersion mittels Silberdotierung

sowie der Dauer der Dotierungsmessungen ist es nötig, die zeitliche Stabilität der Probe abzuschätzen. Das Verfahren ist in jedem Fall das gleiche. Es wird automatisiert immer die gleiche Messung bei dem gleichen  $\vec{k}_{\parallel}$ -Wert durchgeführt. Durch den Zeitstempel der einzelnen Messungen ist eine Zeitauflösung der gesamten Messreihe möglich.

Um eine Vergleichbarkeit von Messungen bei verschiedenen  $\vec{k}_{\parallel}$ -Werten zu ermöglichen, wurden die gemessenen Energien jeweils durch den Sättigungswert geteilt. Die entsprechenden Werte wurden aus Abbildung 5.8 entnommen unter der impliziten Annahme, dass bei einer *nicht* durch thermische Desorption präparierten Probe eine Sättigung der Ag-Dotierung vorliegt und dass die Impulsabhängigkeit separabel ist.

$$E(\vec{k}, t) = F(\vec{k}) \cdot G(t) \Rightarrow \frac{E(\vec{k}, t)}{E(\vec{k}, \infty)} =: G(t). \quad (6.1)$$

Die Spektren werden mit einem Verfahren gefittet, das näher im Anhang A.2 beschrieben wird.

Die Energie-Zeit Kurve kann mit Hilfe eines einfachen Adsorptionsmodells beschrieben werden. Dieses wird motiviert durch die Annahme, dass es nur eine begrenzte Zahl von Adsorptionsplätzen gibt. Trifft ein Atom auf einen freien Platz, so wird es mit einer Wahrscheinlichkeit von  $s$  adsorbiert, ansonsten reflektiert. Da diese Wahrscheinlichkeit im Experiment nicht bestimmt werden kann wird sie auf 1 gesetzt. Weiter wird angenommen, dass jedes adsorbierte Atom die gleiche Menge an Elektronen in die Oberfläche dotiert. Der Elektronentransfer ist damit proportional zur der Menge an adsorbierten Atomen. Dies führt zu einem exponentiellen Verhalten der adsorbierten Menge an Dotieratomen  $D(t)$  in Abhängigkeit von der Zeit  $t$ . Wird weiter eine wurzelförmige Abhängigkeit der Plasmonenenergie von der Elektronendichte angenommen, so folgt Formel (6.2).

$$G(t) = \sqrt{(D(0) - 1) \exp(-s\delta \cdot t) + 1}. \quad (6.2)$$

Die Menge der eintreffenden Atome pro Zeitintervall und Fläche wird durch  $\delta$  gekennzeichnet.

Dieser Ansatz wird in Abschnitt 7.1 verfeinert und näher diskutiert. Für eine qualitative Auswertung ist Formel (6.2) allerdings völlig ausreichend. Die Ergebnisse dieser Messungen und des Fits sind in Abbildung 6.8 dargestellt.

Das Adsorptionsverhalten unterscheidet sich für eine undotierte Fläche stark von dem einer bereits mit Ag-Atomen dotierten. Dieser Unterschied kann auf zwei verschiedene Arten quantifiziert werden:

1. Zum Einen spiegelt er sich in der Bedampfungsrage wieder. Diese beträgt für eine undotierte Fläche  $s(0 \text{ ML}) = 0,115 \text{ h}^{-1}$  und  $s(16 \cdot 10^{-3} \text{ ML}) = 0,024 \text{ h}^{-1}$  für eine

## 6.2. Reaktivität einer undotierten $\text{Ag}-\sqrt{3}$ rekonstruierten $\text{Si}(557)$ Oberfläche

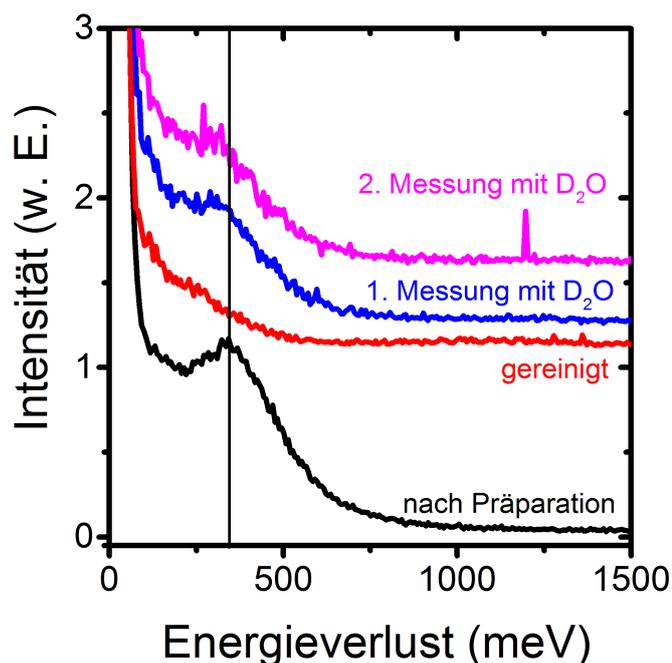
mit  $16 \cdot 10^{-3}$  ML vordotierte. Die Veränderung der Bedampfungsrates deutet nicht nur darauf hin, dass sich die Silberatome auf die gleichen Adsorptionsplätze setzen wie die Atome aus dem Restgas, sondern auch, dass sie die Oberfläche passivieren. Der Einfluss der adsorbierten Ag-Atome ist offensichtlich nicht auf den jeweiligen Adsorptionsplatz beschränkt, sondern beeinflusst auch die umliegenden Plätze.

2. Zum Anderen kann man das Adsorptionsverhalten dadurch charakterisieren, dass man die Änderung der Verlustenergie für ein Zeitintervall von einer Stunde vergleicht. Für die vordotierte Fläche kommt man auf einen Wert von 0,019. Für die undotierte Fläche kommt man zu einem Wert von 0,329, wenn man die Startdotierung auf 0 setzt. Das führt zu einem Faktor von ca. 17.

Die Adsorptionskurve sättigt bei einem Wert von 1, was nicht selbstverständlich ist, da zur Normierung der Verlustenergien die Sättigungswerte von silberdotierten  $\text{Ag}-\sqrt{3}$ -Nanodrähten benutzt wurden. Das bedeutet, dass für die Dotierung selber die Quelle der Dotierelektronen völlig unerheblich ist. Vielmehr ist nur wichtig, wie viele Elektronen dotiert werden und damit wie groß die Konzentration an Dotieratomen ist. Weiter scheint die Dotierung mit Restgasatomen den gleichen Beschränkungen unterworfen zu sein wie die Dotierung mit Ag-Atomen. Mit anderen Worten ist die maximale Konzentration an dotierten Elektronen die gleiche wie die bei einer Dotierung durch Silberatome. Dies kann verschiedene Gründe haben. Zum einen wäre es möglich, dass sich das  $\text{S}_1$ -Band nur bis zu einer gewissen, durch die Oberfläche definierten Schwelle verschieben lässt und so die maximale Elektronendichte am Fermi-niveau begrenzt wird. Zum anderen könnte aber auch die Elektronendichte direkt proportional zu der Menge an Dotierplätzen sein. Dies würde aber auch bedeuten, dass sich die Atome aus dem Restgas auf die gleichen Plätze setzen wie die Silber Atome. Diese Annahme passt sehr gut zu dem veränderten Offset und der Steigung der Fitkurven in Abbildung 6.8. Allerdings ist völlig unklar ob die aus dem Restgas adsorbierten Atome auch die gleiche Menge an Elektronen pro Atom bzw. Molekül dotieren wie die Silber Atome. Nur wenn diese Menge ebenfalls stimmt, kann die obere Behauptung stimmen. Klar ist jedoch, dass eine initiale Dotierung mit Silber das Adsorptionsverhalten von Restgasatomen verändert. Damit muss es eine Interaktion zwischen den adsorbierten Silberatomen und den adsorbierten Restgasatomen geben.

### 6.2.1. Wassermessung

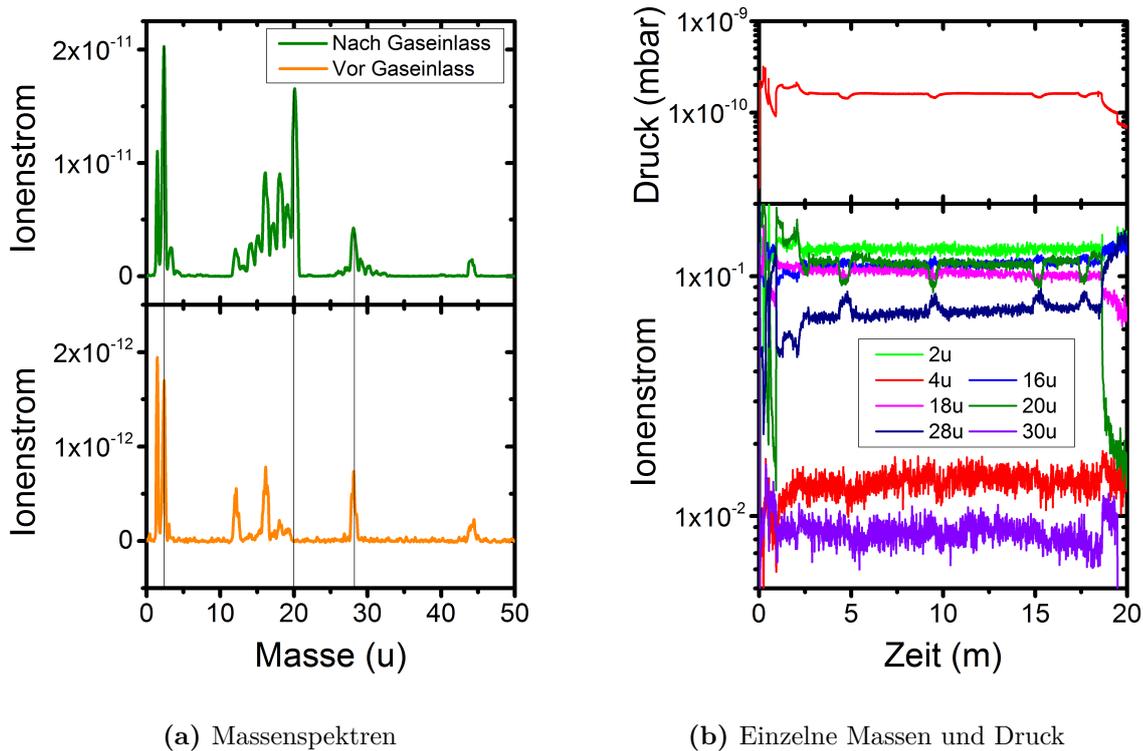
Im vorigen Abschnitt wurde die Reaktivität der halbmolekularen Probe besprochen. Nun sollen die Dotieratome des Restgases genauer untersucht werden. Bekannt ist, dass Wasser auf Oberflächen dissoziieren kann und deren Bestandteile ( $\text{OH}^-$  und  $\text{O}^+$ ) diese dotieren können. Aus diesem Grund wurde eine halbmolekulare Probe mit schwerem



**Abbildung 6.4.:** EEL-Spektren vor und nach der Bedampfung mit  $D_2O$  : Die Bedampfung wurde durch Einlassen von gasförmigem schwerem Wasser in die Kammer durchgeführt. Der Druck stieg hierbei von ca.  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar auf  $2 \cdot 10^{-7}$  mbar. Er wurde über ein Feindosierventil manuell eingestellt und für 10 min gehalten. Parallel wurde die Kammer abgepumpt, so dass der Druck nach der Bedampfungszeit rasch wieder unter  $1 \cdot 10^{-9}$  mbar fiel. Die Spektren wurden bei  $k_{\parallel} = 4\% BZ_{\parallel}$  parallel zu den Drähten und einer Primärenergie von 20 eV aufgenommen. Während der Bedampfung wurde sowohl der Druck mitgeschrieben als auch das Massenspektrum ermittelt (vgl. Abb. 6.5).

Wasser bedampft. Chemisch ist dieses nahezu identisch mit normalem Wasser, allerdings lassen sich deren Bestandteile im Massenspektrum besser identifizieren. Der Nachteil von schwerem Wasser ist, dass dieses durch das höhere Gewicht etwas reaktionsträger ist als normales Wasser. Daher ist davon auszugehen, dass, um den gleichen Effekt zu erzielen, mehr  $D_2O$  benötigt wird als  $H_2O$  .

Der experimentelle Ablauf war wie folgt: Zunächst wurden die Proben vor das EELS gefahren und dann mit einem  $600^\circ C$  Desorptionsschritt behandelt. Anschließend wurde die Qualität des Schrittes mittels EELS überprüft und die Probe mit  $D_2O$  bedampft. Hierzu wurde über ein Feindosierventil schweres Wasser bis zu einem bestimmten Druck eingelassen. Parallel wurden sowohl Massenspektren aufgenommen als auch der Druck über ein Computerprogramm mitgeschrieben. Durch dieses Verfahren konnte sowohl die Zusammensetzung des Restgases als auch der totale Druck sowie die aufgebrauchte Menge



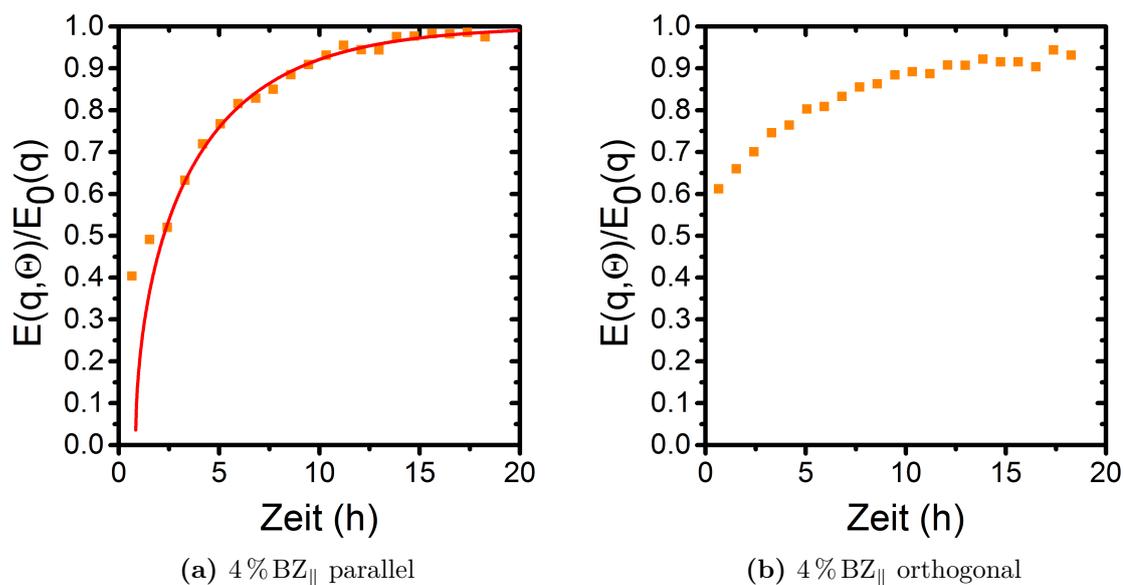
(a) Massenspektren

(b) Einzelne Massen und Druck

**Abbildung 6.5.:** Links werden Massenspektren vor und während der Bedampfung mit  $\text{D}_2\text{O}$  gezeigt. Rechts unten wird die Zusammensetzung des Restgases in Abhängigkeit von der Zeit exemplarisch für verschiedene Massen gezeigt. Im oberen Bild wird der Umgebungsdruck dargestellt.

$\text{D}_2\text{O}$  qualitativ bestimmt werden. EEL-Spektren wurden vor der selektiven Desorption der Dotieratome, danach sowie nach dem Bedampfen gemessen.

Die Massenspektren (vgl. Abb. 6.5), die während der Bedampfung aufgenommen wurden, zeigen eine deutliche Zunahme der Intensität der Maxima von 16 u bis 20 u und von 1 u bis 2 u. Beides ist durch das Einlassen von  $\text{D}_2\text{O}$  zu erklären, dessen Signal bei 20 u liegt. Die anderen Maxima kommen durch verschiedene Bruchstücke dieses Moleküls zustande. Besonders hervorzuheben sind die Signale bei 17 u und 18 u. Diese stammen von  $\text{OH}^-$  und  $\text{OD}^-$  und entstehen üblicherweise durch Dissoziation der Wassermoleküle z.B. im Massenspektrometer oder unter dem Elektronenstrahl des EELS. Eine weitere Möglichkeit ist ein katalytischer Prozess auf der Oberfläche. Abgesehen von der Ursache des Signals sind beide Moleküle durch ihre starke Elektronegativität in der Lage, die Elektronendichte der Oberfläche zu manipulieren. Weiter ist ein Maximum bei 19 u zu erkennen. Dieses stammt von einer Mischform des schweren Wassers  $\text{OHD}$ . Durch das Aufbrechen der Wassermoleküle ist sowohl elementarer Wasserstoff als auch Deuterium



**Abbildung 6.6.:** EEL-Spektren in paralleler und orthogonaler Richtung in Abhängigkeit der Zeit:

Beide gezeigten Messungen erfolgten während eines erhöhten  $D_2O$  Partialdrucks (vgl. Abb. 6.5b). Parallel wurden die Druckkurve und Massenspektren gemessen (vgl. Abb. 6.5). Die Probe wurde mit 1,2 ML präpariert und ein Desorptionsschritt bei  $600^\circ C$  mit einer Dauer von 1 min durchgeführt. Nach ca. 20 min und einer Kontrollmessung wurde  $D_2O$  bis zu einem Druck von  $1 \cdot 10^{-9}$  mbar eingelassen. Die EELS Messungen wurden bei einer Primärenergie von 20 eV aufgenommen. Der  $D_2O$  Druck wurde während der Messung konstant gehalten (vgl. Abb. 6.5b oben). Der Kurve im linken Bild ist mittels des vereinfachten Adsorptionsmodells (6.2) durch Anpassung an die Messwerte entstanden. Der Bedampfungsrates lag bei  $0,2059 h^{-1}$ .

und deren molekulare Formen vorhanden, was das Signal unterhalb von 4 u erklärt.

Abbildung 6.4 zeigt EELS Messreihen. Deutlich zu erkennen ist, dass das Plasmonensignal sich nach der selektiven Desorption der Dotieratome (2. Spektrum) wieder nahezu komplett erholt. Die Energie des Plasmons war bei ca. 90% der Energie, die vor dem Desorptionsschritt gemessen wurde (1. Spektrum). Eine ähnliche Veränderung wäre bei einem Restgasdruck von  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar erst nach ca. 10 h möglich gewesen (vgl. Abb. 6.3).

Weiter ist die Bedampfungsrates aus Gleichung (6.2) nach dem Einlassen von  $D_2O$  um einen Faktor 3 größer als bei einem Umgebungsdruck von  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar. Dies ist dadurch zu erklären, dass sich das schwere Wasser nicht so einfach aus der Kammer entfernen lässt. Es kondensiert an den Wänden und hält den Druck bei ca.  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar. Dies kann aber nur dann ein Einfluss auf das Dotierverhalten des Restgases haben, wenn der

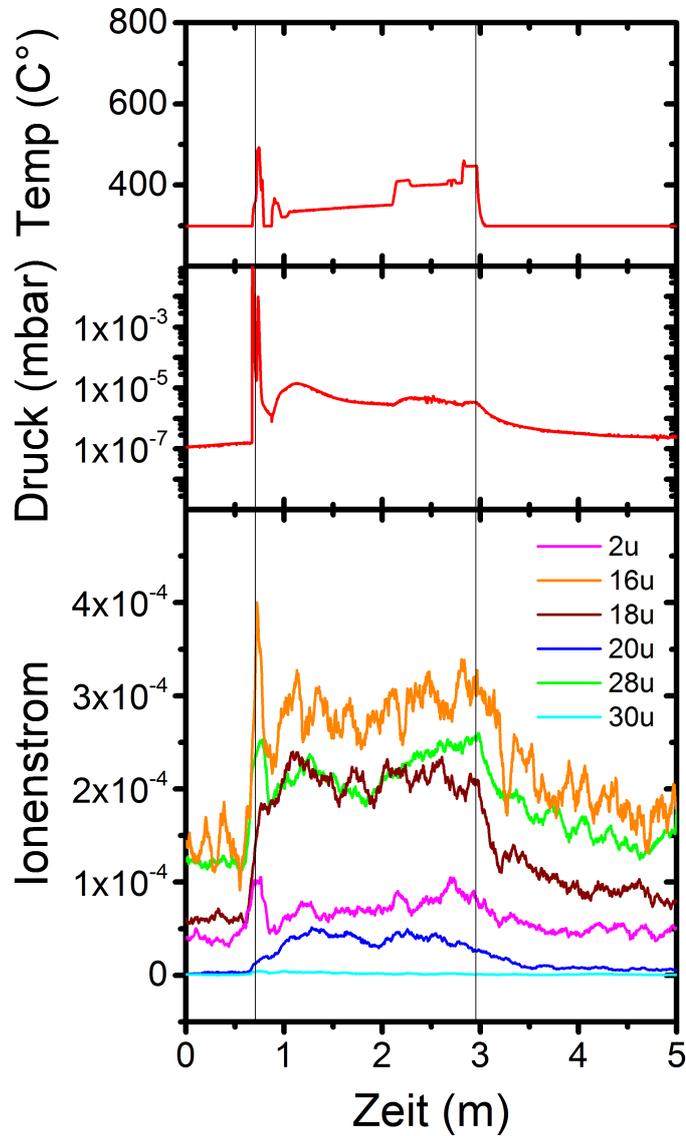
erhöhte Umgebungsdruck maßgeblich von der Molekülsorte verursacht wird, die auch für die Dotierung der Oberfläche verantwortlich ist. Dies ist ein deutliches Indiz dafür, dass, zumindest indirekt, der H<sub>2</sub>O Bestandteil des Restgases für die Dotierung der Oberfläche verantwortlich ist.

Die Veränderung der Bedampfungsrates ( $\delta$  vgl. (6.2)) kann besser in Abbildung 6.6 beobachtet werden. Hier wurde D<sub>2</sub>O eingelassen und dann konstant bei  $1,2 \cdot 10^{-10}$  mbar gehalten (vgl. Abb. 6.5b oben). Die gemessenen EELS-Kurven wurden dann gefittet und ein zeitlicher Verlauf erstellt. Dieser wurde dann wieder mit Hilfe des vereinfachten Adsorptionsmodells ((6.2)) modelliert. Die Aufdampfrate ist hier ungefähr  $0,2 \text{ h}^{-1}$ , was dem doppelte der Rate ohne schweres Wasser ( $0,11 \text{ h}^{-1}$ ) entspricht. Nimmt man an, dass die Aufdampfrate aus Abbildung 6.3 bei einer Restgaszusammensetzung wie in Bild 6.5a oben bestimmt wurde, so kann man anhand der Massenspektren aus Bild 6.5b festlegen, um wie viel sie sich verändern müsste. Hierzu wurde der prozentuale Partialdruck von H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O (18 u und 20 u) addiert und mit dem Druck des Restgases multipliziert. Da die Messung aus 6.5a bei einem Druck von  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar aufgenommen wurde, ergibt sich somit ein Verhältnis von ca.  $3,0 \pm 0,5$ , was recht gut mit dem Quotienten der Verdampfungsrates (1,73) zusammenpasst.

Interessanterweise verändern sich die lokalisierten Anregungen ebenfalls. Diese schieben zu höheren Energien und der Sättigungswert stimmt erstaunlich gut mit dem in Abbildung 5.6 überein (Abweichung kleiner 5%). Da diese Anregungen durch Inter-subbandübergänge innerhalb des Quantentopfs des Nanodrahtes hervorgerufen werden, kann diese Messung nur bedeuten, dass die Adsorption der Restgasatome zu einer Änderung der Energieniveaus führt. Dies wiederum kann nur durch eine Veränderung der Breite oder der funktionalen Form des Kastenpotentials geschehen. Ähnliche Effekte werden auch bei einer Dotierung mit Silber beobachtet und in Kapitel 7 diskutiert.

Der Mechanismus kann anhand dieser Messung noch nicht abschließend geklärt werden. Messungen nach einer vollständigen Dotierung der Oberfläche haben jedoch gezeigt, dass die Anregungen orthogonal zu den Drähten auch bei einer halbmetallischen und wieder dotierten Probe lokalisiert bleiben.

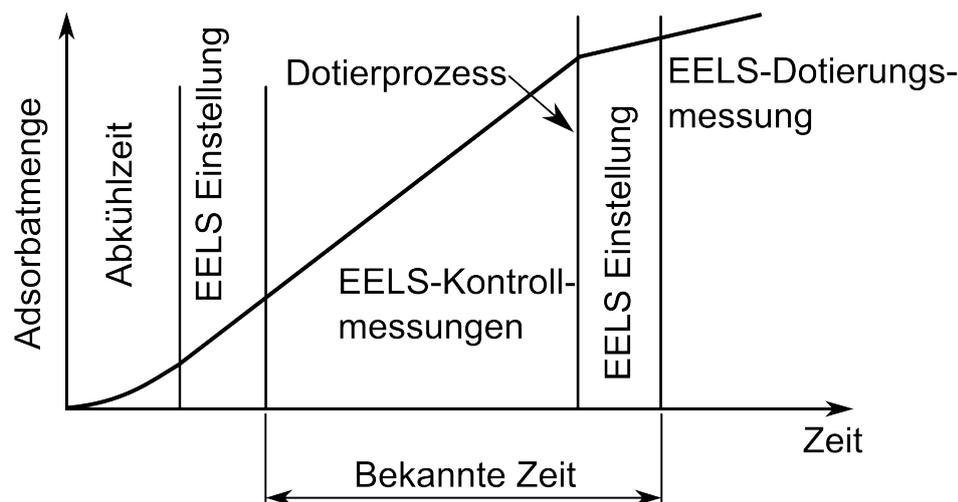
Um eine genauere Antwort auf die Frage nach der Art der Adsorbate zu erhalten, wurde eine thermische Desorption durchgeführt. Aufgrund schneller Desorption des schweren Wassers von der Oberfläche im Vergleich zu der Dauer eines kompletten Massenspektrums wurde sich auf die exemplarische Messung des Partialdrucks der Massen 2 b, 16 b, 18 b, 20 b, 28 b und 30 beschränkt. Der Gesamtdruck des Restgases wurde ebenfalls parallel gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.7 gezeigt. Im oberen Teil des Bildes ist die Temperaturkurve aufgezeichnet. Das mittlere Bild zeigt die Druckkurve und das untere Bild den Ionenstrom der einzelnen Massen. Interessant ist, dass auf den Temperaturüberschwinger am Anfang der Messung nur die Massen 2 u, 16 u und 28 u



**Abbildung 6.7.:** Die Probe ist dieselbe, die auch in Abbildung 6.6 untersucht wurde. Die hier gezeigte Abdampfmessung wurde nach den Messung aus 6.5 und 6.6 aufgenommen. Zwischen ende Ende des Bedampfens und der gezeigten Messung sind ungefähr 5,5 h vergangen. Es wird die benutzte Temperaturkurve (oberer Teil), die Druckkurve (mittlerer Teil) und der zeitliche Verlauf des Partialdrucks verschiedener Massen (unterer Teil) gezeigt. Die eigentliche Desorptionsmessung wurde bei 3 verschiedenen Temperaturen durchgeführt (vgl. oberen Teil). Zunächst wurde sie auf 350 °C für 1,5 min geheizt, dann für ca. 40 s auf 400 °C und abschließend für 10 s auf 450 °C.

## 6.2. Reaktivität einer undotierten $\text{Ag-}\sqrt{3}$ rekonstruierten $\text{Si}(557)$ Oberfläche

verhältnismäßig schnell, die Massen 18 u und 20 u jedoch eher träge reagieren. Dies deutet darauf hin, dass die Massen 2 u, 16 u und 28 u sehr viel stärker an der Oberfläche gebunden sind, was bei einer Dotierung durch diese Moleküle zu erwarten wäre. Bei den Massen handelt es sich um  $\text{OD}^-$  (Masse 18 u) und  $\text{D}_2\text{O}$  (Masse 20 u) und  $\text{CO}$  (Masse 28 u). Zumindest von  $\text{OD}^-$  ist bekannt, dass es die Elektronendichte in oberflächennahen Bändern verändern kann. Wie dies im einzelnen passiert, kann hier noch nicht abschließend geklärt werden. Klar ist jedoch, dass  $\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{D}_2\text{O}$  und deren Bruchstücke einen dotierenden Einfluss auf die  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähte haben.



**Abbildung 6.8.:** Schema des zeitlichen Verlaufs der 1. Dotierungsmessreihe. Gezeigt wird das Dotierungsniveau durch Restgasatome gegen die Zeit gemessen von dem Ende des Desorptionsprozesses.

### 6.3. Dotieren der Probe mit Silber Adatomen

In diesem Abschnitt wird die kontrollierte Dotierung durch Ag-Atome besprochen. Hierzu wird der Messprozess erklärt und zwei Methoden aufgezeigt, wie die Effekte durch die Ag-Dotierung und durch das Restgas effektiv von einander getrennt werden können.

Die Ergebnisse werden dann dazu, benutzt um die bekannte Wurzelabhängigkeit der Dispersionsrelation von Plasmonen von der Elektronendichte auch im 1D-Fall experimentell nachzuweisen.

#### 6.3.1. Separation der Dotierungseffekte

Wie in Abschnitt 6.2 besprochen gibt es zwei konkurrierende Effekte bei der Dotierung der Ag- $\sqrt{3}$ -Nanodrähte. Zum einen können Atome aus dem Restgas auf der Oberfläche kondensieren, zum anderen können zusätzliche Silberatome die Drähte dotieren. Der genaue Prozess der Dotierung durch Silberatome wird in Kapitel 7 behandelt. Hier sollen nun 2 verschiedene Möglichkeiten besprochen werden, die beiden Effekte von einander zu trennen.

### Separation durch Zeit und Eichungsmessung

Zunächst ist es wichtig, den genauen Ablauf der Messung zu verstehen (siehe Abb. 6.8). Dieser soll im Folgenden noch einmal beschrieben werden:

1. Präparation der reinen (7×7)-terminierten Si(557)-Oberfläche.
2. SPA-LEED Kontrollmessung zur Bestimmung der Qualität der Oberfläche durch Untersuchung der (7×7)-Rekonstruktion.
3. Bedampfen mit 1,2 ML Silber bei einer Probertemperatur von 500 °C.
4. SPA-LEED Kontrollmessung zur Prüfung der Qualität der Nanodrähte.
5. Selektive Desorption bei 600 °C für 2 min.
6. EELS und SPA-LEED Kontrollmessung zur Bestimmung der Qualität der Oberfläche nach der thermischen Desorption und der Menge der übriggebliebenen Dotierung.
7. Dotierung mit unterschiedlichen Mengen an Silberatomen bei Raumtemperatur ( $4 \cdot 10^{-3}$  ML bis  $30 \cdot 10^{-3}$  ML).
8. Die eigentliche Dotierungsmessungen bei 0 % BZ, 4 % BZ und 6 % BZ parallel zu den Nanodrähten.

Wie in Abschnitt 6.2 besprochen, passiviert eine Ag-Dotierung die Oberfläche. Daher wird eine Dotierung durch Restgasatome nach dem Dotieren mit Silberatomen vernachlässigt. Die Dotierungsmenge durch Restgasatome wird durch die gemessenen Zeitstempel der EELS-Kontrollmessung aus Schritt 6 und der Eichungsmessung aus 6.3a abgeschätzt. Typische Zeitwerte, um Schritt 6 zu durchlaufen und die nötigen Einstellungen am EELS vorzunehmen, liegen zwischen 2 h bis 5 h. Um die dotierte Elektronendichte aus dem relativen Energieverlust zu bestimmen, wird dieser quadriert, was zu einer relativen Elektronendichte führt. Diese wird dann von der gemessenen abgezogen und daraus die Wurzel gebildet, um den separierten Effekt der Ag-Dotierung auf die 1D Plasmonenenergie zu bestimmen.

$$E_{\text{Ag}} = \sqrt{E_{\text{Ag+Gas}}^2 - E_{\text{Gas}}^2}$$

Der Vorteil des Verfahrens liegt darin, dass prinzipiell die Effekte der verschiedenen Dotierquellen gut von einander abgegrenzt sind. Eine Separation ist somit prinzipiell mit einer hohen Genauigkeit möglich.

## 6. Manipulation der Plasmonen-Dispersion mittels Silberdotierung

Der Nachteil dieser Methode ist zum einen die ziemlich große Ungenauigkeit der Zeitmessung und zum anderen, dass zur Berechnung der Verlustenergien hier bereits implizit die wurzelförmige Abhängigkeit der Plasmonenenergie von der Elektronendichte angenommen wird.

### Separation durch Subtraktion der Messung bei $\vec{k}_{\parallel}=0$

Bei jeder Messreihe der Dotierungseffekte durch Silber wurden immer unterschiedliche Impulse gemessen. Da die Dispersionsrelation der 1D Plasmonen nach Null geht, existiert bei  $\vec{k}_{\parallel} = 0$  %BZ $_{\parallel}$  keine plasmonische Anregung. Allerdings ist die Dotierung durch Restgasatome bereits im Drudeuntergrund enthalten. Zur Separation der beiden Dotiereffekte wird nun die Differenz zwischen der Messung bei 0 %BZ $_{\parallel}$  und der zu betrachtenden Messung gebildet und diese dann ausgewertet.

Der Vorteil der Methode liegt darin, dass die Effekte direkt für die jeweilige Präparation gemessen und dann separiert werden. Weitere theoretische Rechnungen und Annahmen sind somit überflüssig.

Der Nachteil liegt darin, dass die Effekte nicht wohl von einander unterschieden werden können, da sowohl die Dotierung mit Restgasatomen als auch mit Silberatomen zu den gleichen Effekten führen müssten. Auch ist eine Separation für geringe Dotierungen nur sehr schwer möglich, da das Signal der Plasmonen kaum noch vom Drudeuntergrund unterschieden werden kann und somit, nach Bildung der Differenz, verschwindet.

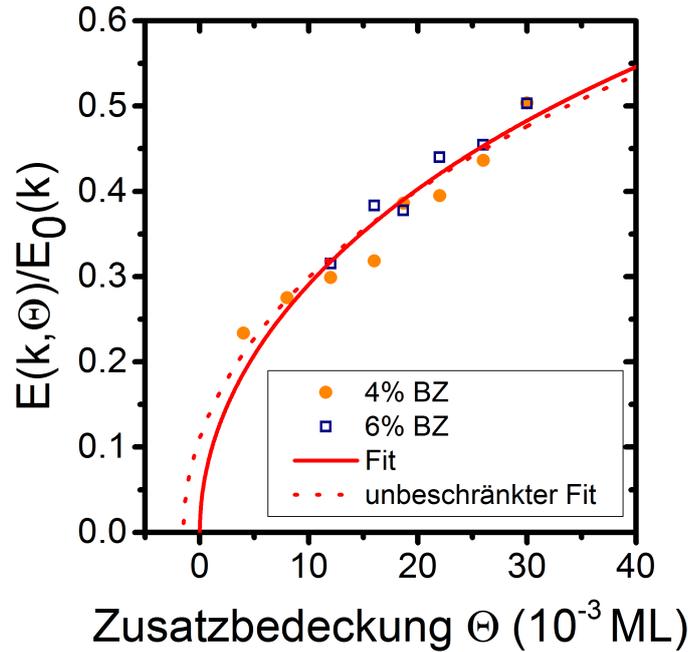
Trotz der angesprochenen Probleme ergeben beide Methoden qualitativ dasselbe Ergebnis. Dieses wird in Abb. 6.9 gezeigt.

### 6.3.2. Effekte der Silberdotierung auf die 1D Plasmonendispersion

Nach der Separation der Effekte durch Adsorption von Restgasatomen kann man die Dotierung durch Silber beobachten (vgl. Abb. 6.9). Die Messpunkte wurden hier in Einheiten von  $10^{-3}$  ML gegen einen relativen Energieverlust aufgetragen (vgl. Abschnitt 6.2 und Gleichung (6.1)).

Die sehr gute Übereinstimmung der beiden verschiedenen Impulswerte nach der Normierung durch die Sättigungswerte kann als Indiz gewertet werden, dass in der Tat die Impulsabhängigkeit separabel ist. Dies deutet auf eine Linearität der 1D-Plasmonendispersion im Impuls hin.

Die Daten wurden dann mit dem vereinfachten Adsorptionsmodell aus (6.2) gefittet. Der Offset ( $D_0$ ) des Modells wurde einmal konstant auf Null gesetzt und einmal variabel gehalten. Beide Methoden liefern ein nahezu gleiches Ergebnis, was bedeutet, dass von einem Null-Offset der Dotierung ausgegangen werden kann. Also liefern sowohl



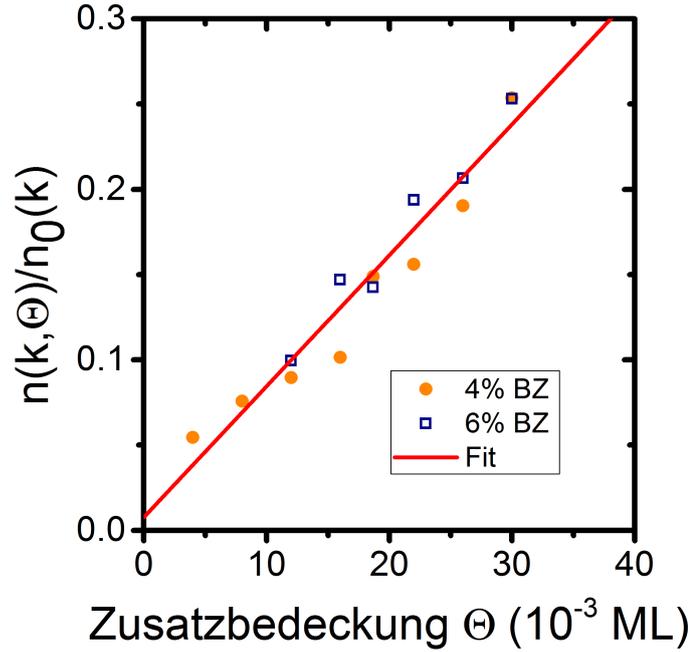
**Abbildung 6.9.:** Energie des 1D-Plasmons für verschiedene Impulse in Abhängigkeit von der Silberdotierung nach Separation der Effekte durch Restgasatome (vgl. Abschnitt 6.3.1). Hier wurde wieder die gemessene Verlustenergie durch die bei Sättigung geteilt, um die Impulsabhängigkeit zu separieren (vgl. Abschnitt 7.1.2). Die Messdaten wurden mit Hilfe des vereinfachten Adsorptionsmodells (7.30) ausgewertet, wobei die eine Kurve auf 0 gezwungen wurde (rote durchgezogene Linie) und die andere nicht (rote gestrichelte Linie). Der Unterschied ist vernachlässigbar, womit man von einer vollständigen Separation der verschiedenen Dotiereffekte und einer perfekt halbmolekularen Oberfläche vor dem Dotieren ausgehen kann.

die Separationsprozedur als auch die thermische Desorption der Dotieratome der Probe vernünftige Ergebnisse.

In das Adsorptionsmodell fließt jedoch auch die Annahme ein, dass die Plasmonenenergie von der Elektronendichte wurzelförmig abhängt:

$$E(\Theta) \propto \sqrt{n(\Theta)}. \quad (6.3)$$

Hierbei steht  $E$  für die Energie der 1D-Plasmonen,  $n$  für die Elektronendichte und  $\Theta$  für die der Oberfläche angebotene Menge an Silber. Die Annahme eines konstanten Haftungskoeffizienten, die in das Modell einfließt, ist in dem geringen Bedeckungsbereich, der hier betrachtet wird, gerechtfertigt. Die Bedeckung beträgt maximal 3% ML. Die Plasmonenenergie steigt auf maximal die Hälfte der Sättigungsenergie. Das bedeutet,



**Abbildung 6.10.:** Relative Elektronendichte gegen die Ag-Dotierung: Die Grafik kommt zustande, indem man die Messpunkte aus Abbildung 6.9 quadriert. Damit wird die angenommene Wurzelabhängigkeit in Gleichung (7.30) aufgehoben und übrig bleibt eine lineare Funktion. Da diese sich in den Messdaten widerspiegelt, ist die Annahme experimentell bestätigt. Aus diesem Graph allein ist es nicht möglich, die Elektronendotierung pro Silberatom herauszulesen, da diese Konstante bei der Berechnung der relativen Verlustenergie herausfällt.

dass die direkte Nachbarschaft des Dotieratoms auf einem quadratischen Gitter nur zur Hälfte belegt ist und somit eine Wechselwirkung der Atome untereinander vernachlässigt werden kann. Es wird später gezeigt, dass die Annahme eines konstanten Haftungskoeffizienten auch in einem weit größeren Bedeckungsbereich gültig ist.

Die erfolgreiche Beschreibung der Messpunkte durch das Modell ist ein Indiz dafür, dass die Annahme aus Gleichung (6.3) stimmt. Um diesen Sachverhalt deutlicher zu machen, wurde das Quadrat des normierten Energieverlustes gebildet.

$$\left( \frac{E(\vec{k}, n)}{E(\vec{k}, n_0)} \right)^2 = \frac{\rho_e}{n_0} \quad (6.4)$$

Das Ergebnis ist in Abbildung 6.10 zu sehen. Es ist ein sehr klares lineares Verhalten mit einem verschwindenden Offset zu erkennen. Dadurch wird die Annahme einer quadratischen Abhängigkeit aus (6.3) bestätigt.

## 6.4. Zusammenfassung

Zusammenfassend konnte die Wurzelabhängigkeit der 1D Plasmonenenergie von der Elektronendichte bestätigt werden (vgl. Abb. 6.10):

Zunächst wurde untersucht, inwiefern es möglich ist, die Silbernanodrähte in einen halbmetallischen Zustand zu überführen. Hierzu wurden die Proben einem thermischen Desorptionsschritt unterzogen und nach unterschiedlichen Zeiten EELS-Messungen aufgenommen (vgl. Abb. 6.1). Auch bei einem Desorptionsschritt von ca. 550 °C kann die Dotierung der Oberfläche signifikant verringert werden. Damit die Ergebnisse mit der gängigen Literatur vergleichbar sind, wurde sich auf einen thermischen Desorptionsschritt bei 600 °C beschränkt. Eine SPA-LEED Untersuchung zeigte (vgl. Abb. 6.2), dass die Dotierung zwar nach 2 min bei 600 °C um mindesten einen Faktor 100 reduziert werden konnte, jedoch ebenfalls die Ag- $\sqrt{3}$ -Nanodrähte angegriffen werden. Die Ag- $\sqrt{3}$ -Nanodrähte wandeln sich lokal in silberinduzierte Quantendrähte um. Somit fanden die Dotierungsmessungen auf einer heterogenen Oberfläche statt. Ein Einfluss der Ag-Quantendrähte wurde ausgeschlossen, da diese auch bei einer Sättigungsdotierung einen halbmetallischen Charakter zeigen (vgl. Abb. 5.5). Dennoch sind die übrig bleibenden Nanodrähte geschlossen und bedecken noch ca. 85 % der Oberfläche.

Nachdem gezeigt wurde, dass es in der Tat möglich ist, halbmetallische Nanodrähte zu erzeugen, wurden deren Stabilität studiert. Es zeigte sich, dass diese mit Atomen aus dem Restgas in einer Weise reagieren, die zu einer Dotierung führt. Diese scheint sich qualitativ nicht von der mit Silberatomen zu unterscheiden (vgl. Abb. 6.3).

Um die Natur der Dotierung mit Restgasatomen zu studieren, wurde eine Bedampfung mit schwerem Wasser durchgeführt. Zum einen konnte gezeigt werden, dass eine starke Erhöhung des Partialdrucks von D<sub>2</sub>O auf  $2 \cdot 10^{-7}$  mbar für ca. 10 min ausreicht, um ein Plasmonensignal zu erzeugen, das 90 % des Signals in Sättigung entspricht. Zum anderen konnte bei einer leichten Erhöhung des Partialdrucks eine vergrößerte Aufdampftrate bestimmt werden (vgl. Gleichung (6.2)). Quantitativ passen die Veränderung der Rate mit der Veränderung des Partialdrucks zusammen. Eine direkte oder indirekte Dotierung durch H<sub>2</sub>O oder deren Bestandteile scheint also wahrscheinlich.

Nach einer Separation der Effekte des Restgases von dem der Ag-Dotierung konnte eine wurzelförmige Abhängigkeit der Plasmonenenergie von der Elektronendichte nachgewiesen werden. Die Ergebnisse des freien Elektronengases in Form der Plasmonendispersion scheinen also auch im 1D-Fall ihre Richtigkeit zu behalten. Dies ist besonders interessant, da bei einem idealen 1D-Leiter die Elektronen nicht mehr frei sind und somit die Voraussetzungen für das Modell nach Inaoka nicht mehr erfüllt sind.



# 7. Untersuchung der atomaren Prozesse bei Dotierung mit Silberatomen

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass es in der Tat möglich ist, die  $\text{Ag-}\sqrt{3}$  -Nanodrähte gezielt zu dotieren und damit die Eigenschaften des 1D-Plasmonen zu manipulieren. Allerdings sind die atomaren Prozesse dieser Dotierung noch ungeklärt und sollen in diesem Kapitel anhand von verfeinerten Dotierungs- und Temperatur abhängigen Messungen untersucht werden.

Es ist bereits bekannt, dass die  $\text{Ag-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$  Rekonstruktion im 2D-Fall durch Adsorption von Ag-Adatomen dotiert werden kann. Die Effekte dieser Dotierung wurde durch ein Vielzahl von Experimenten nachgewiesen, darunter ARPES [17] und EELS [83]. Als Ursache für die Dotierung der 2D  $\text{Ag-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$  Rekonstruktion auf Si(111) wurde ein 2DAG identifiziert. Die Eigenschaften dieses Gases wurden bereits in Abschnitt 4.4.5 ausgiebig besprochen. Aufgrund der Ähnlichkeit der  $\text{Ag-}\sqrt{3}$  -Nanodrähte sowohl im STM als auch im LEED muss als Ursache für den Dotiereffekt durch Silberadsorption von einem Adatomgas ausgegangen werden. Es gibt allerdings mehrere Gründe, die gegen ein solches Modell sprechen

Zunächst wurde im 2D Fall eine Nukleation an den Stufenkanten und eine damit einhergehende verringerte Elektronendichte gemessen, wenn eine kritische Dichte des 2DAG von  $30 \cdot 10^{-3}$  ML überschritten wurde [87]. Eine solche Nukleation muss sich auch in der Dispersion der 1D Plasmonen zeigen, da diese, wie in 6 gezeigt wurde, von der Elektronendichte abhängt. Ein solches Nukleationsverhalten konnte nicht beobachtet werden, obwohl die Dichte an Stufenkanten einer Si(557)-Oberfläche sehr viel größer ist als für den Falle einer Si(111)-Oberfläche.

Betrachtet man die Elektronendichte eines  $\text{Ag-}\sqrt{3}$  -Nanodrahtes von  $1,92 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}$  in Abhängigkeit von der  $\text{Ag-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$  Gitterkonstante in  $[\bar{1}, \bar{1}, 2]$  -Richtung, dann kann man unter der Annahme, dass ein Elektron pro Silberatom dotiert wird, die mittlere Menge an Ag-Adatomen pro Einheitszelle der  $\text{Ag-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$  Rekonstruktion berechnen:

$$Z_{\sqrt{3}} = \frac{n_e \cdot d_{\parallel, \sqrt{3}}}{n_{\sqrt{3}}} \quad (7.1)$$

$$= \frac{1,92 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1} \cdot 5,76 \text{ \AA}}{5,5} = 0,1989 \quad (7.2)$$

Hier steht  $n_e$  für die in 5 bestimmte 1D-Elektronendichte der Ag- $\sqrt{3}$ -Nanodrähte,  $d_{\parallel, \sqrt{3}}$  für die Gitterkonstante der Ag- $\sqrt{3}$ -Einheitszelle parallel zu den Drähten und  $n_{\sqrt{3}}$  für die gemittelte Anzahl von Ag- $\sqrt{3}$ -Einheitszellen senkrecht zu den Stufen.

Da die Elektronendichte für eine zeitlich stabile Oberfläche bestimmt wurde, kann mit diesem Wert die Dichte eines potentiellen 2DAG in Sättigung berechnet werden ( $A_{\sqrt{3}}$  steht hier für die Fläche der Ag- $\sqrt{3}$ -Einheitszelle):

$$\rho_{1DAG} = \frac{Z_{\sqrt{3}}}{A_{\sqrt{3}}} = 5,193 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} = 0,066 \text{ ML} \quad (7.3)$$

Da unter der Annahme eines Adatomgases kein Grund besteht, dass ein ankommendes Silberatom von der Oberfläche reflektiert wird, kann die Dichte direkt in die Menge an Silber umgerechnet werden, die der Oberfläche angeboten werden muss, um diese zu sättigen. Der Literaturwert für eine kritische Bedeckung, ab der eine Nukleation stattfindet wird mit  $\Theta = 0,03 \text{ ML}$  angegeben. Wenn man jedoch beachtet, dass nur ca. 63% der Oberfläche mit Ag- $\sqrt{3}$ -Nanodrähten bedeckt sind, müsste der Oberfläche ca. 0,1045 ML angeboten werden. Dies ist allerdings weit mehr als die Menge, die zum Erreichen der kritischen Dichte im 2DAG der Oberfläche angeboten werden muss. Hinzu kommt noch, dass wahrscheinlich weit weniger als ein Elektron pro Silberatom dotiert wird. Dies erhöht die Menge an Silber, die der Oberfläche angeboten werden muss, noch einmal um die relative Menge an Elektronen, die pro Silberatom in das  $S_1$ -Band dotiert werden.

Schon in dieser einfachen Argumentationskette wird ersichtlich, dass eine Modellierung des Adsorptionsprozesses von Silber auf den Ag- $\sqrt{3}$ -Nanodrähten für ein Verständnis der Dotierungsmessungen unerlässlich ist. Dieses soll im Folgenden geschehen.

## 7.1. Adsorptionsmodell

In diesem Teil soll der Adsorptionsprozess der Silberatome und die dadurch entstehende Dotierung der Ag- $\sqrt{3}$ -Nanodrähte beschrieben und modelliert werden. Es wird ein Modell entwickelt, das annimmt, dass die Adsorptionswahrscheinlichkeit eines Silberatoms proportional zu der Anzahl der freien Adsorptionsplätze ist. Ferner wird zwischen den Adsorptionsplätzen und den Plätzen unterschieden, an denen das Silberatom sich nach der Adsorption aufhält (Reservoir). Für den eigentlichen Dotierungsprozess wird angenommen, dass die Elektronendichte wurzelförmig von der Dichte der Dotieratome abhängt.

Die Ergebnisse im ersten Teil dieses Abschnittes werden dann im zweiten Teil dazu benutzt, den Einfluss einer von der Dotierung abhängigen Diffusionsbarriere zu modellieren.

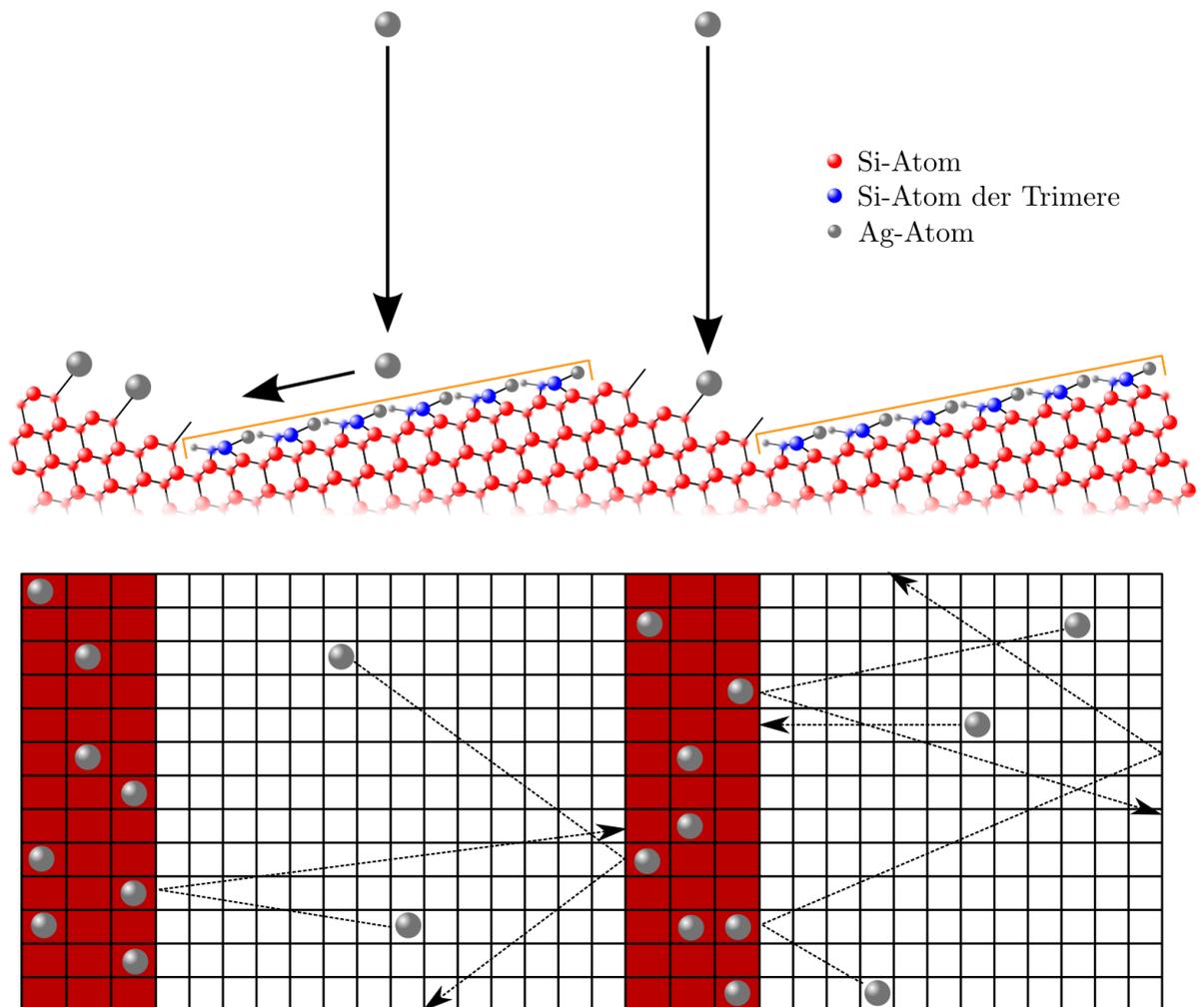
### 7.1.1. Adsorptionsprozess

Es ist bekannt, dass Silberatome auf der Ag- $\sqrt{3}$ -Oberfläche beweglich sind und an Stufenkanten kondensieren [105, 121]. Daher bietet es sich an, die Oberfläche ( $N_O$ ) der Probe in zwei Regionen zu unterteilen. Dabei handelt es sich zum einem um das Reservoir ( $N_R$ ), das den Teil der Oberfläche beschreibt, der für eine Dotierung des  $S_1$ -Bandes zur Verfügung steht. Zum andern existiert noch der Bereich der Oberfläche, der nicht zum Reservoir gehört ( $N_T$ ). Atome, die hier adsorbiert werden, bilden übergangsweise ein 2DAG, wie es für den Fall der Ag- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  Rekonstruktion auf Si(111) bekannt ist (vgl. Abschnitt 4.4.5). Die thermische Bewegung in dem Gas führt dazu, dass die Atome zu den angrenzenden Reservoiren transportiert werden. Im Rahmen des Modells haben sie dafür nur eine begrenzte Zeit, was durch den Stoßparameter  $\alpha$  simuliert wird. Dieser Bereich entspricht den Terrassen der Si(557) bzw. den Ag- $\sqrt{3}$ -Nanodrähten. Schematisch wird dies in Abbildung 7.1 skizziert.

In diesem Teil werden implizit einige Annahmen gemacht, die hier zur besseren Übersicht zusammenfassend aufgelistet werden:

1. Trifft ein hereinkommendes Silberatom einen besetzten Platz, so wird es reflektiert. Die Adsorptionswahrscheinlichkeit ist in diesem Falle 0.
2. Eine Interaktion zwischen den adsorbierten Dotieratomen wird vernachlässigt. Das heißt, dass jeder Adsorptionsplatz separat betrachtet werden kann.

## 7. Untersuchung der atomaren Prozesse bei Dotierung mit Silberatomen



**Abbildung 7.1.:** Modell des Adsorptionsprozesses. Die Silberatome (grau) treffen auf der Oberfläche entweder direkt das Reservoir (roter Bereich) oder haben nach der Adsorption einen endlichen Zeitraum um zum Reservoir zu gelangen, bevor sie wieder thermisch desorbieren. Die Struktur ist an die einer  $\text{Ag-}\sqrt{3}$  auf  $\text{Si}(557)$  angelehnt (vgl. Abb. 4.24). Für das Modell an sich ist die genaue Struktur allerdings irrelevant.

3. Eine Adsorption auf den Terrassen liegt konstant bei  $s$ . Was schlussendlich bedeutet, dass die Füllung der Terrassen aufgrund des schnellen Transportes zu den Stufenkanten vernachlässigt wird.
4. Eine Desorption von den Stufenkanten ins Vakuum bzw. ein thermisches Gleichgewicht zwischen den Stufenkanten und den Terrassen wird vernachlässigt.
5. Die Verweildauer auf den Terrassen ist endlich. Das heißt, dass ein Ag-Atom wieder desorbiert, wenn es nicht in einer endlichen Zeit einen Platz im Reservoir findet. Dies entspricht einer Bildung eines 2DAG aus Silberatomen als Zwischenstufe zwi-

schen der Adsorption und der Chemisorption an den Stufenkanten.

Es ist wichtig sich klar zu machen, dass die Atome an den Stufenkanten immobilisiert werden. Das bedeutet, dass ein eintreffendes Atom ein adsorbiertes nicht verschieben kann um sich an dessen Platz zu setzen. Das wäre ein Widerspruch zur Annahme 1.

Für die folgenden Rechnungen werden einige Definitionen benötigt, die im folgenden zur besseren Übersicht aufgelistet werden:

$N_T \stackrel{!}{=} \text{Konzentration an Adsorptionsplätze auf den Terrassen}$

$N_R \stackrel{!}{=} \text{Konzentration Reservoirplätze}$

$N_O \stackrel{!}{=} \text{Gesamtkonzentration Adsorptionsplätze} = N_T + N_R$

$D \stackrel{!}{=} \text{Menge Dotieratome}$

$s \stackrel{!}{=} \text{Adsorptionswahrscheinlichkeit auf freiem Gitterplatz}$

$\alpha \stackrel{!}{=} \text{Anzahl möglicher Stöße auf das Reservoir}$

$\delta \stackrel{!}{=} \text{Verdampfungsrate.}$

Zur Gesamtwahrscheinlichkeit der Adsorption eines eintreffenden Silberatoms im Reservoir tragen zwei Prozesse bei. Zum einen kann das eintreffende Atom direkt das Reservoir treffen und zum anderen kann es auf den Terrassen adsorbiert und zum Reservoir transportiert werden. Dabei kann es allerdings dazu kommen, dass ein Atom, das sich auf der Terrasse bewegt, einen besetzten Platz im Reservoir trifft und wieder in die Terrasse reflektiert wird. Dabei gibt  $\alpha$  die Anzahl von Möglichkeiten an, die ein Atom auf der Terrasse hat, um ins Reservoir zu gelangen, bevor es wieder desorbiert (vgl. Abb. 7.1). Damit ist  $\alpha$  proportional zu der mittleren Aufenthaltsdauer der Silberatome auf den Ag- $\sqrt{3}$ -Nanodrähten.

$$P = s \cdot \frac{N_R - D}{N_O} + s \cdot \frac{N_T}{N_O} \left( 1 - \left( \frac{D}{N_R} \right)^\alpha \right) \quad (7.4)$$

$$= s \cdot \frac{N_R + N_T - D}{N_O} - s \cdot \frac{N_T}{N_O} \left( \frac{D}{N_R} \right)^\alpha \quad (7.5)$$

$$= s \cdot \frac{N_R + N_T}{N_O} - \frac{s}{N_O} \cdot D - s \cdot \frac{N_T}{N_O N_R^\alpha} \cdot D^\alpha \quad (7.6)$$

$$= \frac{s}{N_O} \left( (N_R + N_T) - D - \frac{N_T}{N_R^\alpha} \cdot D^\alpha \right) \quad (7.7)$$

## 7. Untersuchung der atomaren Prozesse bei Dotierung mit Silberatomen

Es ist zu beachten, dass  $D \leq N_R \leq N_O$  sein muss, da ja angenommen wird, dass nur Atome im Reservoir stabil sind und dass das Reservoir nur einen Teil der Oberfläche einnimmt.

Betrachtet man die Extremfälle  $D = 0$  und  $D \rightarrow N_R$  so kann man errechnen, dass  $P = s$  bzw.  $P = 0$  ist. Erklärbar ist dies dadurch, dass im ersten Fall die Oberfläche bzw. die Adsorptionsplätze komplett frei sind und somit nur noch der Haftungskoeffizient eine Rolle spielt. Im zweiten Fall sind alle Adsorptionsplätze belegt. Damit muss nach Annahme 1 das eintreffende Silber-Atom reflektiert werden.

Interessant ist es auch den Stoßparameter  $\alpha$  genauer zu untersuchen:

$\alpha = 0$ :

$$P_0 = \frac{s}{N_O} \cdot (N_R - D) \quad (7.8)$$

Das Ergebnis ist klar, da die Silberatome, die nicht direkt auf das Reservoir treffen, keine weitere Möglichkeit haben, in das Reservoir zu gelangen.

$\alpha = 1$ :

$$P_1 = \frac{s}{N_O} \cdot \left( N_R + N_T - \left( 1 + \frac{N_T}{N_R} \right) \cdot D \right) \quad (7.9)$$

Mit  $N_O = N_T + N_R$  folgt:

$$P_1 = \frac{s}{N_O} \cdot \left( N_O - D - \frac{N_O - N_R}{N_R} \cdot D \right) \quad (7.10)$$

$$= s \cdot \left( 1 - \frac{D}{N_R} \right) \quad (7.11)$$

$$= \frac{s}{N_R} \cdot (N_R - D) \quad (7.12)$$

Hier scheint die restliche Oberfläche keine Rolle mehr zu spielen. Allein die Größe des Reservoirs ist von Interesse. Das ist konsistent mit folgender Überlegung: Da das Silberatom, wenn es schon auf der Oberfläche aber nicht im Reservoir ist, bereits eine gewisse Bindung, sprich den Anfangsimpuls verloren hat (ausgedrückt durch die Wahrscheinlichkeit  $s$ ), ist es nur noch interessant, ob es eine freie Bindung findet. Hat es dafür nur eine Chance, entspricht das genau dem Fall, das Reservoir selbst zu treffen.

Hier kann man schon sehen, dass die Fläche, die nur für die Adsorption aber nicht für das Reservoir zur Verfügung steht, eine Art beschleunigenden Effekt auf den Sättigungsprozess des Reservoirs ausübt.

$\alpha \rightarrow \infty$ :

$$P_\infty = \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{s}{N_O} \cdot \left( N_R - D + N_T \left( 1 - \left( \frac{D}{\underbrace{N_R}_{\leq 1}} \right)^\alpha \right) \right) \quad (7.13)$$

$$= \begin{cases} D < N_R & : \frac{s}{N_O} \cdot \underbrace{(N_T + N_R - D)}_{N_O} \\ D = N_R & : 0 \end{cases} \quad (7.14)$$

Dieser Fall ist sehr ähnlich zu den Fällen  $\alpha \in \{0, 1\}$ . Die Wahrscheinlichkeit  $P$  hat hier die stärkste mögliche Steigung, da die Größe des Reservoirs nicht mehr direkt, sondern nur noch über die Beschränkung  $D \leq N_R$  eingeht. Wenn ein Atom nicht direkt das Reservoir trifft, es dennoch auf jeden Fall in das Reservoir wandert, schwimmt die Grenze zwischen dem Reservoir und dem Rest der Oberfläche. Erst wenn man versucht mehr zu dotieren als es auf Grund der finiten Größe des Reservoirs möglich ist, ändert sich die Adsorptionswahrscheinlichkeit abrupt und alle eintreffenden Silberatome werden reflektiert.

Zusammenfassend kann man sagen, dass für die Fälle  $\alpha \in \{0, 1, \infty\}$  die Adsorptionswahrscheinlichkeit vom gleichen Typ ist:

$$P = a(b - D) \quad (7.15)$$

Hierbei sind die Konstanten wie folgt definiert:

$\alpha = 0$  :

$$a = \frac{s}{N_O}, b = N_R$$

$\alpha = 1$  :

$$a = \frac{s}{N_R}, b = N_R$$

$\alpha = \infty$  :

$$a = \frac{s}{N_O}, b = N_O$$

Diese Form erleichtert die folgenden Untersuchungen erheblich, da sie es ermöglicht, alle beschriebenen Fälle auf einmal zu behandeln.

### 7.1.2. Änderung der 1D-Plasmonenresonanz

Für die Dotierexperimente, die später in dieser Arbeit gezeigt werden, ist die Adsorptionswahrscheinlichkeit nur indirekt interessant. Gemessen werden vielmehr die Effekte

## 7. Untersuchung der atomaren Prozesse bei Dotierung mit Silberatomen

der Dotierung bzw. der Änderung der Elektronendichte. Daher soll nun die Änderung der Energie der 1D-Plasmonenresonanz unter Adsorption von Silberatomen berechnet werden.

Es werden einige Annahmen gemacht, die der Übersichtlichkeit halber hier zusammenfassend erwähnt werden sollen:

1. Weiter wird angenommen, dass die Impulsabhängigkeit separabel ist:

$$E(\vec{k}, D) = E(\vec{k}) \cdot E(D)$$

Diese Annahme ist wichtig, um die Veränderung der Plasmonenresonanz für verschiedene Impulse vergleichbar zu machen. Betrachtet man diese relativ zum Sättigungswert, so kürzt sich Impulsabhängigkeit genau heraus. Auch verschwinden viele Konstanten wie z.B. die Menge an dotierten Elektronen pro Silberatom.

2. Jedes Silberatom dotiert die gleiche Menge an Elektronen, egal wie stark das Reservoir bereits besetzt ist.

Die Konzentration an Dotieratomen ergibt sich aus dem gewichteten Zeit-Integral über die Verdampfungsrate ( $\rho$ ):

$$D(t) = \int_0^t \rho P(t) dt \quad (7.16)$$

$$(7.17)$$

Differenzieren nach der Zeit ergibt:

$$\frac{\partial}{\partial t} D(t) = \rho P(t) \quad (7.18)$$

$$= \frac{\rho s}{N_O} \left( 1 - D + \frac{N_R - N_O}{N_R^\alpha} \cdot D^\alpha \right) \quad (7.19)$$

Hierbei handelt es sich um eine inhomogene Bernulli-Gleichung mit konstanten Koeffizienten. Beschränkt man sich auf  $\alpha \in \{0, 1, \infty\}$ , kann man Gleichung (7.15) benutzen, was die Lösung der DGL erheblich vereinfacht.

$$\frac{\partial}{\partial t} D(t) = \rho P(t) \quad (7.20)$$

$$= \rho a(b - D) \quad (7.21)$$

Allgemeine Lösung:

$$D(t) = A \exp(-a\rho t) + b \quad (7.22)$$

Randbedingung:  $D(0) = D_0$

$$D_0 = A + b \quad (7.23)$$

$$\Rightarrow A = D_0 - b \quad (7.24)$$

Damit wird (7.22) zu:

$$D(t) = (D_0 - b) \exp(-a\rho t) + b \quad (7.25)$$

Hierbei ist  $D_0$  die Dotierung, die sich zum Zeitpunkt 0 auf der Oberfläche befindet. Wichtig ist:  $D_0 \leq D \leq N_R$ , da die Dotierung nicht größer sein kann als das Reservoir.

Experimentell ist es sinnvoller, die gesamte angebotene Menge Silber ( $\Theta$ ) zu betrachten, da die Verdampfungsrate nicht notwendigerweise konstant ist:

$$\rho \cdot t \rightarrow \Theta \Rightarrow D(\Theta) = (D_0 - b) \exp(-a\Theta) + b \quad (7.26)$$

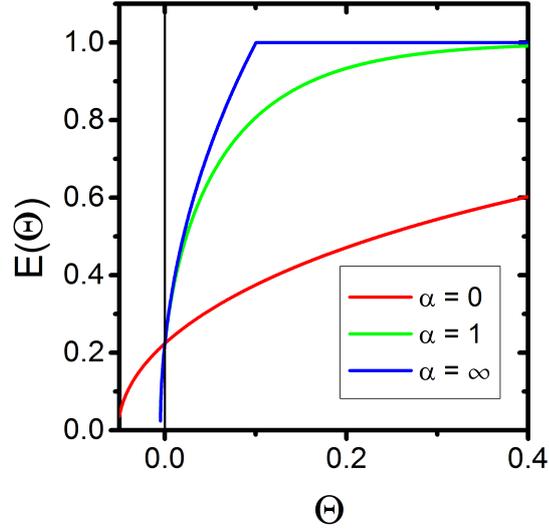
Um verschiedene Impulse mit einander vergleichen zu können, ist es weiter sinnvoll, die Impulsabhängigkeit zu separieren. Wird nun die Änderung der Plasmonenresonanz relativ zum Sättigungswert betrachtet, so kürzt sich die Impulsabhängigkeit heraus. Durch diese Betrachtung fällt ebenfalls die Proportionalitätskonstante zwischen der Wurzel der Elektronendichte und der Plasmonenenergie heraus und muss nicht weiter betrachtet werden. Diese enthält auch die Menge an Elektronen die pro Silberatom dotiert werden (vgl. Annahme 2):

$$E(\vec{k}, D(\Theta)) = E(\vec{k}) \cdot \beta \sqrt{D(\Theta)} \quad (7.27)$$

$$= E(\vec{k}) \cdot \beta \sqrt{(D_0 - b) \exp(-a\Theta) + b} \quad (7.28)$$

Hierbei ist  $\beta$  die Proportionalitätskonstante zu  $E_p \propto \sqrt{D}$ . Wenn man sich die relative Verschiebung anschaut, so kann man durch den Grenzwert  $\lim_{\Theta \rightarrow \infty} E(\vec{k}, D(\Theta))$  teilen. Damit fallen die Impulsabhängigkeit und die Proportionalitätskonstante weg. Bei der Bestimmung dieser Formel wurde implizit angenommen, dass die Plasmonenenergie wurzelförmig von der Elektronendichte abhängt:  $E(\Theta) = \sqrt{n(\Theta)}$ . Diese Annahme kann nach der Diskussion in Kapitel 6 als bestätigt betrachtet werden.

Für die Berechnung des Limes ist es wichtig sich zu erinnern, dass die Dotierung maximal die Größe des Reservoirs erreichen kann.



**Abbildung 7.2.:** Die Berechnung wurde gemacht unter der Annahme, dass  $N_O = 1$ ,  $N_R = 0.1 \cdot N_O$  und  $D_0 = 0.005 = 5\%N_R$  ist. Der Haftfaktor  $s$  wurde auf 1 gesetzt. Diese Werte sind für das System der Silber  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähte durchaus realistisch

$$E(\vec{k}, \infty) = E(\vec{k}) \cdot \beta \sqrt{N_R} \quad (7.29)$$

$$\Rightarrow \frac{E(\vec{k}, \Theta)}{E(\vec{k}, \infty)} =: E(\Theta) = \sqrt{\frac{1}{N_R} \cdot \sqrt{(D_0 - b) \exp(-a\Theta) + b}} \quad (7.30)$$

Nun kann man auch hier wieder die verschiedenen Fälle diskutieren, wobei nicht zu vergessen ist, dass gilt:

$$D_0 \leq D \leq N_R \leq N_O \quad (7.31)$$

$$\alpha = 0: a = \frac{s}{N_O} \wedge b = N_R$$

$$E_0(\Theta) = \sqrt{\left(\frac{D_0}{N_R} - 1\right) \exp\left(-\frac{s}{N_O}\Theta\right) + 1} \quad (7.32)$$

$$\alpha = 1: a = \frac{s}{N_R} \wedge b = N_R$$

$$E_1(\Theta) = \sqrt{\left(\frac{D_0}{N_R} - 1\right) \exp\left(-\frac{s}{N_R}\Theta\right) + 1} \quad (7.33)$$

$$\alpha \rightarrow \infty: a = \frac{s}{N_O} \wedge b = N_O$$

$$E_\infty(\Theta) = \begin{cases} D(\Theta) \leq N_R : \sqrt{\frac{N_O}{N_R}} \sqrt{\left(\frac{D_0}{N_O} - 1\right) \exp\left(-\frac{s}{N_O} \Theta\right) + 1} \\ D(\Theta) > N_R : 1 \end{cases} \quad (7.34)$$

Bei den oben beschriebenen Adsorptionsformeln wird zwar das jeweilige Szenario sehr gut abgebildet, jedoch wird ignoriert, dass die Silberatome die Oberfläche durch eine chemische Adsorption dotieren. Das bedeutet auch, dass sie, sobald sie einen Platz im Reservoir gefunden haben, immobilisiert werden. Da zuerst jeweils die äußeren Plätze im Reservoir von den Terrassen aus belegt werden, wird hierdurch effektiv eine Barriere aufgebaut, die die Belegung der inneren Plätze behindert. Dieses Problem wird durch eine Kombination der verschiedenen Modelle im nächsten Kapitel gelöst.

Es sei weiter darauf hingewiesen, dass das vorgestellte Modell ein rein kinetisches ist. Das bedeutet, dass keinerlei Temperaturabhängigkeit bzw. thermisches Gleichgewicht zwischen den Stufenkanten und den Terrassen modelliert werden kann. Die wird einfach dadurch gerechtfertigt, dass nach den in der Einleitung zu diesem Kapitel beschriebenen Gründen eine Adsorption an den Stufenkanten wahrscheinlich ist. Der wahrscheinlichste Prozess hierfür ist die Absättigung von offenen Bindungen die im undotierten Zustand zu Dimeren relaxieren. Die hierdurch entstehende Chemisorption immobilisiert die Dotieratome und rechtfertigt somit das beschriebene statische Modell.

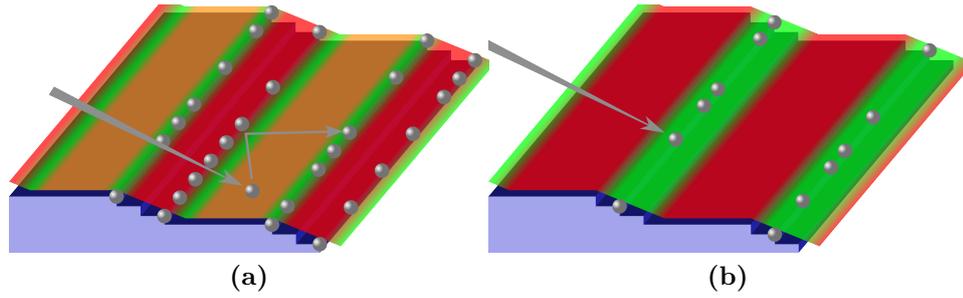
### 7.1.3. Kombinierte Adsorption

Nachdem das Adsorptionsmodell für die verschiedenen Werte von  $\alpha \in \{0, 1, \infty\}$  aufgestellt wurde, sollen nun diese Modelle auf die konkrete Dotierung der Ag- $\sqrt{3}$ -Nanodrähte angewandt werden.

Hierzu ist es wichtig sich zu vergegenwärtigen, dass im Fall von Si(111) ein 2DAG im STM gemessen wurde. Da die atomare Struktur der Nanodrähte sich nicht von der der Ag- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  Rekonstruktion unterscheidet, ist davon auszugehen, dass sich dieses, zumindest kurzfristig und lokal, auch auf den Nanodrähten bildet. Im Rahmen des Modells führt die Existenz des Gases zu einer divergierenden Aufenthaltsdauer bzw.  $\alpha \rightarrow \infty$ . Die für den 2D-Fall vermutete Dotierung der Oberfläche wird hierbei komplett ausgeklammert.

$$P_{Kanten} = P_\infty = \begin{cases} D(\Theta) \leq N_{\infty,R} & : \frac{s}{N_O} \cdot (N_T + N_{\infty,R} - D) \\ D(\Theta) > N_{\infty,R} & : 0 \end{cases} \quad (7.35)$$

$$a = \frac{s}{N_O}; \quad b = N_T + N_{\infty,R} \quad (7.36)$$



**Abbildung 7.3.:** Modellvorstellung des kombinierten Adsorptionsmodells. Links wird die Adsorption auf den Terrassen und den äußeren Stufenkanten gezeigt. Hierbei ist nur der grüne Bereich Teil des aktiven Reservoirs und der rote Teil ist verboten, da Atome von den Terrassen (orangener Bereich) diesen nicht erreichen können. Rechts ist die Adsorption auf den inneren Stufenkanten gezeigt. Hier ist nur eine direkte Adsorption möglich.

Beachtet man die Adsorptionskinetik, so wird deutlich, dass ein Silberatom, welches zunächst auf den  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Terrassen adsorbiert wurde, zu den äußeren Kanten transportiert und dort chemisorbiert bzw. immobilisiert wird. Dies stellt einen Unterschied mit der Dotierung dar, die bei einer frisch präparierten Probe beobachtet worden ist. Hier wurde die Silberdotierung im gleichen Prozessschritt wie die Präparation der Nanodrähte bei Temperaturen von ca.  $500^\circ\text{C}$  aufgebracht. Dies bedeutet, dass den Ag-Atomen sehr viel mehr Energie zur Verfügung stand als bei der Dotierung bei Raumtemperatur, um die Potentialbarriere der äußeren Stufenkanten zu überwinden. Der Einfluss der Temperatur auf die Dotierung wird in Abschnitt 7.3 diskutiert.

Um die inneren Adsorptionsplätze zu belegen, kommt also nur eine direkte Dotierung in Frage, wie sie durch obiges Modell für den Fall  $\alpha = 0$  beschrieben wird:

$$P_{\text{Mitte}} = P_0 = \frac{s}{N_{0,R}} \cdot (N_{0,R} - D) \quad (7.37)$$

$$a = \frac{s}{N_0}; \quad b = N_{0,R} \quad (7.38)$$

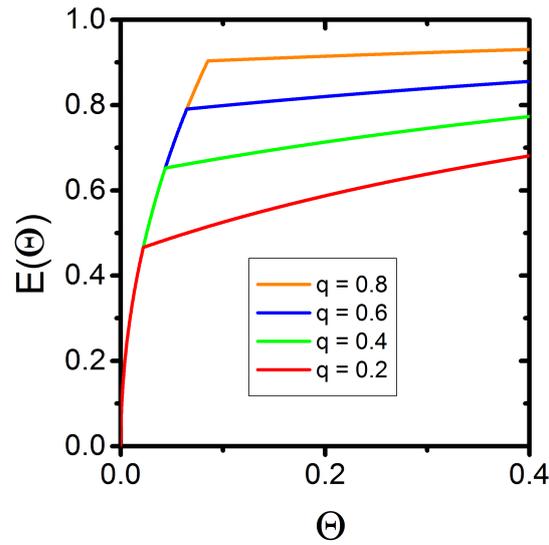
Kombiniert werden die beiden Gleichungen durch die Gleichung:

$$N_R = N_{\infty,R} + N_{0,R},$$

bzw. dem Quotienten

$$q \stackrel{!}{=} \frac{N_{\infty,R}}{N_R} \Rightarrow N_{\infty,R} = q \cdot N_R; \quad N_{0,R} = (1 - q) \cdot N_R. \quad (7.39)$$

Mit dieser Gleichung lassen sich die Gleichungen 7.37 und 7.35 einfach addieren, da ein



**Abbildung 7.4.:** Ergebnisse des Adsorptionsmodell unter Annahme einer Diffusionsbarriere. Die Berechnung wurde gemacht unter der Annahme, dass  $N_O = 1$ ,  $N_R = 0.1 \cdot N_O$  und  $D_0 = 0$  ist. Der Haftfaktor  $s$  wurde auf 1 gesetzt.

Atom, wenn es auf die Oberfläche trifft, immer einen der beiden beschriebenen Bereiche treffen muss. Die weitere Herleitung ist komplett analog zu der obigen. Es kann sogar direkt das Ergebnis aus 7.22 übernommen werden, da, in dem auftauchenden Integral, die Summanden separat behandelt werden können.

Um schlussendlich die Verlustenergie zu berechnen, muss einzig noch die Wurzel gebildet und nach der Energie bei  $\Theta \rightarrow \infty$  gewichtet werden:

$$D_\infty(\Theta) \leq q \cdot N_R :$$

$$E(\Theta) = \sqrt{\frac{1}{N_R} \sqrt{(2D_0 - N_O) \exp\left(-\frac{s}{N_O} \Theta\right) + N_O}} \quad (7.40)$$

$$D_\infty(\Theta) > q \cdot N_R :$$

$$E(\Theta) = \sqrt{\left(\frac{D_0}{N_R} - (1 - q)\right) \exp\left(-\frac{s}{N_O} \Theta\right) + 1} \quad (7.41)$$

Zu beachten ist, dass die Fallunterscheidung auf der Dotierung der äußeren Stufenkanten, oder etwas technisch ausgedrückt, auf der durch das Modell bei  $\alpha = \infty$  beschriebenen Dotierung basiert. Dies ist sinnvoll, da bei einer vollständigen Bedeckung der äußeren Stufenkanten die durch die Terrassen vermittelte Dotierung komplett aussetzt.

## 7. Untersuchung der atomaren Prozesse bei Dotierung mit Silberatomen

Dies kann als Formierung einer Diffusionsbarriere interpretiert werden.

Es sei weiter darauf hingewiesen, dass in dieser Betrachtung des Adsorptionsproblems nicht auf eine Veränderung der Potentialbarriere zwischen den Adsorptionsplätzen, durch eine Füllung der äußeren Stufenkanten eingegangen wird. Das heißt, dass sich der einzelne Adsorptionsplatz komplett unabhängig von den Umgebenden verhält.

Abbildung 7.4 zeigt einen Plot des kombinierten Adsorptionsmodells nach den Gleichungen (7.40) und (7.41). Deutlich ist zu erkennen, dass die Änderung der Plasmonenenergie bei einer gewissen, von  $q$  abhängigen Konzentration der Dotieratome einbricht.

Die Steigung der Änderung der Plasmonenenergie nimmt nach dem Knick deutlich ab, wie auch nach dem Modell zu erwarten ist. Später in diesem Kapitel wird diese Form bei dem Fit der Messdaten wichtig sein, da erstaunlicherweise die relative Plasmonenenergie nicht direkt zu dem Sättigungswert konvergiert sondern weit unterhalb von 1 konstant bleibt (vgl. Abb. 7.13 und 7.9).

Es sei darauf hingewiesen, dass aus Sicht der Elektronendichte jeder Platz im Reservoir gleich gewichtet ist. Lediglich aus Sicht der Adsorptionskinetik sind die äußeren Plätze des Reservoirs in dem Sinne höher gewichtet, als dass hier eine durch die Terrassen vermittelte Adsorption stattfinden kann.

## 7.2. Effekte einer Silberdotierung ohne Restgaseffekte

In Kapitel 6 konnte schon gezeigt werden, dass eine Dotierung der Ag- $\sqrt{3}$ -Nanodrähte durch eine zusätzliche Bedampfung mit Silber bei Raumtemperatur möglich ist. Allerdings war eine aufwendige Nachbearbeitung der Messwerte nötig, um die Effekte der Dotierung mit Silberatomen von denen durch Restgasatome zu trennen. Hier sollen nun Messungen vorgestellt werden, bei denen dieses Problem eliminiert werden konnte. Sie erlauben somit einen weit klareren Einblick in die atomaren und elektronischen Prozesse hinter der Dotierung von Ag- $\sqrt{3}$ -Nanodrähten mit Silberatomen. Am Anfang dieses Abschnittes wird die Methode vorgestellt, die die hohe Genauigkeit der Messungen ermöglicht hat. Im Anschluss werden dann die jeweiligen Messreihen diskutiert.

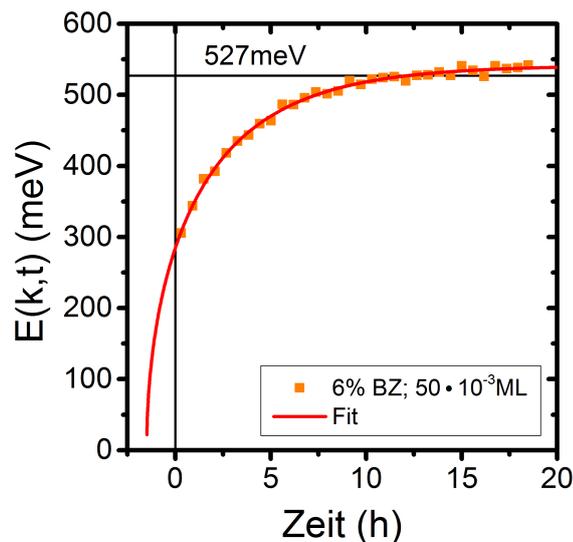
Um den Einfluss von möglichen Ordnungseffekten auf die Dispersion der 1D-Plasmonen bzw. der lokalisierten Anregungen auszuschließen und die Existenz eines 2D-Adatom-Gases zu falsifizieren, wurden ebenfalls temperaturabhängige Messungen der jeweiligen Anregungen durchgeführt. Diese werden abschließend in diesem Abschnitt diskutiert.

Sämtliche hier gezeigten Messungen wurden mit Proben aus n-(P) dotierten Si(557)-Wafern gemessen. Diese hatten einen spezifischen Widerstand von  $1 \Omega \text{ cm}$  bis  $20 \Omega \text{ cm}$ .

### 7.2.1. Messmethode

Aufgrund der nicht unproblematischen Separation der Dotierungseffekte von Restgas- und Silber-Atomen, wurde sehr viel Wert auf einen effektiven Ausschluss von Effekten des Restgases gelegt. Der Ablauf ist wie folgt:

1. Aufnehmen einer Strom-Spannungskurve für einen Heizschritt bei  $600^\circ\text{C}$  über 2 min. Hierbei wird die Zeit mit einbezogen, die es dauert, bis die Temperatur der Probe unterhalb des detektierbaren Bereichs von  $299^\circ\text{C}$  gefallen ist.
2. Präparation mit 1,2 ML
3. Test der Oberfläche mit SPA-LEED
4. Einstellen des EELS und Schreiben des entsprechenden Messprogramms. Die Probenposition wird hierbei festgehalten.
5. Die Probe wird *vor dem Verdampfer* bei  $600^\circ\text{C}$  einem selektiven Desorptionsschritt mit einer Dauer von 2 min unterzogen. Hierbei wird die in Schritt 1 aufgenommene Messkurve benutzt. Bei Beginn des Desorptionsschrittes wird eine Stoppuhr



**Abbildung 7.5.:** Beispiel eines Fits der Zeitabhängigkeit des gemessenen Plasmonenverlustes nach Dotierung. Man erkennt gut, dass die gemessenen Sättigungswerte nicht immer mit den aus 5 bekannten Werten übereinstimmen. Der Fit wurde mit der Formel aus (7.42) durchgeführt.

gestartet. Parallel wird der Verdampfer vorgeheizt und eine Eichkurve aufgenommen.

6. Nach Beendigung des Heizprogrammes wird die Probe direkt mit Silber dotiert und damit passiviert (vgl. Abschnitt 6.2).
7. Die Probe wird vor das EELS gefahren und das vorher programmierte Messprogramm gestartet. Hierbei werden die Markierungen der Probenposition vor dem EELS, welche in Schritt 4 festgehalten wurden, benutzt und auf die Position des elastischen Reflexes justiert. Der Vorgang dauert weniger als 5 min. Bei Start des Messprogramms wird die Stoppuhr angehalten.

Der Schritt 1 erfolgt nur einmal für jede Probe zu dem Zeitpunkt, wo sie noch von einer  $\text{SiO}_2$ -Schicht geschützt ist. Nach dem Aufnehmen der Messkurve wird die Probe nur durch Verfahren des Manipulators manipuliert, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Kontaktwiderstände gleich bleiben. Dennoch muss von einem Messfehler der Temperatur von mindestens  $10^\circ\text{C}$  ausgegangen werden.

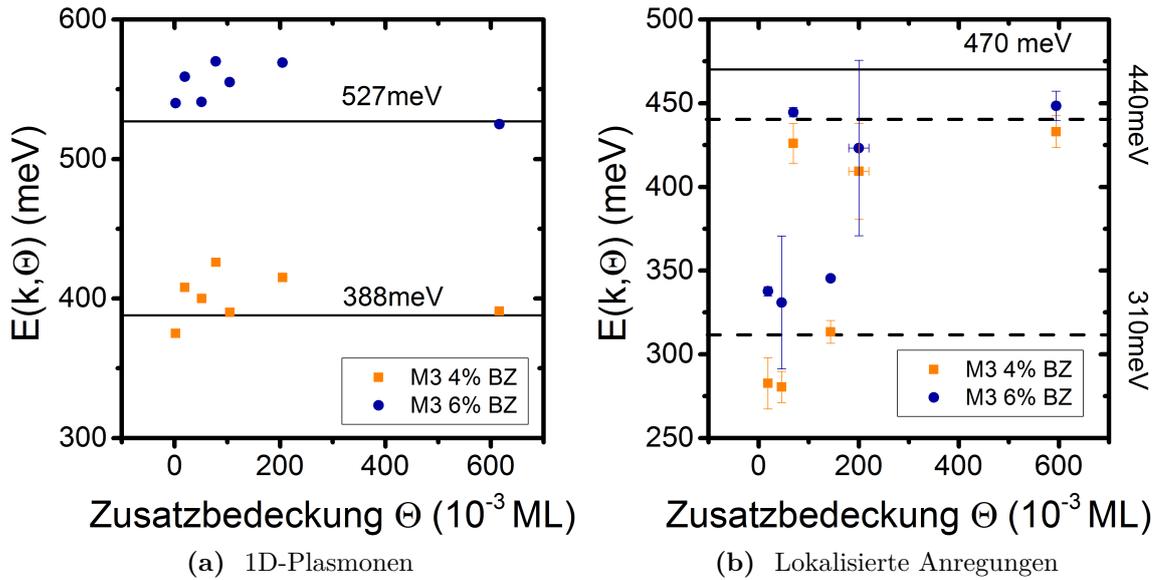
Besonders sensibel ist die Bestimmung der Menge an Dotieratomen bei niedrigen Dotierungen, da hier der Dotierungsprozess für eine Mengenbestimmung per Frequenzänderung nicht lange genug andauert. Daher ist es nötig, die Dotierung über eine Messung der Zeit zu bestimmen. Schwankungen der Frequenzänderung, durch z.B. einen zeitlich nicht

konstanten Emissionsstrom, machten es unbedingt notwendig, die zeitliche Frequenzänderung für jeden Dotierungsprozess neu zu bestimmen. Hierzu wird ein Programm benutzt, das die entsprechende Messkurve mitschreibt und auch die Zeit bestimmt, die benötigt wird, um die erforderliche Menge an Silber auf die Oberfläche aufzubringen. Die Messkurve kann dann später benutzt werden, um eventuelle Schwankungen nachträglich zu korrigieren. Weiter wurden die Absolutwerte der Frequenz mitgeschrieben. Diese wurden dann benutzt, um anhand des Modells nach Behrndt et al. (vgl. Abschnitt 3.4.2) die tatsächliche Dotierung zu bestimmen. Die Abweichungen lagen aber immer im einstelligen Prozentbereich.

Wichtig hierbei ist, dass die Zeit, in der die Probe reaktiv dem Restgas ausgesetzt ist, möglichst minimiert wird. Der Effekt der Passivierung durch Silberatome ist jedoch bei sehr geringen Mengen an Silber auch eher gering. Daher sind die Messungen unter 10 ML mit entsprechenden Fehlern behaftet. Um die Fehler weiter einzugrenzen, wird die Zeit, die die Probe nach dem thermischen Desorptionsschritt dem Restgas ausgesetzt ist, gemessen und sowohl bei Beginn als auch nach dem Beenden des Dotierungsprozesses entsprechende Marker gesetzt. Diese Messwerte konnten dann später benutzt werden, um die Effekte des Restgases nach der Dotierung aus den Messungen herauszurechnen. Hierzu werden die Messwerte mit folgender Formel gefittet:

$$E(t) = g \cdot \sqrt{(D(0) - 1) \exp(-s \cdot t) + 1} \quad (7.42)$$

Diese phänomenologische Formel entspricht im wesentlichen der Formel 7.30 und beschreibt damit ein sehr allgemeines Adsorptionsverhalten, in das nur die allmähliche Füllung des Reservoirs und die wurzelförmige Abhängigkeit der Plasmonenenergie von der Elektronendichte eingehen. Die Effekte des Restgases werden durch die Extrapolation der gefitteten Kurve nach  $t = 0$  separiert, wobei der zeitliche Nullpunkt durch die beschriebene Zeitmessung definiert ist. Ein Beispiel für den Fit wird in Abbildung 7.5 gegeben. Aus dem Fit werden außerdem noch die Sättigungswerte extrahiert. Diese sind in Abbildung 7.6 aufgetragen. Die Werte werden benutzt, um die Genauigkeit der Änderung der Plasmonenenergie zu erhöhen. Teilt man die gemessenen Änderungen, die parallel zu den Stufen auftraten, durch diese Sättigungswerte, so können systematische Fehler des eingestellten Impulses korrigiert werden. Solche Fehler können auftreten, da nach dem Dotieren möglichst schnell gemessen werden muss, um die Effekte durch Restgasadsorption so gering wie möglich zu halten. Dies führt dazu, dass vor den Messungen nur eine sehr rudimentäre Kontrolle der Position der Probe möglich ist. Wie oben beschrieben ist, muss die Einstellung der Linsen und die Eichung der Probe vor der selektiven Desorption der Dotieratome geschehen und kann nachher nicht mehr korrigiert werden.



**Abbildung 7.6.:** Es werden die Sättigungswerte gezeigt, die durch den Fit der jeweiligen Messreihe durch Gleichung (7.42) gewonnen wurden. Hierbei handelt es sich um Effekte einer Adsorption aus dem Restgas nach der Dotierung der Proben. Links sind zusätzlich die Energiewerte für die Impulse 4% BZ<sub>||</sub> und 6% BZ<sub>||</sub> aus Kapitel 5 eingezeichnet. Erkennbar passen die Sättigungswerte zu den Erwartungen, sind jedoch leicht zu höheren Energien verschoben. Zum Vergleich ist rechts der in 5 gemessene Wert der lokalisierten Anregung eingezeichnet. Die gemessenen Sättigungswerte teilen sich grob in zwei Gruppen. Diese liegen in etwa bei 310 meV und 460 meV. Die zugehörigen Spektren sind bei einer Primärenergie von 20 eV gemessen worden. Die ermittelten Werte für die Zusatzbedeckung sind wie in Abschnitt 7.2.1 beschrieben korrigiert worden.

### 7.2.2. Sättigungswerte durch zusätzliche Dotierung per Adsorption aus dem Restgas

In Abbildung 7.6a werden die Sättigungswerte gezeigt, die sich aus dem Fit der Zeitabhängigkeit der gemessenen Verluste ergeben. Ein Beispiel eines solchen Fits wird in Abbildung 7.5 gezeigt. Bei diesen Werten handelt es sich um die Effekte einer zusätzlichen Dotierung aus dem Restgas. Diese Ergebnisse werden später benutzt um die Impulsabhängigkeit über die Bildung einer relativen Verlustenergie zu eliminieren.

Betrachtet man die gezeigten Sättigungswerte, so wird deutlich, dass bei den Messungen parallel zu den Stufen die Werte mit denen, die in Kapitel 5 gemessen worden, bis auf eine Abweichung von bis zu 50 meV übereinstimmen. Diese Abweichung scheint aber systematisch zu sein. Auch streuen die Sättigungswerte mit 50 meV deutlich. Ein

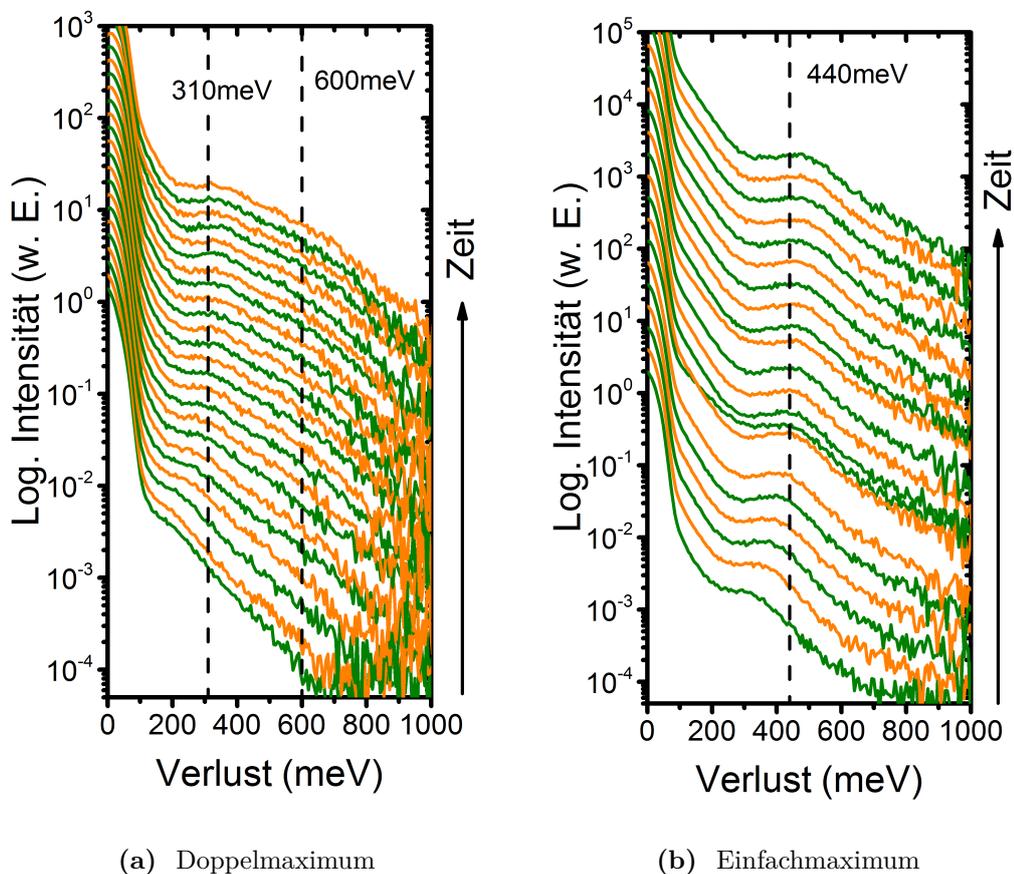
möglicher Grund hierfür ist ein systematischer Fehler bei dem Einstellen des Impulses parallel zur Oberfläche in Kombination mit nicht systematischen Fehlern bedingt durch die nur grob möglichen Korrekturen kurz vor Beginn der Messungen. Beides ist eine gute Begründung dafür, nur die relative Veränderung der Plasmonenenergie zu betrachten, da hier gerade die Impulsabhängigkeit und damit auch deren systematischer Fehler herausfällt (vgl. Abschnitt 7.1).

Betrachtet man die Sättigungswerte in Abbildung 7.6b, die für die Messungen senkrecht zu den Stufen aufgenommen wurden, so fällt auf, dass die Werte für 4 % BZ und 6 % BZ sehr dicht beieinander liegen, verglichen mit den in 7.6a gezeigten Werten. Die Abweichung beträgt hier nur etwa 25 % von der, die parallel zu den Stufen gemessen wurde. Erstaunlich ist auch, dass sich die Sättigungswerte grob in zwei Gruppen einteilen lassen. Die einen liegen ungefähr bei 440 meV und die anderen bei 310 meV. Auch ist die Abweichung der Sättigungswerte zwischen 4 % BZ und 6 % BZ und bei der unteren Gruppe sehr viel größer als bei der oberen. In diesem Zusammenhang ist es wichtig sich zu vergegenwärtigen, welche Form die einzelnen Maxima haben, die hier gefittet wurden. Abbildung 7.7 zeigt an zwei Beispielen die vorkommenden Formen. Bei der Gruppe um 310 meV kommt eine Doppelspitze vor, wie sie in 7.7a zu sehen ist. Dagegen ist die Form des Maximums in der Gruppe um 440 meV von der Art, wie sie in 7.7b zu sehen ist. Es wird deutlich, dass die Form des Maximums der Einfachspitze deutlich klarer definiert ist, als die der Doppelspitze. Dies kann die größere Abweichung und Streuung der unteren Gruppe erklären, nicht jedoch die systematische Verschiebung der Messpunkte bei 6 % BZ zu höheren Energien. An dieser Stelle muss darauf hingewiesen werden, dass das hier benutzte Messprogramm den folgenden zeitlichen Ablauf hatte:

$$6 \% \text{ BZ} \rightarrow 4 \% \text{ BZ} \rightarrow 0 \% \text{ BZ} .$$

Damit haben die Werte bei 4 % BZ bzw. 0 % BZ messtechnisch bedingt immer eine höhere Konzentration an Restgasatomen als die Messpunkte bei 6 % BZ. Da allerdings in Kapitel 5 bereits gezeigt werden konnte, dass für eine Dotierung in Sättigung die Oberfläche ein 1D-Verhalten zeigt und senkrecht zu den Stufen nur lokalisierte Anregungen messbar sind, muss die hier sichtbare systematische Abweichung als ein Zeichen dafür angesehen werden, dass die in Abschnitt 7.2.1 beschriebene Fit-Methode noch systematische Fehler enthält.

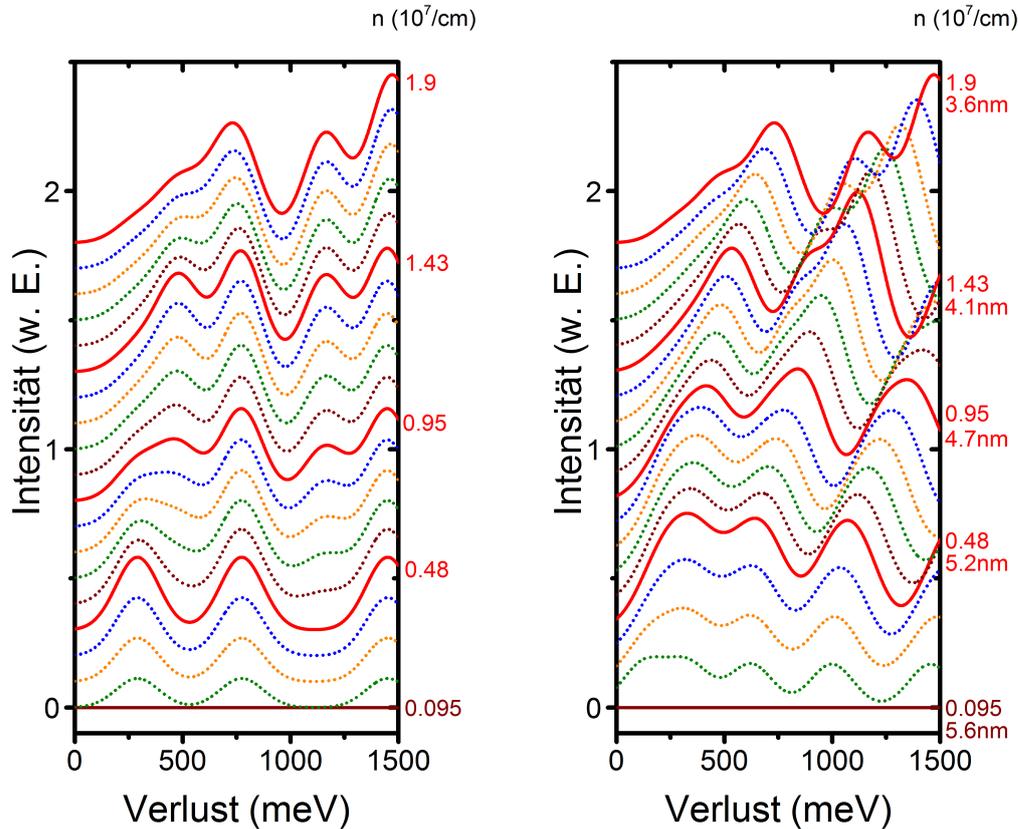
### 7.2.3. Änderung der Energie der lokalisierten Anregungen mit einer Zusatzbedeckung von Silberatomen



**Abbildung 7.7.:** Beispiele der Maxima gemessen senkrecht zu den Stufen. In Bild (a) wird eine Messreihe bei einer Anfangsdotierung von  $50 \cdot 10^{-3}$  ML und in (b) mit einer Anfangsdotierung von  $75 \cdot 10^{-3}$  ML gezeigt. Beide Messungen sind bei 6% BZ senkrecht zu den Stufen aufgenommen worden. Die einzelnen Spektren wurden aus Gründen der Übersicht versetzt dargestellt, wobei die zeitlich später erfolgten Messungen über denen liegen, die früher gemessen wurden. Die gestrichelten Linien geben die Position der Maxima in Sättigung an, um deren Änderung zu verdeutlichen. Der zeitliche Abstand der Spektren beträgt ungefähr  $(66 \pm 1)$  min.

Im Kapitel 5 wurde bereits experimentell gezeigt, dass das Confinement der Elektronen in dem Nanodraht zu zusätzlichen Ästen in der Dispersion des 1D-Plasmons führt. Offensichtlich hat also der Quantentopf einen Einfluss auf die Dispersion. Inaoka hat zwar in seinen Arbeiten darauf hingewiesen, dass die Grundmode der Dispersion des 1D-Plasmons der des 2D-Plasmons sowohl in Form als auch in der Steigung sehr ähnlich

ist [50, 51]. Dennoch ist es wichtig, den Einfluss der Dotierung auf die Form und Größe des Quantentopfes zu untersuchen. Hierzu wurden Messungen der lokalisierten Anregungen senkrecht zu den Stufen aufgenommen. Das Prinzip dieser Messungen unterscheidet sich nicht von dem der Messungen der 1D-Plasmonen (siehe Abschnitt 7.2.4) und wird in Abschnitt 7.2.1 beschrieben.



(a) Breite konstant bei 3,6 nm

(b) Breite zwischen 3,6 nm und 5,7 nm

**Abbildung 7.8.:** Rechnung der Änderung der lokalisierten Anregungen mit der Elektronendichte. In Bild (a) wurde eine konstante Breite der Nanodrähte von 3,6 nm angenommen und die Elektronendichte innerhalb schrittweise von null auf  $1,9 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}$  erhöht. Der Fall einer Elektronendichte von null wurde dabei ausgelassen. Im Bild (b) wurde außerdem noch die Breite des Nanodrahtes von 5,7 nm in konstanten Schritten auf 3,6 nm verkleinert. Bei der Rechnung wurde eine effektive Elektronenmasse von  $0,3 m_e$  angenommen. Der Rechnung liegen die Modelle eines 1D-Leiters zugrunde (vgl. Abschnitt 5.4.2). Die Spektren ergeben sich aus der Summe von Gaußfunktionen mit  $\sigma = 100 \text{ meV}$ . Diese werden mit der Summe der möglichen Übergänge gewichtet. Die Position der Maxima entspricht den erlaubten Übergängen.

In Abbildung 7.7 werden Beispiele der aufgenommenen Spektren gezeigt. Diese Abbil-

## 7. Untersuchung der atomaren Prozesse bei Dotierung mit Silberatomen

$\begin{pmatrix} 0 & 290.147 & 773.725 & 1450.73 \\ 0 & 0 & 483.578 & 1160.59 \\ 0 & 0 & 0 & 677.009 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0.0779861 & 0.272334 & 0.450107 \\ 0 & 0 & 0.194348 & 0.372121 \\ 0 & 0 & 0 & 0.177773 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
(a) Energien der erlaubten Übergänge	(b) Gewichte der erlaubten Übergänge

**Tabelle 7.1.:** Es werden die Energien und die Gewichte der erlaubten Intersubbandübergänge gezeigt. Die Energien ergeben sich aus der Differenz der Subbänder nach  $E_{i,j} = E_i - E_j$ . Die Gewichte ergeben sich aus der Differenz der Elektronendichten der beteiligten Bänder nach  $N_{i,j} = N_i - N_j$ . Beide Rechnungen sind für eine Breite des Quantentopfes von 3,6 nm, einer effektiven Elektronenmasse von 0,3  $m_e$  und einer Elektronendichte der Drähte von  $1,9 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$  durchgeführt worden.

dungen machen zwei wichtige Tatsachen deutlich. Zunächst ist es wichtig darauf hinzuweisen, dass die Maxima, die in Kapitel 5 als lokalisiert angegeben wurden, sehr deutlich zu höheren Energien schieben. Eine quantisierte Verschiebung, wie es etwa zu erwarten wäre, wenn durch die erhöhte Elektronendichte ein neuer Übergang ermöglicht wird (vgl. Abb. 7.8a), ist nicht zu beobachten. Die Veränderung scheint vielmehr kontinuierlich zu geschehen. Diese Eigenschaft lässt sich bei jeder Messreihe der lokalisierten Anregungen (in Richtung  $[\bar{1}, \bar{1}, 2]$ ) beobachten.

Eine weitere wichtige Eigenschaft kann nur bei der Hälfte der Messreihen beobachtet werden. Konkret handelt es sich hierbei um die Messungen bei den Zusatzbedeckungen von  $20 \cdot 10^{-3} \text{ ML}$ ,  $50 \cdot 10^{-3} \text{ ML}$  und  $150 \cdot 10^{-3} \text{ ML}$ . Bei diesen Messungen taucht neben einem sehr dominanten Maximum, das bei ca. 320 meV sättigt (vgl. Abb. 7.6), ein weiterer sehr viel schwächerer Peak auf. Dieser sättigt bei einer Energie von ca. 600 meV. Allerdings ist eine systematische Auswertung dieser Maxima aufgrund der großen Halbwertsbreite und der geringen Intensität nicht möglich. Es ist jedoch erkennbar, dass das 2. Maximum nicht in allen Spektren vorkommt. Bei den ersten ist es noch nicht zu erkennen. Allerdings spätestens ab dem 7. Spektrum erkennt man eine leichte Erhebung die auf ein zusätzliches Maximum hindeuten könnte. Dieses scheint auch nicht stationär zu sein sondern schiebt ebenfalls zu höheren Energien.

Beide Eigenschaften lassen sich nicht zufriedenstellend mit einer reinen Veränderung der Elektronendichte erklären. Diese würde zwar ein Auftauchen und Verschwinden von zusätzlichen Maxima erklären, jedoch nicht das stetige Schieben zu höheren Energien. Auch liegen die niedrigsten gemessenen Verlustenergien mit ca. 100 meV deutlich unter dem niedrigst möglichen Übergang eines Potentialkastens einer Breite von 3,6 nm von 290 meV (vgl. Tabelle 7.1).

Ein kontinuierliches Schieben zu höheren Energien lässt sich nur schlüssig auf zwei Weisen erklären. Zunächst kann eine Veränderung der Form des einschließenden Poten-

tials zu einer stetigen Veränderung der Energieniveaus führen. Als Beispiel sei an dieser Stelle ein harmonisches Potential genannt. Wird dieses kontinuierlich in einen Quantentopf mit Stufenpotential überführt, so verschieben sich die Niveaus und damit die möglichen Übergänge zu höheren Energien. Allerdings ist die Form des einschließenden Potentials experimentell nicht zugänglich.

Eine weit einfachere Möglichkeit der kontinuierlichen Variation der Energieniveaus ist die Veränderung der Breite des Potentialkastens. Allerdings liegen die niedrigsten möglichen Übergänge eines Quantentopfs mit der Breite von 3,6 nm über den niedrigsten Verlusten, die gemessen wurden. Daher ist es bei diesem Ansatz notwendig anzunehmen, dass die Breite des Kastens nach Dotierung breiter als die Terrasse ist. Dies scheint nur auf den ersten Blick widersprüchlich. Auch wenn man annimmt, dass eine Stufe eine Potentialbarriere darstellt, so bedeutet dies nicht, dass diese unendlich hoch ist. Damit existiert eine geringe Restaufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen innerhalb des Bereichs der Stufen.

Es gibt zahlreiche Veröffentlichungen von STM-Messungen auf der  $\text{Ag-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$  Rekonstruktion auf Si(111), die Friedel-Oszillationen an Stufenkanten bzw. Defekten zeigen (z.B. [92, 106]) was darauf hindeutet, dass Stufenkanten als Potentialbarriere im Bezug auf die Ausbreitung von Elektronen angesehen werden kann. Allerdings wurden diese Messungen bei Temperaturen von ca. 5 K und nicht auf einer halbmetallischen Oberflächen durchgeführt. Sie stehen damit nicht im Widerspruch zu der Annahme, dass Elektronen des Leitungsbandes sich durch reine Silizium Stufen ausbreiten können. Vielmehr wurde z.B. von Sato et al. [105] gezeigt, dass sich gerade an solchen Stufenkanten auch Silberatome anlagern. Dies deutet darauf hin, dass auch auf Si(111) eine Dekoration der Stufenkanten durch Silberatome stattfindet und eine verstärkte Potentialbarriere bedingt.

In Abbildung 7.8 werden Rechnungen gezeigt, die Verlustspektren sowohl für ein kontinuierliches Auffüllen der Subbänder bei konstanter Breite des Potentialkastens (7.8a) als auch bei einer zusätzlichen Variation der Breite (7.8b) zeigen. Diese Rechnungen wurden mit Hilfe der Formeln aus Abschnitt 5.4.2 durchgeführt. Dabei wurde an die Position eines jeden Übergangs eine Gaußfunktion mit einer Standardabweichung von 100 meV gelegt. Dies ist ein Wert der in den Fits der Spektren häufiger auftritt und somit als gute Approximation angesehen werden kann. Die Intensität bzw. das Maximum der jeweiligen Gaußfunktion berechnete sich aus der Summe über die Zustände, die für einen Übergang zwischen zwei Niveaus zur Verfügung stehen. Damit sind auch die Van-Hove-Singularitäten mitberücksichtigt. Dieser Wert wurde dann nochmal durch die Elektronendichte in Sättigung von  $1,9 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$  geteilt, um überschaubare Werte zu generieren.

Durch die Veränderung der Elektronendichte bzw. des Fermi-niveaus werden somit zum einen zusätzliche Übergänge möglich und zum anderen durch das Auffüllen der Bänder

## 7. Untersuchung der atomaren Prozesse bei Dotierung mit Silberatomen

andere weniger wahrscheinlich. Die Form des ersten Maximums bei dem 7. gezeigten Spektrum in 7.8a kommt dem in 7.7a gemessenen schon sehr nahe. Auch wird deutlich, dass man eine solche Doppelstruktur der Maxima zu erwarten hat, wenn man die Bänder sukzessive mit Elektronen füllt. Allerdings kann das Modell nicht die Maxima bei den niedrigen Energien erklären.

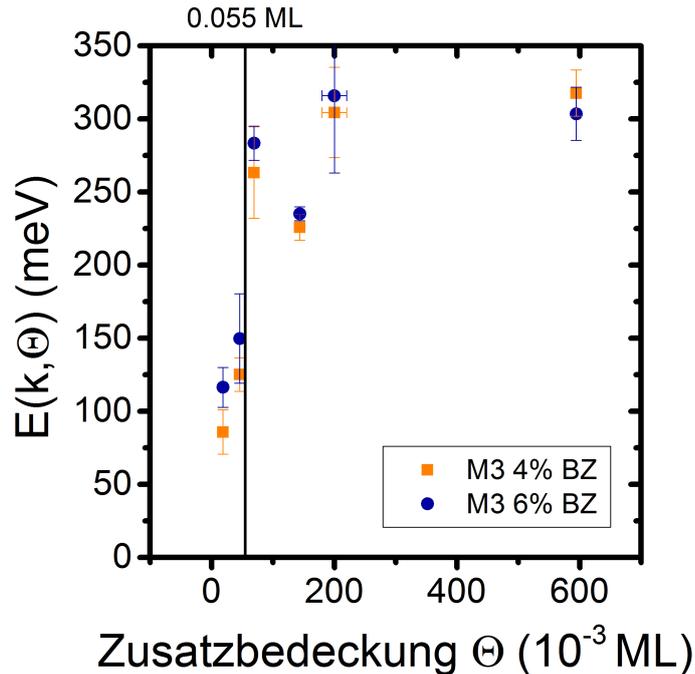
Hierzu wurde, wie bereits beschrieben, in Abbild 7.8b eine zusätzliche Variation der Breite des Nanodrahtes eingeführt. Leider ist die Art dieser Änderung experimentell nicht quantifizierbar. Daher wird angenommen, dass sie linear von 5,7 nm zu 3,6 nm verläuft. Parallel wird die Elektronendichte linear von  $0 \text{ cm}^{-1}$  auf  $1,9 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}$  erhöht. Diese Rechnung kann aus den genannten Gründen nur eine qualitative Aussage treffen. Allerdings wird deutlich, dass beide Effekte in Kombination qualitativ dem in 7.7 gezeigten Verhalten entsprechen.

Interessant ist weiter, dass von den in 7.8 gezeigten Maxima nicht alle gemessen werden konnten. Dies gilt nicht nur für die in 7.7 gezeigten Verluste, sondern auch für die in Kapitel 5 gezeigten Ergebnisse. Eine Erklärung könnte in einer Abhängigkeit der Wirkungsquerschnitte von der Primärnergie liegen. Eine solche Abhängigkeit konnte bereits bei der Untersuchung von akustischen Plasmonen auf Au(788) gemessen werden [148].

Der Einfluss der Lebensdauer der angeregten Zustände kann in diesem Modell aufgrund der unbekanntenen Zerfallskanäle nicht berücksichtigt werden. Auch wurde der elastische Reflex in Kombination mit dem Drudeuntergrund vernachlässigt, da auch hier die Abhängigkeit von der sich verändernden Elektronendichte unbekannt ist.

Die Abbildung 7.9 zeigt alle Messungen der lokalisierten Anregungen in Abhängigkeit von der angebotenen Menge an Silber. Die relative Änderung der Energie der lokalisierten Anregungen wird in Abbildung 7.10 gezeigt. Die Werte wurden errechnet, indem die in 7.9 gezeigten Werte durch die zugehörigen Sättigungswerte (vgl. Abb. 7.6b) geteilt wurden.

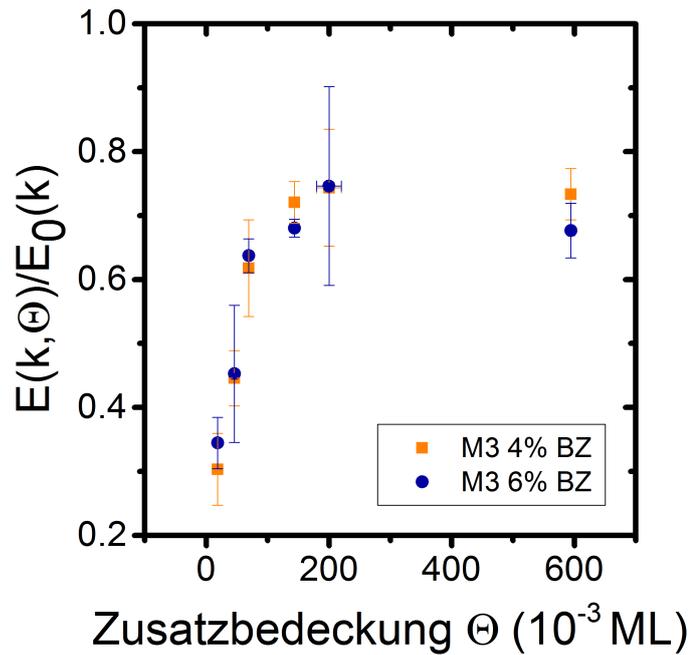
Es wird der Trend bestätigt, der bereits anhand der in 7.7 gezeigten Spektren diskutiert wurde. Offensichtlich hat die Dotierung mit Silber eine vergleichbare Auswirkung auf die Änderung der Energie der lokalisierten Anregungen wie Adsorption von Atomen aus dem Restgas. Es wird weiter deutlich, dass der Unterschied zwischen den Verlusten für 4 % BZ<sub>||</sub> und 6 % BZ<sub>||</sub> klein ist gegen die tatsächlich gemessene Verlustenergie. Dies ist vor allem bei höheren Bedeckungen der Fall. Die eingezeichneten Fehler ergeben sich aus einer Kombination des Fehlers bedingt durch die Messdauer der einzelnen Spektren und der Abweichung zwischen zwei verschiedenen Fitmethoden. Im Rahmen dieser Fehler kann man durchaus sagen, dass die Messpunkte bei 4 % BZ<sub>⊥</sub> und 6 % BZ<sub>⊥</sub> übereinander liegen. Dies ist für eine lokalisierte Anregung auch zu erwarten. Dennoch gibt es eine systematische Abweichung zu höheren Verlustenergien in Abhängigkeit von dem Impuls



**Abbildung 7.9.:** Der Graph zeigt den Einfluss der Silberdotierung auf die lokalisierten Anregungen. Die hier gezeigten Messpunkte entsprechen der Position des Verlustes mit der höchsten Intensität. Der zweite Verlust, wie er in Abb. 7.7a gezeigt wird, wird ignoriert. Die einzelnen Messwerte wurden über zwei verschiedene Auswertemethoden gemittelt. Der Fehler ergibt sich aus der Kombination des energetischen Abstandes der Ergebnisse der einzelnen Fitmethoden und dem Fehler der Methode selber. Die zugehörigen Spektren sind bei 20 eV gemessen und von den Effekten des Restgases separiert worden. Die ermittelten Werte für die Zusatzbedeckung sind wie in Abschnitt 7.2.1 beschrieben korrigiert worden. Die eingezeichnete schwarze Linie gibt den ungefähren Wert, an dem die Diffusionsbarriere nach 7.1.3 geschlossen ist.

(vgl. Abb. 7.9). Dieser Effekt kann viele verschiedenen Ursachen haben. Aufgrund der vergleichbar geringen Abweichungen ist es jedoch unwahrscheinlich, dass hier ein dispergierender Verlust vorliegt. Durch die Größe der Fehlerbalken ist vielmehr anzunehmen, dass auch bei geringen Dotierungen eine lokalisierte Anregung gegeben ist.

Um dieses genauer zu untersuchen, wurde die Steigung der gemessenen Verluste bestimmt und in Abbildung 7.11 aufgetragen. Wenn man von lokalisierten Anregungen ausgeht, so müsste die Steigung verschwinden. Auch hier wurde die Steigung für 2 verschiedene Fitmethoden errechnet und die Differenz der Ergebnisse als Fehler angenommen. Dieser wurde dann mit den Fehlern kombiniert, die sich aus der Messdauer der einzelnen Spektren ergeben haben.

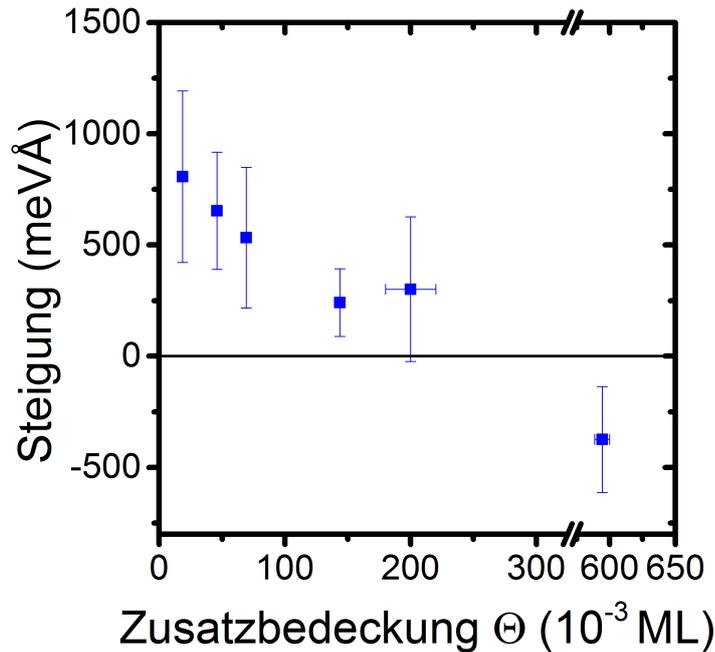


**Abbildung 7.10.:** Es wird die relative Änderung der lokalisierten Anregungen in Abhängigkeit von der aufgetragenen Menge an Silber gezeigt. Die Messwerte ergeben sich aus Abbildung 7.9, wenn durch die Sättigungswerte aus Abbildung 7.6b geteilt wird. Die Fehler entstehen aus der Fehlerfortpflanzung der beiden Messungen.

Auch in diesem Bild scheint es eine Tendenz zu geben. Es fällt vor allem auf, dass die Steigung bei Bedeckungen unterhalb von  $100 \cdot 10^{-3}$  ML deutlich ins Positive verschoben ist und eine negative Tendenz aufzeigt. Dies ist für den Fall eines Plasmons nicht zu erwarten, da dieses sowohl im 1D als auch im 2D-Fall eine Dispersion aufweist, die für große Wellenlängen verschwindet und streng monoton mit dem Impuls steigt (vgl. Abschnitt 3.2). Weiter hängen beide Arten von der Plasmafrequenz ab, die ebenfalls streng monoton mit der Elektronendichte steigt. Daher widerspricht dieser Trend der Annahme eines dispergierenden Plasmons in Richtung  $[\bar{1}, \bar{1}, 2]$ .

Nimmt man eine lokalisierte Anregung senkrecht zu den Stufen an, so muss die von Null verschiedene Steigung auf einen systematischen Messfehler geschoben werden, wie er sich z.B. durch eine nicht korrekte Extrapolation nach  $t = 0$  ergeben würde. Ein solcher Fehler würde sich gerade bei geringeren Bedeckungen mit Silber bemerkbar machen, da in diesem Fall die Oberfläche sehr viel reaktiver ist.

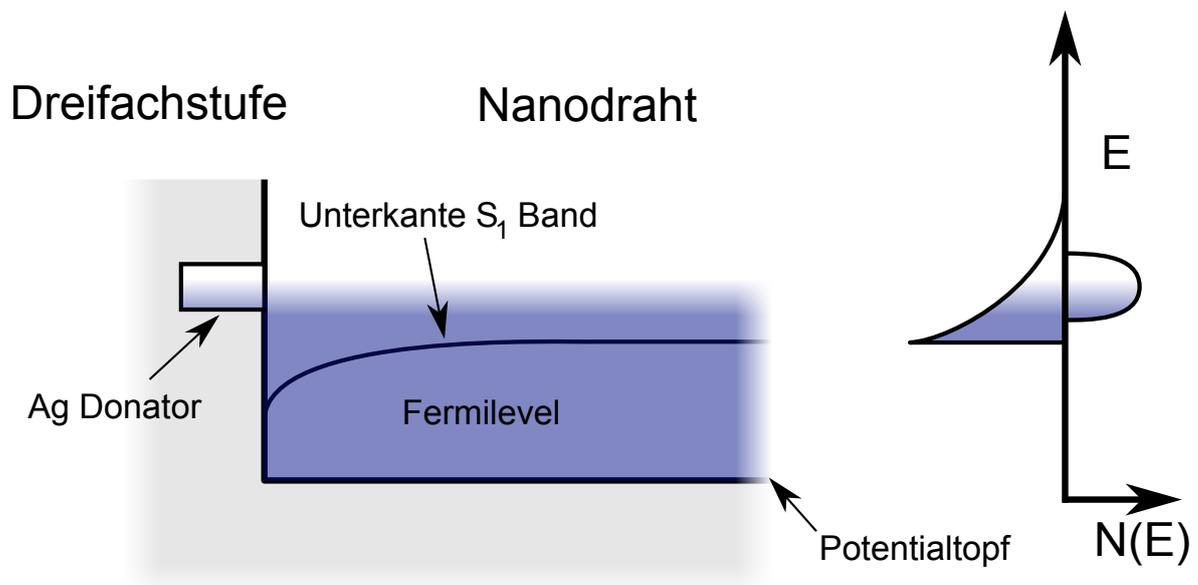
Eine Andere Erklärung wäre allerdings, dass der sich verkleinernde Potentialkasten auch zu einer verbesserten elektronischen Separation der Nanodrähte führen würde. Dies würde bedeuten, dass gerade bei kleinen Verlusten ein leicht dispergierender Verlust vor-



**Abbildung 7.11.:** Es wird die Steigung zwischen den Messpunkten für 4% BZ und 6% BZ senkrecht zu den Stufen gezeigt. Diese wird einfach durch die Differenz der Messpunkte geteilt durch die Differenz des Impulses senkrecht zu den Stufen gemessen in  $\text{Å}^{-1}$  ermittelt. Hierbei steht 1% BZ $_{\parallel}$  für  $0,0189 \text{ Å}^{-1}$ . Es wird über zwei verschiedene Fitmethoden gemittelt, wobei sich der Fehler aus dem Abstand der separat ermittelten Steigungen und dem Fehler der jeweiligen Methode ergibt. Die zugehörigen Spektren sind bei 20 eV gemessen und von den Effekten des Restgases separiert worden. Die ermittelten Werte für die Zusatzbedeckung sind wie in Abschnitt 7.2.1 beschrieben korrigiert worden.

liegt. Zur Abschließenden Klärung dieser Frage ist es allerdings nötig, bei geringen Verlusten ein komplettes Spektrum aufzunehmen, und darauf zu achten, dass jeder Verlust einzeln gemessen wurde um einen Einfluss der Abfolge der Messungen zu verhindern.

Beide Interpretationen führen zwangsläufig zu einer Änderung des Potentials mit zunehmender Bedeckung an Silber bzw. Restgasatomen. Dies passt auch zu den Beobachtungen, die am Anfang dieses Abschnitts bei der Diskussion der Änderung der Spektren (vgl. Abb. 7.8 und 7.7) gemacht wurden. Aufgrund der unterschiedlichen Natur der Dotierung durch Restgasatome im Vergleich mit der durch eine Silber Zusatzbedeckung kann der Prozess hier nur qualitativ diskutiert werden. Klar ist jedoch, dass durch eine Chemisorption Elektronen in das  $S_1$ -Band der  $\text{Ag-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$  Rekonstruktion injiziert werden. Gleichzeitig wird das Band unter das Fermi-niveau verschoben (siehe auch die Messungen von Crain et al. [17]). Das bedeutet, dass neue Oberflächenzustände durch



**Abbildung 7.12.:** Band Diagramm und Zustandsdichte nach Chemisorption von Silberatomen

die Bindungen an den Stufenkanten entstehen. Die Elektronen werden dann zu ungefähr einem Drittel in das  $S_1$ -Band injiziert. Das bedeutet aber auch, dass an den Stufenkanten ein Potential aufgebaut wird, was zu einer solchen Verdrängung der Elektronen führt. Daraus folgt natürlich auch, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in den Stufenkanten verringert wird und sich damit die effektive Breite des Drahtes verringert. Ein solcher Effekt konnte schon von Sato et al. durch STM Messungen gezeigt werden [105] und wurde bereits in Abschnitt 4.4.5 diskutiert. Sie konnten zeigen, dass Silberatome eines bei 6 K ausgefrorenen 2DAGes sich in Clustern von 1 bzw. 3 Atomen ansammeln, die die Elektronen aus ihrer direkten Umgebung verdrängen, was zu einer verringerten Elektronendichte führt.

Ein weiterer Effekt ist die Bildung von Dipolen. Dies hat seine Ursache darin, dass die adsorbierten Atome ihre Elektronen teilweise abgeben und somit ein positiv geladenes Ion zurückbleibt. Der durch das Abschirmverhalten der Elektronen im  $S_1$  hervorgerufene Ladungstransport führt zu einer Bandverbiegung bzw. zu einem Absenken der Unterkante des  $S_1$ -Bandes zum Rand des Nanodrahtes hin. Dies wird schematisch in Abbildung 7.12 gezeigt.

Das Absenken bzw. Anheben des  $S_1$ -Bandes durch eine Veränderung der Elektronendichte verändert auch die Fermiwellenlänge und damit wiederum das Abschirmverhalten der Ionen an den Stufenkanten. Allerdings existierten bei einem geringen Dotierungsniveau auch weniger Dipole, die es abzuschirmen gilt. Eine genaue Beschreibung dieses

Prozesses würde die Kenntnis der Ladungsträgermobilitäten in dem Nanodraht und deren Stärke sowie die genaue Position der Dipolmomente voraussetzen. In erster Näherung kann allerdings mit der Fermiwellenlänge gerechnet werden, die für das 2D-System bestimmt wurde. Aus der in Kapitel 5 bestimmten Elektronendichte von  $1,9 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$  in Sättigung lässt sich sehr schnell der Fermiwellenvektor der Grundmode des Quantentopfes zu  $0,26 \text{ \AA}^{-1}$  berechnen. Dies entspricht einer Fermiwellenlänge von  $2,39 \text{ nm}$ . Die niedrigste gemessene Dotierung lag bei  $2 \cdot 10^{-3} \text{ ML}$ . Hier wurde eine Elektronendichte von  $0,04$  der Sättigung gemessen, was dann einer Fermiwellenlänge von  $26,3 \text{ nm}$  entspricht. Hierbei wurde die eine effektive Elektronenmasse von  $0,3 m_e$  angenommen. Da die Abschirmlänge in erster Näherung mit der Fermiwellenlänge übereinstimmt, kann die diskutierte Bandverbiegung nur zu einer räumlichen Modulation der Elektronendichte führen. Die dominanten Effekte sind zum einen das Absenken des  $S_1$ -Bandes unter das Fermienergielevel und zum anderen das Verdrängen der Elektronen von den Stufenkanten durch die chemische Bindung der Adsorbate.

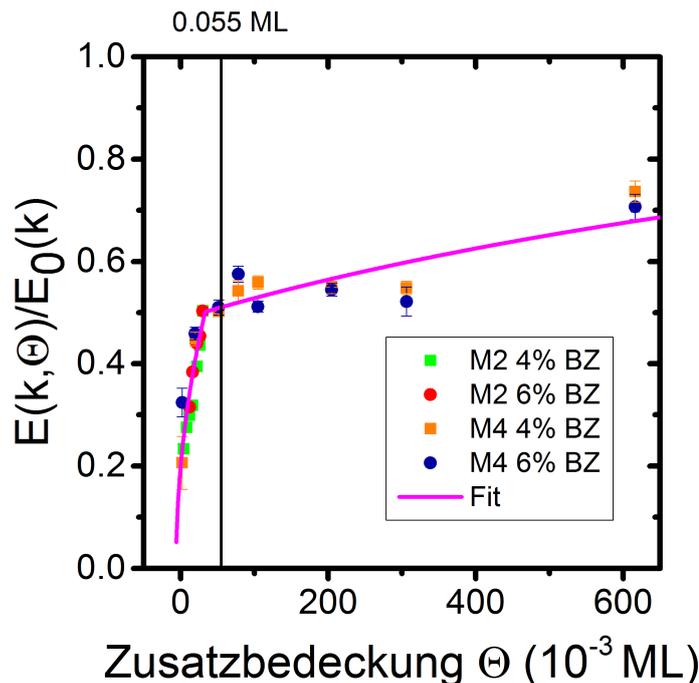
### 7.2.4. 1D-Plasmondispersion in Abhängigkeit von der Dotierung mit Silberatomen

Nach der Diskussion der Effekte einer Silberdotierung auf die lokalisierten Anregungen, werden nun die Effekte auf die 1D-Plasmondispersion diskutiert. Hierzu wurden nach dem in 7.2.1 beschriebenen Verfahren Messungen der 1D-Plasmonen bei  $4\% \text{ BZ}_{\parallel}$  und  $6\% \text{ BZ}_{\parallel}$  durchgeführt. Die Sättigungswerte dieser Messungen wurden bereits diskutiert und weisen auf eine mit Kapitel 5 vergleichbare Präparation hin.

Die Ergebnisse dieser Messreihe wird in Abbildung 7.13 gezeigt. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die Messungen nach der verbesserten Methode ohne Einfluss des Restgases hervorragend zu den Ergebnissen aus Kapitel 6 passen.

Die Messwerte weisen einen Knick bei ca.  $55 \cdot 10^{-3} \text{ ML}$  auf. Dieser passt grob mit dem in 7.9 gemessenen überein. Auch wenn die Messungen der lokalisierten Anregungen auf Grund der geringen Anzahl an Messpunkten nur eine sehr geringe Auflösung zeigen, so ist doch der Trend gleich. Die Änderung der Plasmonenergie bzw. der lokalisierten Anregungen zeigt eine starke Änderung bei kleinen Zusatzbedeckungen und erreicht dann ein Plateau, das signifikant unter den Werten liegt, die in Kapitel 5 gemessen wurden.

Eine Erklärung für dieses Verhalten kann das in 7.1 beschriebene Modell liefern. Das dort beschriebene Modell einer kombinierten Adsorption bestehend zum einen aus der direkten Adsorption auf den Stufenkanten und zum anderen aus der durch die Terrassen vermittelten beschleunigten Adsorption. Es erlaubt, das in Abbildung 7.13 gezeigte Verhalten zu modellieren. Hierbei werden die Adsorptionsplätze an den äußeren Stu-



**Abbildung 7.13.:** Es werden die Effekte einer Dotierung mit Silberatomen auf die sich parallel zu den  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähten ausbreitenden 1D-Plasmonen gezeigt. Zum Vergleich sind in Grün und Rot die Messungen aus Abbildung 6.9 eingezeichnet. Der Fit wurde mit dem Modell aus 7.1.3 durchgeführt. Die Fit-Parameter ergeben sich zu:  $N_R = 87 \cdot 10^{-3}$  ML und  $q = 0,21$ ,  $s = 0,56$ . Die zugehörigen Spektren sind bei 20 eV gemessen und von den Effekten des Restgases separiert worden. Die ermittelten Werte für die Zusatzbedeckung sind wie in Abschnitt 7.2.1 beschrieben korrigiert worden.

fenkanten sehr viel schneller gefüllt als die innen liegenden. Die äußeren Plätze bilden dann eine Diffusionsbarriere und verlangsamen somit die Dotierung mit zusätzlichen Silberatomen maßgeblich.

Ein eben solches Verhalten konnte sowohl in den Messungen der lokalisierten Anregungen 7.9 als auch in den der 1D-Plasmonen 7.13 gezeigt werden. Dies wird umso deutlicher, wenn man die relativen Änderungen betrachtet (vgl. Abbildung 7.10 mit 7.13). Die Ähnlichkeit der beiden Messreihen ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass die sich bildende Diffusionsbarriere nicht nur einen Einfluss auf die Adsorption hat, sondern auch für die Elektronen eine Barriere darstellt. Dies passt sehr gut mit den in Abschnitt 7.2.3 diskutierten Ergebnissen zusammen, die Effekte eines sich kontinuierlich verkleinernden Potentialkastens aufweisen.

Ein Fit im Rahmen des kombinierten Adsorptionsmodells ist nur für die hier vorgestellte Änderung der 1D-Plasmonenenergie möglich, da in das Modell die konkrete Form der Abhängigkeit zwischen Elektronendichte und der 1D-Plasmonendispersion einfließt. Der

Fit wird in Abbildung 7.13 gezeigt. Die Fitparameter ergeben sich zu:  $N_R = 87 \cdot 10^{-3}$  ML und  $q = 0,21$ ,  $s = 0,56$ .

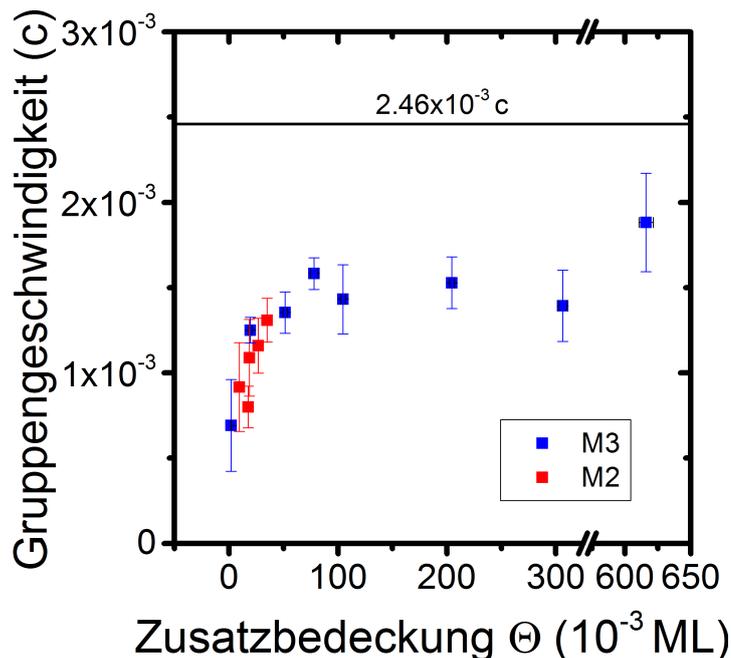
Leider ist eine quantitative Diskussion der Parameter nicht möglich, da ein atomares Modell der Dreifachstufe in der Literatur immer noch sehr kontrovers diskutiert wird [91, 117]. Allerdings lässt sich unter der Annahme einer (113)-Facette für die Dreifachstufe eine gewisse Abschätzung anstellen. Die atomare Struktur dieser Oberfläche kann als gesichert angenommen werden. Die Arbeit von Ranke [98] spricht von 12 offenen Bindungen pro Einheitszelle der  $(3 \times 2)$  Rekonstruktion die aufgrund des gemessenen  $(\times 2)$ -Reflexes (vgl. Abschnitt 5.2) angenommen werden muss. Die Einheitszelle dieser Rekonstruktion hat eine Größe von  $1,46 \cdot 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>. Kombiniert man dies mit der Anzahl der offenen Bindungen, so ergibt sich eine Dichte an offenen Bindungen von  $8,18 \cdot 10^{14}$  cm<sup>-2</sup>. Da dies natürlich nur für den Bereich der Stufen gilt, muss die Dichte noch mit dem Prozentsatz der Stufen multipliziert werden. Zusammen ergibt sich eine zu erwartende Größe des Reservoirs von  $380 \cdot 10^{-3}$  ML. Dieses Ergebnis kann aber nur als obere Abschätzung der Anzahl der offenen Bindungen angesehen werden, da die angrenzende Si(111)-Terrassen zu einer Absättigung der offenen Bindungen führen könnte.

Zum Vergleich kann man die Arbeiten von Teys et al. und Oh et al. diskutierten [91, 117]. Diese betrachten allerdings eine reine  $(7 \times 7)$  rekonstruierte Si(557)-Oberfläche und können damit auch nur eine Abschätzung liefern. Die Arbeit von Oh et al. [91] beschreibt mehrere mögliche atomare Modelle für die (112) Facette der Si(557)-Oberfläche. Die beiden mit der niedrigsten Energie ( $AD_{\parallel}$  und  $AD'_{\parallel}$ ) besitzen  $4\frac{1}{4}$  Dimere pro 4 Einheitszellen der Si(111)-Oberfläche. Damit ergibt sich eine Dichte der offenen Bindungen von  $3,4 \cdot 10^{14}$  cm<sup>-2</sup>, was umgerechnet auf den Flächenteil der Dreifachstufen einer Größe des Reservoirs von  $160 \cdot 10^{-3}$  ML entspricht.

Die Arbeit von Teys et. al [117] weist Dimere auf 2 von 3 Stufen auf, die parallel ausgerichtet sind und jeweils die doppelte Periodizität des zugrundeliegenden Substrates aufweisen. Zusätzlich existieren auf einer weiteren Stufe noch Dimere, die senkrecht angeordnet sind. Diese haben die gleiche Periodizität wie das Substrat. Das heißt, dass pro Dreifachstufe jeweils  $4(2(2\frac{1}{2} + 1))$  offene Bindungen vorliegen, was einer Dichte von  $4,96 \cdot 10^{14}$  cm<sup>-2</sup> entspricht. Umgerechnet auf den Anteil der Dreifachstufe der Si(557)-Einheitszelle ergibt sich somit eine zu erwartende Größe des Reservoir von  $233 \cdot 10^{-3}$  ML.

Die Zahlen nach den Arbeiten von Teys et al. und Oh et al. sind ebenfalls sehr viel größer als der Wert der aus dem Fit bestimmt wurde. Allerdings beschreiben beide Modelle nicht die atomare Anordnung, die sich nach dem Wachsen der Ag- $\sqrt{3}$ -Nanodrähte ergibt. Die gleiche Einschränkung gilt natürlich auch für die Abschätzung, die anhand der Arbeit von Ranke gemacht wurde.

Es steht allerdings fest, dass die, durch den Fit ermittelte, Größe des Reservoirs signifikant kleiner ist als der Wert, der für eine durch die Terrassen vermittelte Dotierung



**Abbildung 7.14.:** Es wird die Gruppengeschwindigkeit der 1D-Plasmonen in Abhängigkeit von einer Dotierung mit Ag-Atomen gezeigt. Die Gruppengeschwindigkeit errechnet sich aus dem Mittel der Steigung zwischen dem Nullpunkt und den Messwerten bei 4 % BZ und 6 % BZ, wie sie in Abbildung 7.13 gezeigt werden. Der gezeigte Fehler ergibt sich dann aus der Differenz dieser Werte und dem Fehler der einzelnen Messpunkte. Zum Vergleich ist der Wert eingezeichnet, der sich ergeben würde, wenn man die in Sättigung gemessene Dispersion der 0.Mode der 1D-Plasmonendispersion aus Abbildung 5.8 linear durch den Null fitten würde. Auch hier sind zu den Messwerten aus Abbildung 6.9 gehörenden Geschwindigkeiten zum Vergleich eingezeichnet.

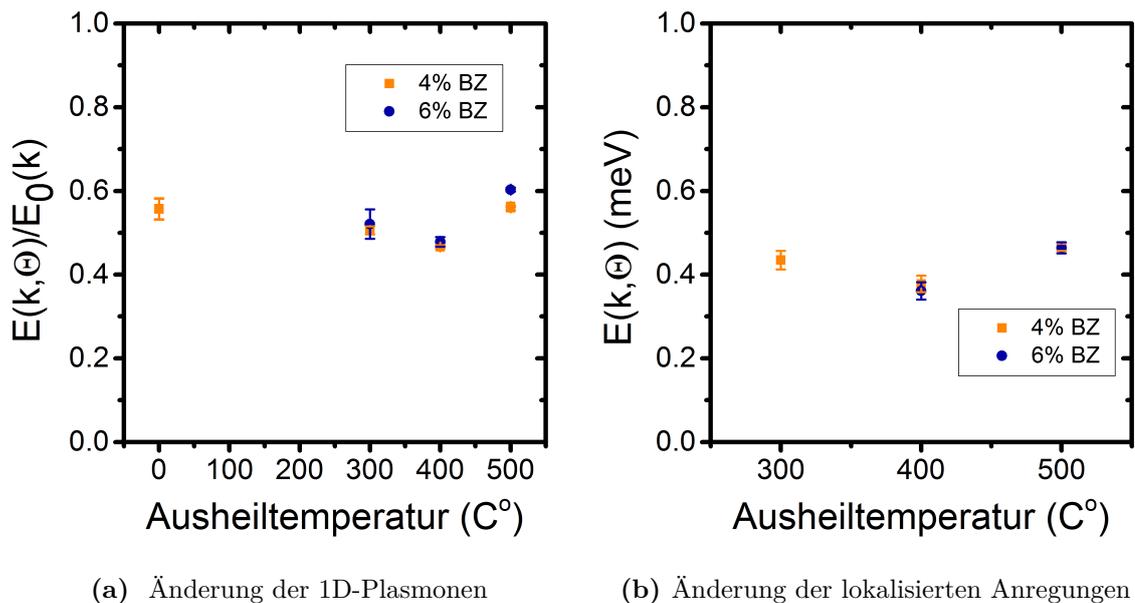
sprechen würde, da diese ca. 60 % der Einheitszelle der Si(557)-Oberfläche einnehmen. Dieser Wert ist nochmal um einen Faktor 2 größer als die Menge an offenen Bindungen an der (113) Facette. Für die Adsorptionsplätze der Silberatome kommen also nur die Stufenkanten in Frage. Allerdings fehlt für die abschließende Klärung dieser Frage ein atomares Modell der Dreifachstufe nach Bildung der  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähte, die nachgewiesenermaßen einen Einfluss auf die Stufenstruktur haben [57].

Weiter ist anzumerken, dass die Beschreibung durch das kombinierte Adsorptionsmodell nur dann Sinn macht, wenn man davon ausgeht, dass von einem Bereich der Probe ein beschleunigender Effekt auf die Dotierung der  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähte ausgeübt wird, welcher dann durch die Bildung einer Diffusionsbarriere abgeschirmt werden kann. Bei diesem Bereich kann es sich nur um die  $\text{Ag-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  rekonstruierten Terrassen handeln,

da hier bereits eine hohe Mobilität von Silberatomen in Form eines 2DAG aus Si(111) gemessen wurde. Das gleiche kann nicht von den Dreifachstufen gesagt werden. Auch gäbe es keine Möglichkeit der Immobilisierung von Silberatomen auf den Terrassen, welche ja bereits durch die  $\text{Ag-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$  Rekonstruktion abgesättigt sind. Damit bleibt nur die Kombination eines Reservoirs auf den Dreifachstufen mit einer durch die Terrassen vermittelten beschleunigten Adsorption übrig. Was aber auch bedeutet, dass die Dotierung durch eine Chemisorption an den Stufenkanten geschieht.

Um zu verifizieren, ob es sich bei den gemessenen Verlusten auch wirklich um die 1D-Plasmonen handelt, wurde aus den Messwerten die Gruppengeschwindigkeit durch einen linearen Fit der Messwerte durch Null ermittelt. Die Ergebnisse sind in [Abbildung 7.14](#) zusammengefasst. Deutlich ist auch hier zu erkennen, dass die Gruppengeschwindigkeit in Abhängigkeit von der aufgetragenen Menge an Silber die gleiche Form zeigt wie auch [Abbildung 7.13](#).

Um die gemessenen Größen besser einzuordnen, wurde die Gruppengeschwindigkeit eines 1D-Plasmons eingezeichnet. Diese wurde durch einen linearen Fit der in [5.8](#) gezeigten Dispersion ermittelt. Die gezeigten Geschwindigkeiten sind in Einheiten der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum angegeben und bewegen sich ungefähr im Bereich von einigen Promille. Nimmt man für die gemessenen Verluste eine realistische Halbwertbreite von 100 meV an, so errechnet sich die Lebensdauer zu  $0,6 \cdot 10^{-14}$  s, was einer Reichweite von ca. 2 nm entspricht. Da diese Abschätzung über die Heisenbergsche Unschärfe erfolgte, kann sie nur als unteres Limit angesehen werden. Dennoch ist die Reichweite eines 1D-Plasmons viel zu klein, um einen Einsatz in plasmonischen Chips zu ermöglichen. Hier ist noch ein sehr großer Forschungsaufwand nötig, um die nötigen Technologien zu entwickeln.



**Abbildung 7.15.:** Effekte eines zusätzlichen Ausheilschrittes auf die möglichen Anregungen in dem  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodraht. Die Messungen wurden auf einer mit 1,2 ML Silber präparierten Probe aufgenommen. Es sind die Temperaturen der jeweiligen Ausheilschritte eingezeichnet. Diese hatten jeweils eine Dauer von 5 min. Die gezeigten Messpunkte ergeben sich aus dem Mittel verschiedener Fits und die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung. Für eine Diskussion der starken Abweichungen der Verlustenergien von den erwarteten Werten siehe Text.

### 7.3. Thermische Abhängigkeit

Aus der Diskussion der Ergebnisse in Abschnitt 7.2 ergeben sich verschiedene Fragestellungen, die noch nicht abschließend geklärt sind. So stellt sich die Frage, ob die Änderung des einschließenden Potentials eventuell durch einen Ordnungseffekt der Silberdotierung an den Stufenkanten erklärbar ist. Weiter steht immer noch die Frage im Raum, inwieweit ein Silberadatomgas einen Einfluss auf die Dotierung haben könnte.

In diesem Abschnitt werden diese Fragen durch Messungen nach verschiedenen Ausheilschritten bzw. durch Messungen auf einer geheizten Probe untersucht. Es stellt sich heraus, dass ein zusätzlicher Ausheilschritt zu keiner Veränderung der 1D-Plasmonenresonanz bzw. der lokalisierten Anregungen führt, was gegen einen Ordnungseffekt an den Stufenkanten spricht.

Die bereits in Abschnitt 7.2 beschriebene Möglichkeit von thermisch aktivierten Ord-

nungseffekten wurde durch gezielte Ausheilschritte von je 5 min untersucht. Die entsprechenden Temperatur Strom Kennlinien wurden vor den Messungen aufgenommen, so dass die Probe zwischen den Messungen nicht bewegt werden musste und immer der gleiche Punkt auf der Probe gemessen wurde. Hierzu wurde eine Probe mit 1,2 ML nach bekanntem Schema präpariert. Wie sich herausstellt, liegen die Verluste durch 1D-Plasmonen und durch lokalisierte Anregungen direkt nach der Präparation bei deutlich niedrigeren Energien als sie in Kapitel 3.2.3 diskutiert wurden. Dieser Effekt verschwindet nach einer Wartezeit von einigen Stunden. Er wurde sowohl auf Proben mit einem Widerstand von  $1\ \Omega\text{ cm}$  bis  $20\ \Omega\text{ cm}$  als auch auf Proben mit einem Widerstand von  $1000\ \Omega\text{ cm}$  gemessen. Beide Proben waren mit Phosphor dotiert. Ein Einfluss der Stärke des Dotierung konnte also ausgeschlossen werden.

Die in Abbildung 7.15 dargestellten Messungen zeigen, dass Ausheilschritte bis einschließlich  $500\ \text{°C}$  weder einen Einfluss auf die 1D-Plasmonen noch auf die lokalisierten Anregungen habe. Da die Energien der Anregungen vor den Ausheilschritten unter den nach Kapitel 3.2.3 erwarteten Werten lagen und sich durch die Ausheilschritte nicht verändert haben, kann ein Effekt auf die Verlustenergien der 1D-Plasmonen und der lokalisierten Anregungen mit ziemlicher Sicherheit ausgeschlossen werden. Für eine abschließenden Klärung dieser Frage wären aber ähnliche Messungen bei einem weit geringeren Dotierungslevel nötig.

## 7.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden eine Messmethode vorgestellt, die einen effektiven Ausschluss von Dotiereffekten durch eine Restgasadsorption ermöglicht. Mit dieser Methode konnten die in Kapitel 6 vorgestellten Messergebnisse bestätigt werden. Weiter wurden das Sättigungsverhalten der 1D-Plasmonen untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Änderung der 1D-Plasmonenresonanz mit der Bedeckung an Silber weit unter dem nach Kapitel 5 zu erwartenden Wert sättigt. Dieser Effekt konnte mit dem in Abschnitt 7.1.3 vorgestellten Modell auf die Bildung einer Diffusionsbarriere zurückgeführt werden. Hierdurch konnte ein weiterer Indiz für eine Dotierung mittels Chemisorption von Silberatomen an den Dreifachstufen gefunden werden, da nur auf diese Weise die Bildung der, zur Erklärung des Sättigungsverhalten der 1D-Plasmonen nötige, Diffusionsbarriere erklärt werden kann.

In diese Richtung weisen auch die Ergebnisse der Änderung der lokalisierten Anregungen mit steigender Silberdotierung. Auch hier konnte eine Sättigung unterhalb der zu erwartenden Werte gemessen werden. Die gemessene Sättigungskonzentration passt hierbei sehr gut mit der zusammen, die im Falle der 1D-Plasmonen gemessen wurde. Dieses Verhalten konnte durch die Annahme einer sich ändernden Breite des Potentialkastens erklärt werden. Eine solche Änderung des einschließenden Potentials kann ebenfalls durch eine Adsorption an den Stufenkanten erklärt werden. Hierbei wird angenommen, dass die Chemisorption von Ag-Atomen zu einer Verdrängung der Elektronen führt. Ähnliche Effekte wurden bereits von Sato et al. [105] gemessen.

Die hierzu angefertigten Rechnungen zeigte deutlich, dass man bei einer Kombination aus sich verringernder Breite des Potentialkastens und gleichzeitiger Erhöhung der Fermienergie sowohl ein Schieben der lokalisierten Anregungen zu höheren Verlustenergien, als auch ein sukzessives Auffüllen der Bänder und ein damit einhergehendes An- und Anschwellen der zugehörigen Verluste der Subbandübergänge erwarten sollte. Diese äußert sich sowohl darin, dass man gerade bei kleinen Dotierungen ein Schieben zu höheren Verlusten erwartet, als auch eine Doppelmaxima Struktur in den gemessenen Spektren. Beides konnte experimentell nachgewiesen werden. Allerdings passen die vorhergesagten Spektren und qualitativ zu den gemessenen, was allerdings an der sehr starken Vereinfachung der Rechnung liegen kann.

# 8. Zusammenfassung und Ausblick

## 8.1. Zusammenfassung

Diese Arbeit hat 3 wesentliche Ergebnisse, die in den Kapiteln 5, 6 und 7 besprochen wurden.

Zunächst wurde das System der Ag- $\sqrt{3}$ -Nanodrähte besprochen und LEED als auch STM Messungen gezeigt, anhand derer die atomare Struktur des Drähte charakterisiert wurde. Wie sich herausstellte haben diese Drähte eine Breite von 3,6 nm und lassen die Dreifachstufe des Si(557) Substrates qualitativ unverändert. In Kapitel 7 wurden dann durch die Dreifachstufen vermittelte Dotiereffekte beschrieben. Hier konnte allerdings schon festgestellt werden, dass sich die Intensitäten der Reflexe dem Stufenfolge mit Wachstum der Ag- $\sqrt{3}$ -Nanodrähte stark veränderte. Einer der diskutierten Gründe hierfür liegt in der Dekoration der Stufen mit Silberatomen, ein Ergebnis, das sich auch in den gezeigten Nebenmaxima widerspiegelt. Diese geben einen Hinweis auf eine noch vorhandene Restkorrelation zwischen den einzelnen Drähten und deuten ebenfalls auf einen Einfluss der Dreifachstufen auf das einschließende Potential hin, was schlussendlich zu der Separation der Drähte führt.

Die elektronische Separation der Drähte wurde mit EELS untersucht. In  $[1, \bar{1}, 0]$ -Richtung wurde ein nahezu linear dispergierender Verlust gefunden. In  $[\bar{1}, \bar{1}, 2]$ -Richtung wurden lokalisierte Verluste gefunden, deren Energie zu den Übergängen  $E_2 \rightarrow E_3$  und  $E_2 \rightarrow E_4$  passt. Diese Verluste wurden auch in  $[1, \bar{1}, 0]$ -Richtung festgestellt. In Kombination entsprechen die Messwerte genau der nach Inaoka [49, 50, 51] zu erwartenden Signatur eines 1D-Plasmons, welches sich parallel zu den Drähten bewegt. Es konnte eine Gruppengeschwindigkeit von  $2,46 \cdot 10^{-3} c$  gemessen werden. Da die Breite des Nanodrahtes von 3,6 nm im Bereich der Fermiwellenlänge von 2,39 nm liegt, schwimmt die von von Inaoka betriebenen Unterscheidung zwischen Kanten- und 1D-Plasmonen.

Dieses Ergebnis ist ein klares Zeichen für elektronisch entkoppelte metallische Nanodrähte. Diese stehen in klarem Kontrast zu den in der Literatur bereits bekannten silberinduzierten Quantendrähten [64, 80], welche halbleitend sind. Dies konnte ebenfalls mit Hilfe von EELS Messungen nachgewiesen werden [57].

Wie im Theoriekapitel 3 dieser Arbeit besprochen, hängt die Plasmafrequenz und damit auch die Dispersionsrelation stark von der Elektronendichte am Fermi-niveau ab. Das

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

bedeutet auch, dass bei einer verschwindenden Elektronendichte ebenfalls kein Plasmon messbar sein müsste. Fest steht aber auch, dass eine perfekte  $\text{Ag-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$  rekonstruierte Si(111) Oberfläche einen halbmetallischen Charakter hat, was mit dem HTC-Modell nach Ding et al. [23] zusammenpasst (vgl. Kapitel 4). Daher ist es erstaunlich, dass ein 1D-Plasmon auf den  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähten überhaupt messbar ist. Dieser Frage wurde in den Kapiteln 6 und 7 nachgegangen.

Nach einer Literaturrecherche konnten mehrere Arbeiten gefunden werden, die zeigten, dass durch eine thermische Behandlung einer  $\text{Ag-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$  rekonstruierten Si(111) Oberfläche in einen halbmetallischen Zustand überführt werden konnte. Weiter konnte gezeigt werden, dass eine Dotierung mit Silberatomen zu einer Verschiebung des  $S_3$ -Bandes unter das Fermi-niveau führt. Dieses Vorgehen wurde übernommen, um die Existenz der 1D-Plasmonen in dem System der  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähte zu erklären.

Experimentell wurden im Kapitel 6 verschiedene thermische Desorptionsschritte diskutiert und nachgewiesen, dass in der Tat eine selektive Desorption der Silberatome und der durch sie vermittelten Dotierung durch eine thermische Behandlung der Oberfläche möglich ist. Nach der Entfernung der Silberdotierung konnte keine Plasmonresonanz mehr gemessen werden, was darauf hinweist, dass sich die Elektronendichte unterhalb von 1,2% des Anfangswertes befindet.

Dieser Prozess kann mit Hilfe einer Silberdotierung rückgängig gemacht werden. Es stellte sich allerdings heraus, dass die halbleitende Oberfläche sehr reaktiv ist und Atome aus dem Restgas auch bei Raumtemperatur adsorbiert. Dies führt ebenfalls zu einer Dotierung der Oberfläche. Um die Quelle dieser Dotierung zu ermitteln, wurden Versuche mit schwerem Wasser unternommen. Es konnte festgestellt werden, dass ein erhöhter Partialdruck von  $\text{D}_2\text{O}$  zu einer stark beschleunigten Adsorption von Wasser auf der Oberfläche führt. Bei einer thermischen Behandlung einer mit  $\text{D}_2\text{O}$  bedampften Oberfläche konnten erhöhte Signale von 16 u, 18 u und 28 u gemessen werden. Von dem  $\text{OD}^-$  Molekül (Masse 18 u) ist bekannt, dass es einen Einfluss auf die Elektronendichte der oberflächennahen Bänder haben kann. Eine abschließende Klärung kann hier aber nicht gegeben werden.

Unabhängig von der genauen Quelle der Dotieratome aus dem Restgas ist es dennoch wichtig diese zu studieren und deren Effekte auf die 1D-Plasmonen von denen einer Silberdotierung zu trennen. Es konnte festgestellt werden, dass eine anfängliche Silberdotierung zu einer Passivierung der Oberfläche führt. Mit Hilfe dieser Tatsache und der Kenntnis der Zeit, die die Probe dem Vakuum vor der ersten Messung ausgesetzt war, konnten die Effekte der Dotierung aus dem Restgas von denen einer Silberdotierung separiert werden. Mit Hilfe von Messungen der Plasmonenresonanz bei verschiedenen Dotiermengen an Silber konnte bestätigt werden, dass es einen funktionalen Zusammenhang zwischen der Elektronendichte und der 1D-Plasmonenresonanz von der Art

$$E(\Theta) \propto \sqrt{n(\Theta)}$$

gilt. Hierbei steht  $E$  für die Energie der 1D-Plasmonen,  $n$  für die Elektronendichte und  $\Theta$  für die der Oberfläche angebotene Menge an Silber. Dieses Ergebnis ist besonders deshalb interessant, da bei niedrigen Dimensionen eigentlich ein Tomonaga-Luttinger-Modell zu erwarten wäre bzw. dass das Jellium-Modell versagt. Dennoch gilt diese Abhängigkeit und zeigt damit, dass auch für den Fall eines Nanodrahtes mit einer Breite von 3,6 nm dieses Modell noch eine gewisse Validität hat.

Trotz des großen Erfolges der oben genannten Messungen aus Kapitel 6 (Ergebnisse veröffentlicht in [58]) bleibt der atomare Prozess hinter der Dotierung durch eine zusätzliche Silberbedeckung ungeklärt. Es scheint jedoch, dass das Modell eines 2DAG, welches auf einer  $\text{Ag-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$  rekonstruierten Si(111) Oberfläche großen Erfolg hatte, für den Fall der  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähte nicht funktioniert. So zeigt sich keinerlei Nukleationsverhalten, wie es sowohl von Liu et al. [67] und Nakajima et al. [87] gemessen wurde. Auch passt die in Kapitel 5 bestimmte Elektronendichte nicht zu der in diesen Arbeiten gemessenen kritischen Bedeckung an Silber von 0,03 ML. Aufgrund dieser Indizien wurde das Sättigungsverhalten der Silberdotierung im Kapitel 7 untersucht. Um effektiv Restgaseffekte ausschließen zu können, wurde ein neues Verfahren entwickelt, das sowohl die Dauer, während der die Probe dem Vakuum vor der ersten Messung ausgesetzt war, minimierte als auch die Genauigkeit der Mengenbestimmung der Silberdotierung erhöhte. Weiterhin konnte durch eine individuell bestimmte Zeitabhängigkeit sowohl systematische Fehler bei dem Einstellen des Impulses parallel zur Oberfläche, als auch eventuell übriggebliebene Restgaseffekte eliminiert werden. Dies ist besonders bei den sehr niedrigen Dotierungen wichtig, da hier der passivierende Effekt einer Silberdotierung vernachlässigbar klein ist.

Die durchgeführten Messungen bestätigten nicht nur die in Kapitel 6 gemachte Beobachtung, sondern es wurde ebenfalls festgestellt, dass auch die lokalisierten Anregungen, die auf Intersubbandübergänge im Quantentopf zurückgeführt wurden, mit steigender Dotierung zu höheren Verlustenergien schieben. Dieser Effekt kann nur durch eine Veränderung der Breite des einschließenden Potentials erklärt werden. Hierzu wurde ein sehr einfaches Modell gezeigt, das deutlich macht, dass man bei einer sich ändernden Elektronendichte eine Doppelmaximastruktur der Verluste zu erwarten hat. Diese wurde auch in einem Teil der Messungen festgestellt. Jedoch ist noch nicht klar, warum nur 2 Verluste und nicht noch höhere Übergänge zu beobachten waren. Auch erlaubte die stark verminderte Intensität des 2. Maximums im Vergleich zu dem 1. keine quantitative Analyse. Dennoch zeigen diese Messungen, dass die Silberdotierung einen Einfluss auf die Form bzw. die Breite des Potentialkastens hat.

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

Die Messungen der 1D-Plasmonenresonanz in Abhängigkeit von der Silberdotierung zeigte einen weiteren sehr interessanten Aspekt: Es konnte festgestellt werden, dass die Verlustenergie bei einem Wert von ca. 50 % der nach Kapitel 5 zu erwartenden Energie eine starke Verringerung des Anstiegs aufweist. Dieses Verhalten könnte mit Hilfe eines kinetischen Adsorptionsmodells erklärt werden, das davon ausgeht, dass nur auf einem Teil der Oberfläche eine Chemisorption bzw. Dotierung möglich ist. Der andere Teil der Oberfläche liefert lediglich die dort eintreffenden Dotieratome zu den Außenkanten des angrenzenden aktiven Bereiche, wo sie dann immobilisiert werden. Hierdurch wird eine effektive Diffusionsbarriere aufgebaut, die ab einer gewissen kritischen Bedeckung zu einer sehr stark verringerten Adsorptionswahrscheinlichkeit bzw. verringerten Steigung der von der angebotenen Menge an Silber abhängigen 1D-Plasmonenresonanz führt. Da leider ein atomares Modell schon für die reine Si(557) Oberfläche nicht zur Verfügung steht, kann hier nur qualitativ argumentiert werden. Dennoch ist aus der Literatur klar, dass Silber auf einer  $\text{Ag-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$  rekonstruierten Si(111) Oberfläche hoch mobil ist und ein 2DAG bildete. Daher kann die genannte Immobilisierung der Silberdotieratome bzw. die Bildung der Diffusionsbarriere nicht auf den  $\text{Ag-}\sqrt{3}$  -Nanodrähten stattfinden. Als einzige andere Möglichkeit bleibt eine Chemisorption an den Dreifachstufen. Berechnet man hierfür die Menge an offenen Bindungen anhand des Modells einer (113) Facette [98] und des Modells der reinen Si(557) nach Teys et al. [117] bzw. nach dem Modell von Oh et al. [91], so kommt man zu Werten, die sehr viel höher sind als die Werte, die anhand des Fits mit dem Adsorptionsmodell festgestellt wurden. Der wahrscheinlichste Grund hierfür liegt darin, dass keines der genannten Modelle die Situation einer Si(557) Oberfläche in Kombination mit einem  $\text{Ag-}\sqrt{3}$  -Nanodraht beschreibt. Diese Modelle können lediglich eine Abschätzung liefern. Klar ist jedoch, dass der gemessene Wert kleiner ist als die hiernach zu erwartende Konzentration an offenen Bindungen und damit auch *sehr viel* kleiner als die Menge an Silber, die in einem 2DAG zu vermuten wäre.

Abschließend kann gesagt werden, dass die 3 Hauptergebnisse darin bestehen, dass die Existenz eines einfach zu präparierenden 1D-Systems gezeigt werden konnte, anhand dessen ein systemisches Studium der 1D-Plasmonen möglich ist.

Weiter konnte die nach dem Modell von Inaoka zu erwartende funktionale Abhängigkeit der 1D-Plasmonenresonanz von der Elektronendichte bestätigt werden.

Abschließend konnte gezeigt werden, dass eine Manipulation der 1D-Plasmonenresonanz durch eine Silberdotierung möglich ist. Diese Dotierung findet anhand einer Chemisorption an den Stufenkanten statt und hat ebenfalls einen Einfluss auf das einschließende Potential senkrecht zu dem Nanodraht in der Art, dass es die effektive Breite des Drahtes verringert.

## 8.2. Ausblick

Diese Arbeit hat nicht nur ein neues System zur Untersuchung von niedrig dimensionalen Plasmonen vorgestellt, sondern es konnte auch gezeigt werden, dass eine effektive und kontrollierte Dotierung der Oberfläche möglich ist. Es wurde damit ein doppelte Ziel verfolgt. Zum einen konnten die Theorie der 1D-Plasmonen überprüft werden. Zum anderen wurde ein Weg aufgezeigt, die Dispersion gezielt zu manipulieren.

Es gibt zwei wesentliche Fragen, die in dieser Arbeit offen gelassen werden mussten: Zunächst konnte die Natur der durch Restgasatome verursachten Dotierung der Oberfläche nicht abschließend geklärt werden. Zwar liegt es nahe, aufgrund der Bedampfung mit schwerem Wasser (vgl. Abschnitt 6.2.1) die Ursache der Dotierung in einer Adsorption durch Wassermoleküle aus dem Restgas zu vermuten. Dem widerspricht jedoch, dass dieser Effekt bei Raumtemperatur beobachtet werden konnte. Zur Klärung dieser Frage könnten XPS und TDS Messungen einen wertvollen Beitrag liefern.

Weiter konnten zwar sehr starke Indizien dafür gefunden werden, dass die Dotierung mittels Silberadsorption durch eine Chemisorption an den Dreifachstufen erfolgt. Ein abschließender Beweis steht jedoch noch aus. Leitfähigkeitsmessungen im Stil von Nakajima et al. [87] können hier eine sehr klare Aussage über eine Dotierung per Adatomgas liefern. Eine weitere Möglichkeit ist das Ausfrieren eines potentiellen Adatomgases bei tiefen Temperaturen ( $T \leq 6$  K). Die Änderungen in EELS und STM Messungen können dann eine klare Aussage über den Einfluss des Adatomgases geben. Tieftemperatur STM sowie STS Messungen an den Stufenkanten werden gerade in einer Kooperation mit der Universität Würzburg forciert.

Schlussendlich fehlt eine Diskussion der Temperaturabhängigkeit der Dotierung durch Silberatome. EELS Messungen bei erhöhten Temperaturen deuten zwar auf eine interessante Physik hin, jedoch verhinderte der Einfluss von Störfeldern, verursacht durch das zur Heizung benötigte Filament, eine vernünftige Interpretation der Messergebnisse. Eine Kombination als EELS- und RAS-Messungen könnte hier einen wertvollen Beitrag liefern. Es konnte bereits gezeigt werden, dass ein thermischer Desorptionsschritt und eine anschließende Dotierung mit Silber einen Einfluss auf das RAS-Signal hat. Da RAS-Messungen nicht durch elektromagnetische Felder verfälscht werden, könnte mit Hilfe einer Eichungsmessung, die die Abhängigkeit der RAS-Spektren von der Dotiermenge klärt, ein weiterer Zugang gefunden werden. In Kombination sollte es möglich sein, die Temperaturabhängigkeit mit großer Genauigkeit zu untersuchen.

Abgesehen von der Klärung der offenen Fragen gibt es eine Vielzahl von möglichen Ansätzen, um die Ziele dieser Arbeit voranzutreiben. Von der Seite der Grundlagenforschung können momentan folgende Fragen direkt angegangen werden: Wie hängt die Dispersion der Kantenplasmonen von der Form des einschränkenden Potentials ab? Geht

der Impuls der Plasmonen linear in die Dispersionsrelation ein?

Neben theoretischen Berechnungen, die Inaoka zum Zeitpunkt dieser Arbeit durchführt, kann die erste Frage auch von experimenteller Seite angegangen werden. Hier gibt es wiederum zwei verschiedene Möglichkeiten. Zum einen kann die Interaktion der Drähte untereinander durch eine Veränderung der Entfernung zwischen ihnen untersucht werden. Konkret könnte man Messungen von Nanodrähten auf Si(111)-Oberflächen mit anderen Fehlschnitten durchführen. Es wäre auch vorstellbar, die Si(557)-Oberfläche bei sehr niedrigen Bedeckungen (0,01 ML bis 0,1 ML) mit Silber induzierten Quantendrähten zu impfen und dann kalt (unterhalb der Temperatur, die für das Aufbrechen der  $(7 \times 7)$  nötig ist) Silber Nanodrähte wachsen zu lassen. Zwar sind dann die Nanodrähte statistisch verteilt, doch die erhöhte mittlere Entfernung der Drähte untereinander würde die Wechselwirkung verändern.

Eine andere Möglichkeit der Untersuchung des einschließenden Potentials ist eine sehr starke „Dotierung“ mit Silber. Durch die in Kapitel 7 gezeigten Messungen wird klar, dass die Dotierung selber ebenfalls einen Einfluss auf die Form bzw. Höhe des Potentialkastens hat. Unter Umständen ist es also möglich, durch „Dotiermengen“ oberhalb von 1 ML die effektive Breite des Potentialkastens weiter zu verkleinern. Eine andere Möglichkeit wäre eine Trennung der Dotiereffekte von der Verringerung der Breite des Potentialkastens. Durch eine Kombination aus Donatoren und Akzeptoren könnte einen Solchen Effekt konstruiert werden vorausgesetzt, dass der Einfluss auf das einschließende Potential unabhängig von der Art der Dotierung ist.

Interessant ist auch, dass die Separation des Impulses nicht perfekt war. Deutlich ist in Abbildung 7.9 und 7.13 zu erkennen, dass es eine Vorzugsrichtung gibt, wenn man die Messpunkte der verschiedenen Impulse für die jeweilige Bedeckung vergleicht. Dies deutet darauf hin, dass der Einfluss des Impulses auf die Dispersion des 1D-Plasmons nicht linear ist. Um den Trend zu falsifizieren, bietet es sich an, Messungen bei einer fixen Dotierung (z.B.  $10 \cdot 10^{-3}$  ML) für verschiedene Impulse zu wiederholen.

Abgesehen von den vielen interessanten grundlegenden Fragestellungen, die dieses System noch bereit hält, ist es durchaus fruchtbar, die Forschung in eine etwas anwendungsnahere Richtung zu treiben. Besonders die Verwendung von Kantenplasmonen als Informationsträger scheint sehr vielversprechend zu sein, da hierfür prinzipiell nicht mal ein Quantentopf sondern nur eine Stufe oder eine Domänengrenze nötig ist. Da bereits bekannt ist, dass diese Art von Plasmonen in den  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähten existieren, wäre der nächste logische Schritt zu prüfen, inwieweit sich solche Moden auf Mesa-Strukturen auf Si(111) übertragen lassen. Wenn es sich herausstellt, dass eine effektive Anregung von Kantenplasmonen an den Kanten solcher Strukturen möglich ist, so würden sich völlig neue Möglichkeiten für hochintegrierte plasmonische Strukturen ergeben. In diesem Zusammenhang ist natürlich auch die Möglichkeit einer Dotierung und deren Auswirkungen

auf die Kantenplasmonen von besonderem Interesse. Bei der Klärung dieser Frage könnte das Modellsystem der  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähte auf Si(557) eine wichtige Rolle spielen. Durch die Möglichkeit der Dotierung durch Silber Atome *und* einer Quelle aus dem Restgas konnte gezeigt werden, dass sich das System sehr gut für eine Vielzahl von verschiedenen Dopanden eignet. Abgesehen von der Klärung der Natur der Restgasdotierung wäre ein erster Schritt das Aufbringen von Natrium als Elektronendonator bzw. F4-TCNQ als Elektronakzeptor. Beide Arten der Dotierung sind auch unter dem Gesichtspunkt der Grundlagenforschung interessant. Besonders interessant scheint hier die Dotierung mit F4-TCNQ, da die Aussicht auf eine auf Löchern basierende Plasmonenmode besteht. Da Löcher üblicherweise eine andere effektive Masse haben als Elektronen, kann hier gleichzeitig dieser Einfluss auf die Plasmonendispersion untersucht werden.

In diesem Zusammenhang ist natürlich auch die Untersuchung von PN Übergängen bzw. der Einfluss auf die Plasmonen von Interesse. Durch die sich ausbildende Sperrschicht und die damit einhergehende Veränderung der Elektronendichte ist davon auszugehen, dass sich auch für ein Plasmon eine solche Schicht als Barriere darstellt. Dennoch ist die Untersuchung von solchen Strukturen mit einer integrierenden Messmethode wie EELS nur sehr schwer möglich.

Auf dem Weg zu plasmonischen Strukturen ist es weiter von besonderem Interesse, die Lebensdauer und damit die Reichweite eines 1D-Plasmons zu maximieren. Bei einer Lebensdauer von ca.  $0,6 \cdot 10^{-14}$  s und einer Gruppengeschwindigkeit von ca.  $2,5 \cdot 10^{-3}$  c erreicht das 1D-Plasmon in dem hier diskutierten System der  $\text{Ag-}\sqrt{3}$ -Nanodrähte nur eine Reichweite von ca. 2 nm. Dies ist für die Integration in plasmonische Schaltkreise viel zu wenig. Daher ist es wichtig, die verschiedenen Zerfallskanäle zu untersuchen. Aufgrund der starken Stufen Rauigkeit scheint es vernünftiger Ansatz zu sein, die Präparationsmethode in dieser Hinsicht zu verbessern. Hierbei würde es sich anbieten, sowohl die aufgebrachte Menge an Silber als auch die Verdampfungsrate und die Temperatur, bei der Silber auf die Oberfläche aufgebracht wird, zu variieren. SEM Messungen könnten dabei helfen die Oberfläche auf Silbercluster abzusuchen, die durch einen Überschuss an Silber entstehen könnten.



# A. Anhang

## A.1. Versuchsaufbau

### A.1.1. Aufbau der Kammer

Um, wie in Kapitel 5.1 beschrieben, die Proben zu präparieren, ist es wichtig, mögliche Verunreinigungen von der Probe fern zu halten. Daher wird die Präparation und sämtliche Experimente im Vakuum durchgeführt. Mit dem Versuchsaufbau, wie er in Abbildung A.1 gezeigt ist, ist es möglich einen Druck von  $p < 1 \cdot 10^{-10}$  mbar zu erreichen. Das bedeutet, dass weniger als  $10^3$  Moleküle pro  $\text{cm}^3$  vorhanden sind. Dieser Druck entspricht in etwa dem im erdnahen Orbit.

Um diese Drücke zu erreichen, werden differenzielle Pumpstufen verwendet (für die Beschreibung der hier aufgeführten Pumpen-Typen wird auf die gängige Literatur verwiesen).

Die Kammer besteht aus 3 wesentlichen Teilen:

**Experimentierkammer:** Die Experimentierkammer mit den Experimenten: SPA-LEED und ELS-LEED. Diese Experimente werden in diesem Kapitel an einer späteren Stelle besprochen werden. Die Experimentierkammer ist über eine separate Turbopumpe mit dem Vorvakuum verbunden. Weiter ist ein Quadrupol-Massenspektrometer der Firma Pfeiffer angeschlossen. Der Druck wird über eine Extraktorröhre gemessen. Es besteht weiter die Möglichkeit spezielle Gase über ein Feindosierventil in die Kammer zu lassen. Diese Möglichkeit wurde extensiv zur Untersuchung von Adsorbaten genutzt.

Die Experimentierkammer besitzt weiter eine Getter- sowie eine Titan-Sublimator-Pumpe. Die Proben werden über eine Manipulator in der Kammer bewegt. Diesem werden die Proben über einen Transferarm aus der Schleuse übergeben. Der Manipulator ist über eine asymmetrische, differenziell gepumpte Drehdurchführung mit der Hauptkammer verbunden. Durch die Asymmetrie bedingt kann eine maximale Verschiebung von 3 cm erreicht werden. Der Manipulator selber sitzt wiederum

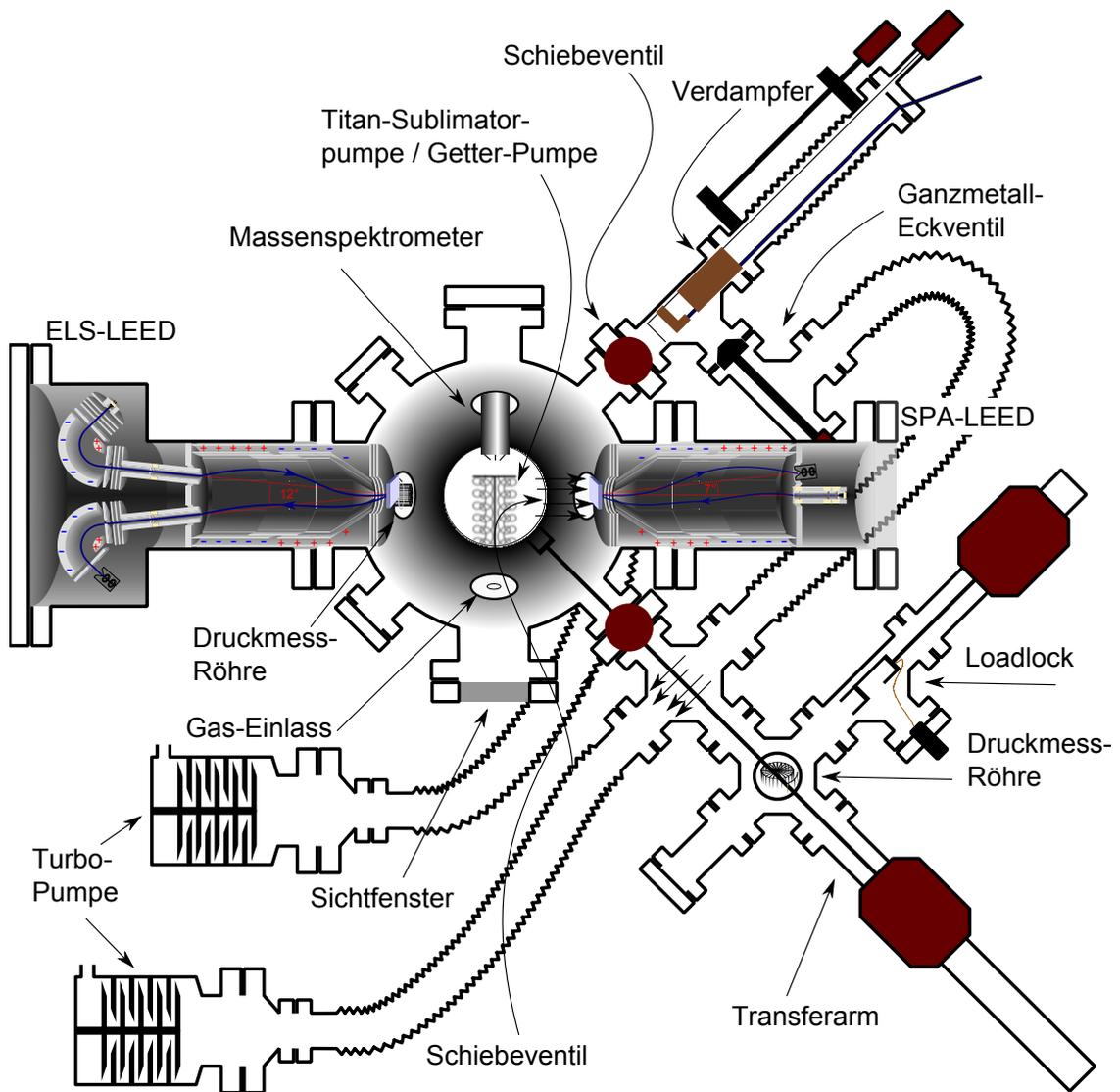


Abbildung A.1.: Schematischer Aufbau der Versuchskammer

auf einem XYZ-Tisch der in der X- und Y-Ebene eine maximale Verschiebung von 3 cm zulässt. Der Z-Hub ist ungefähr 10 cm. Die Schleuse und der schleusbare Verdampfer sind über Schiebeventile von der Hauptkammer getrennt. Diese sind im Messbetrieb geschlossen.

**Schleuse:** Die Schleuse bietet die Möglichkeit, eine Probe in die Experimentierkammer zu bringen, ohne das dort herrschende Vakuum maßgeblich zu beeinflussen. Der Enddruck in diesem Teil der Kammer ist ungefähr  $1 \cdot 10^{-9}$  mbar. Dies liegt sowohl an der verwendeten Viton-Dichtung als auch an dem sehr verwinkelten Aufbau der Schleuse. Auch ist die Verbindung zu der Turbopumpe nur über einen Wellbalg hergestellt, welcher den Leitwert deutlich verringert.

An der Schleuse selber ist ein Turbopumpe angeschlossen. Diese kann separat von der Hauptkammer heruntergefahren werden.

Der Druck wird über ein Bayard-Alpert-Vakuummeter gemessen, welche sich direkt unter der Öffnung zum Einbringen von neuen Proben befindet.

Weiter besitzt dieser Teil des Aufbaus einen Transferarm und einem selbst konstruierten Loadlock. Dieser bietet 2 Parkpositionen. Hierbei werden jeweils die beiden Kontakte auf den beiden Seiten kurzgeschlossen. Die eine Seite wird dabei auf Masse gelegt und die andere kann über eine elektrische Durchführung auf Potential gelegt werden.

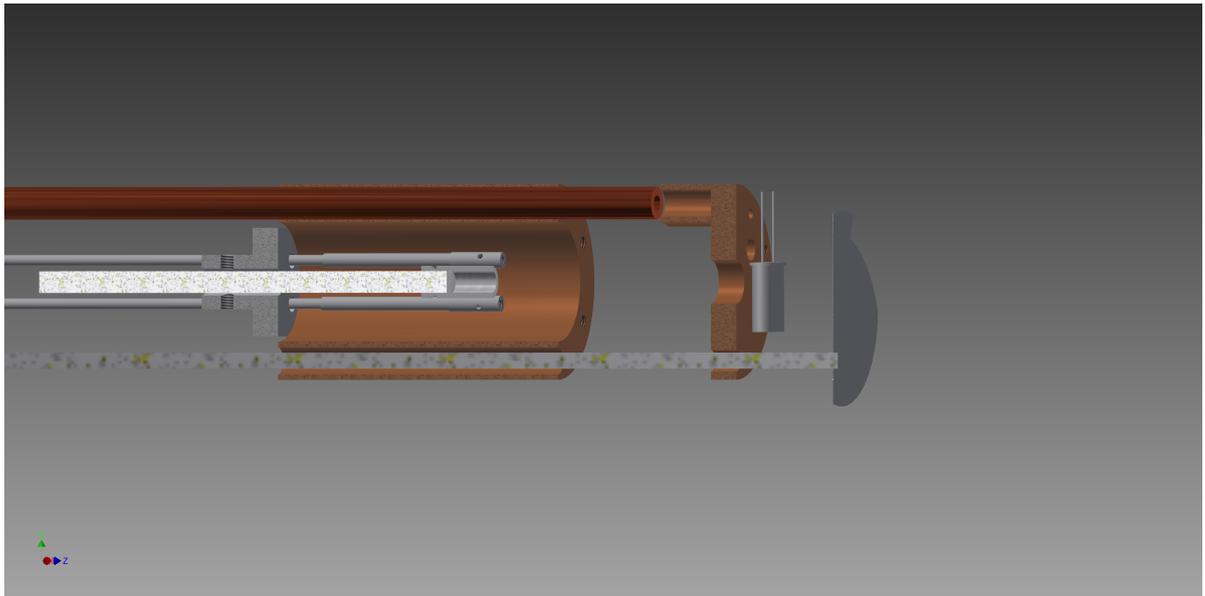
Die Schleuse ist mit dem schleusbaren Verdampfer über ein ganzmetall Eckventil verbunden.

**Schleusbarer Verdampfer:** Dieser wird über die Schleuse gepumpt und ist mit der Kammer über ein Schiebeventil verbunden. Hier können Verdampfer mit einem maximalen Außendurchmesser von 36 cm eingeschleust werden. Der Z-Hub hat eine maximale Verschiebung von ca. 20 cm. Der Verdampfer selber sollte minimal 28 cm lang sein, damit man das Shutter in der Kammer noch öffnen kann.

## A.1.2. Aufbau Verdampfer

Bei dem benutzten Verdampfer handelt es sich um einen selbst gebauten Elektronenstrahlverdampfer. Bei diesem Prinzip werden Elektronen mit Hilfe eines Filaments erzeugt und dann auf einen Tiegel (oder auch einen Stab) beschleunigt. Die Hitze am Tiegel wird somit durch Elektronenstoß erzeugt.

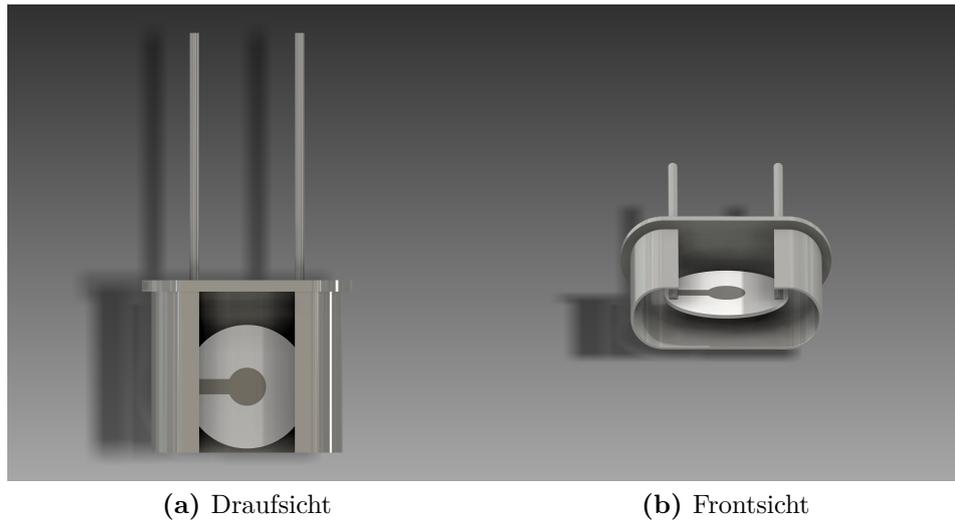
Für das Filament wurde ein Wolframdraht mit einem Durchmesser von 0,15 mm verwendet. Dieser hat den Vorteil, dass bei gleicher Temperatur die abgestrahlte Menge an



**Abbildung A.2.:** Schematischer Aufbau des Verdampfers

Elektronen, auf Grund des höheren Durchmessers, höher ist, als bei dem gebräuchlicheren Durchmesser von 0,125 mm. Dies erhöht die Lebensdauer des Filamentes, da eine niedrigere Temperatur des Drahtes gewählt werden konnte. Allerdings führt der höhere Durchmesser auch zu einem geringen Widerstand, so dass ein höherer Strom gewählt werden musste. Dieser bewegt sich üblicherweise, unter Verdampfungs-Bedingungen, in dem Bereich 2,8 A bis 2,9 A. Von einer Wicklung zur Erhöhung der Menge der abgestrahlten Elektronen wurde Abstand genommen, da die Rekristallisierung von Wolfram üblicherweise dazu führt, dass diese sich verbiegt und die einzelnen Wicklungen sich gegenseitig kurzschließen. Dabei kommt es beim Berührungspunkt zu einer erhöhten Temperatur und somit zum Durchbrennen des Drahtes. Auch kann es passieren (schon bei 2 Wicklungen), dass es zu einem Kurzschluss mit dem Tiegel selber kommt und eine Beschleunigung der Elektronen auf denselben nicht mehr möglich ist.

Als Material für den Tiegel wurde Molybdän gewählt. Dieser wurde auf einen Keramikstab gesteckt (vgl. Abb. A.2), welcher dann mit Hilfe einer Schraube auf der zugrunde liegenden Metallplatte festgeklemmt wurde. In dem Keramikstab selber befinden sich zwei Kapillaren, in denen ein Thermoelement zum Tiegel durchgeführt wurde. Diese liegen somit auch auf Potential. Daher wurde die Temperatur immer mit einem batteriebetriebenen Multimeter gemessen, so dass Überschläge oder eine Beschädigung des Spannungsmessgerätes ausgeschlossen werden konnten. Der Tiegel selber wurde mit einem dünnen Molybdändraht, welcher auch gleichzeitig für die Zuführung der Hochspannung diente, auf der zugrunde liegenden Metallplatte befestigt und mechanisch auf den Keramikstab



**Abbildung A.3.:** Ansicht eines aufgeschnittenen Schwingquarzes. In Bild a) erkennt man, dass die Kontakte des Quarzes selber komplett verdeckt sind, während die Elektrode, und damit der sensitive Bereich, komplett sichtbar ist. In Bild b) erkennt man die Kontakte, die durch die überstehende Hülle geschützt sind.

gezogen. Für die sichere Befestigung des Drahtes an dem Tiegel wurde eine Führungsnut in diesen geschnitten. Somit konnte eine mechanisch stabile und spannungsfeste Befestigung des Tiegels gewährleistet werden. Der Wärmeübertrag nach außen konnte durch den geringen Querschnitt des Befestigungsdrahtes minimiert werden. Der ganze Aufbau ist sehr einfach und leicht zu warten.

Übliche Temperaturen am Tiegel lagen im Bereich von ca. 600 °C bis 800 °C. Beim Bedampfen wurde eine Leistung am Verdampfer von ca. 10 W eingestellt. Die Leistung wurde mit Hilfe eines Computer-Programms kontrolliert und stabilisiert. So konnte eine ungewollte Erhöhung der Verdampfungsleistung z.B. durch Bilden eines Plasmas aufgrund einen höheren Partialdruck am Verdampfer oder durch Verbiegung (Rekristallisierung des Filamentes) vermieden werden. Um Verunreinigungen des zu verdampfenden Materials zu verhindern wurde der Verdampfer immer in einer Standby Temperatur von ca. 500 °C und 5 W gehalten. Übliche Drücke in der Kammer beim Verdampfen lagen bei ca.  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar.

Zum Messen der aufgebrachten Menge wurde ein kommerziell erhältlicher 10 MHz Schwingquarzes benutzt. Das Prinzip der Microwägung mit Hilfe eines Schwingquarzes wurde in einem vorherigen Kapitel erläutert. Um den geometrischen Faktor zu bestimmen, wurde der Schwingquarz im Verdampfer mit Hilfe eines anderen an Probenposition geeicht. Dieser lag immer im Bereich von 29–31. Schwankungen ergeben sich z.B., wenn nach Wartung des Verdampfers der Schwingquarz an einer leicht anderen Position einge-

baut wurde oder sich die Entfernung zum Tiegel verändert hatte. Um einen Kurzschluss der Kontakte des Schwingquarzes durch das aufgebrachte Silber zu vermeiden wurde der Schwingquarz nicht komplett aus seiner Halterung gefräst sondern nur zum Teil (vgl. Abb. A.3). Auf diese Weise können zum Einen die Kontakte vor einem Kurzschluss durch das aufgebrachte Silber und gleichzeitiger maximaler Sensitivität des Quarzes geschützt werden und zum Anderen die praktische Handhabung verbessert werden, da so der Quarz nicht direkt berührt werden muss.

Üblicherweise verringerte sich die Frequenz des Quarzes während dessen Lebenszeit nicht unter 2% der Resonanzfrequenz des reinen Quarzes, so dass eine Behandlung nach Sauerbrey [107] gerechtfertigt ist. Im Betrieb wurden nur Frequenzdifferenzen zur Bestimmung der aufgedampften Menge benutzt, die mit Hilfe des Geometrischen Faktors auf direkt aufgebrachte Mengen umgerechnet wurden.

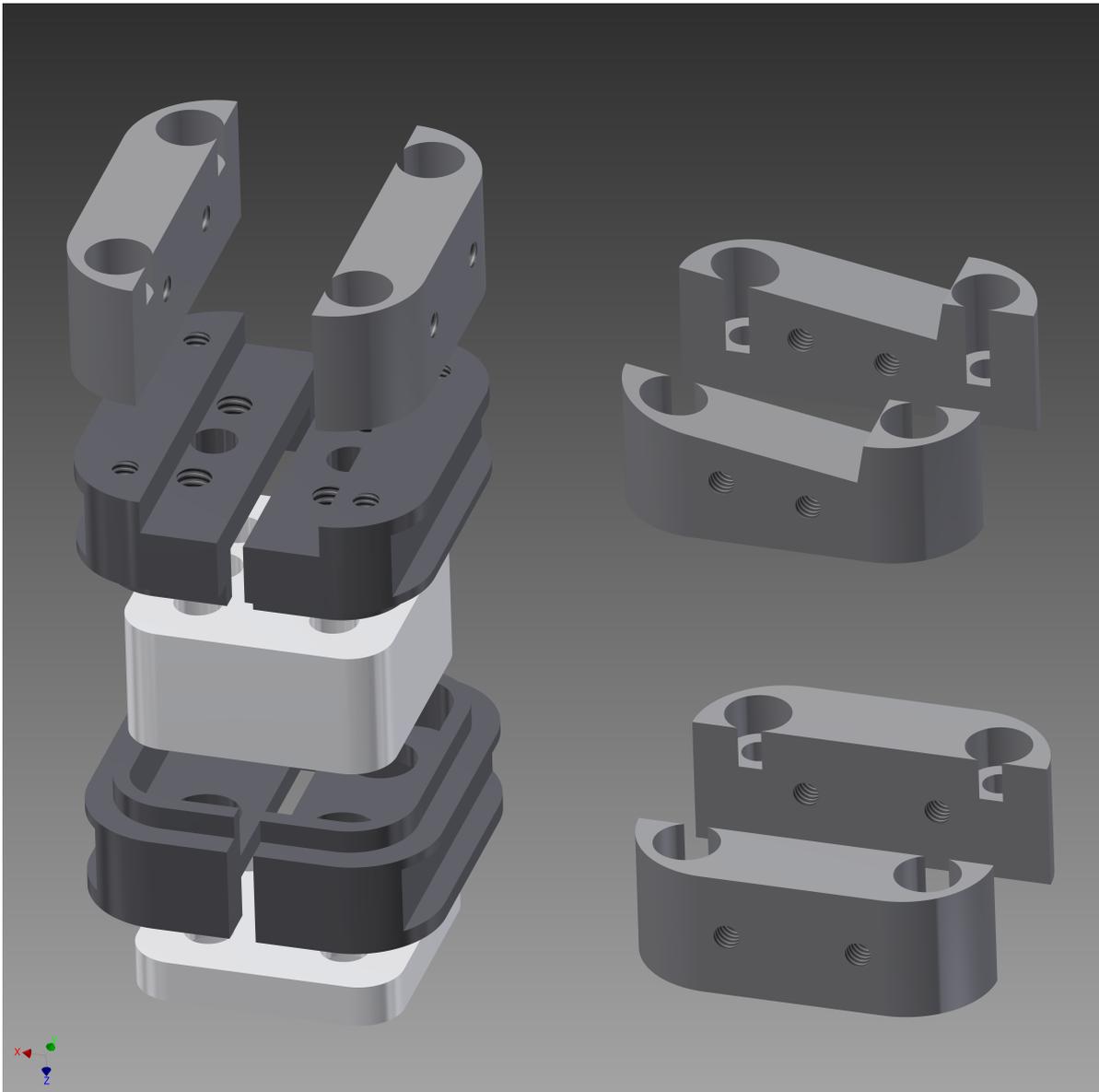
### A.1.3. Aufbau Probenhalter

Der Probenhalter besteht aus Eromet 80/20 der Firma Negele Hartmetall. Hierbei handelt es sich um ein Wolfram-Kupfer Sinter-Material. Als Isolatoren wurde WOKU gewählt, da es sehr gut in die entsprechenden Formen gebracht werden konnte.

Der Probenhalter besitzt 4 Übergabepunkte für elektrische Kontakte an den Seiten in Form von Rillen, in welche Bleche aus Duratherm 600 der Firma Vacuumschmelze, gleiten. Dieses Material hat hervorragende Federeigenschaften, welche es auch bei dauerhaft hohen Temperaturen ( $\leq 600\text{ C}^\circ$ ) nicht zu verliert. Dadurch konnte die Qualität der elektrischen Kontakte deutlich verbessert und die Wartungsintervalle vergrößert werden. Auch verbesserte sich die mechanische Stabilität der Probe im Manipulator. Ein Nachteil dieses Materials ist dessen geringe Wärmeleitfähigkeit. Diese wurde dadurch kompensiert, dass der Probenhalter mechanisch an das obere Ende der entsprechenden Halterung geschoben wurde und somit ein direkter Wärmekontakt mit dem Kupferfingern sichergestellt werden konnte. Allerdings fehlt an dieser Stelle noch eine systematische Untersuchung der Kühleigenschaften dieses Aufbaus.

Betrachtet man den Probenhalter (vgl. Abb. A.4), sieht man folgende Teile (von oben gezählt):

1. Probe mit Si-Abstandhalter und Halteblechen
2. Backen aus Molybdän oder Eromet 80/20. Diese existieren in 2 Ausführungen: Links oben gerade geschnitten relativ zur z-Achse des Manipulators. Links unten mit einem Winkel von  $9.45^\circ$ . Dieser soll den Fehlwinkel einer (557)-Probe ausgleichen und dafür sorgen, dass Elektronen senkrecht in das SPA-LEED oder ELS-LEED reflektiert werden.



**Abbildung A.4.:** Schematischer Aufbau des Probenhalters

3. Obere Übergabekontakte des Probenhalters: diese sind direkt mit den Backen verbunden. In der Mitte dieser Teile befindet sich jeweils ein 2 mm großes Loch. Dieses ist für die Durchführung der unteren Kontakte gedacht. Bei manchem Probenhalter ist noch ein Blech aufgeschweißt, dass den Spalt zwischen den beiden Seiten überdacht. Hiermit soll verhindert werden, dass sich bei dem Bedampfen der Probe eine leitende Schicht zwischen den beiden Seiten ausbildet.
4. Isolator aus Makor: Er verbindet sämtliche Teile und ist für die Stabilität des

Probenhalters verantwortlich. Daher wurde dieses Bauteil mit Hilfe einer CNC-Fräse auf möglichst hohe Genauigkeit gefertigt.

5. Untere Übergabekontakte des Probenhalters.
6. Untere Makor Isolation: Diese isoliert die Schrauben gegen die unteren Übergabekontakte. Hier sind Sackbohrungen vorgesehen, um überstehende Schrauben zu verhindern.

Dieser Aufbau des Probenhalters ist prinzipiell auf andere Kammern übertragbar. Durch die 2 zusätzlichen hinteren elektrischen Übergabepunkte und der Möglichkeit, andere Backen aufzuschrauben, ist er sehr vielseitig einsetzbar.

#### A.1.4. SPALEED

Das „Spot Profile Analysis-LEED“ (SPA-LEED) ist eine Weiterentwicklung des gewöhnlichen LEED [108]. Auch hierbei handelt es sich um Beugung niederenergetischer Elektronen an kristallinen Strukturen. Allerdings werden die gebeugten Elektronen nicht, wie bei dem LEED, auf einem Leuchtschirm, sondern mit Hilfe eines Kanalelektronenvervielfacher, auch Channeltron genannt, abgebildet. Um den durch inelastisch gestreute Elektronen entstehenden Untergrund zu separieren, ist dem Channeltron ein Repeller vorgeschaltet. Dieser entspricht dem Gate bei einem optischen LEED und besteht aus einem Gitter, welches negativ geladen wird. Bei korrekter Einstellung der Spannung werden niederenergetische Elektronen, also die, die Energie durch inelastische Streuung an der Oberfläche verloren haben, abgestoßen und tragen nicht mehr zum gemessenen Signal bei. Dadurch wird der inelastische Untergrund unterdrückt. Die gewonnene Energieauflösung beträgt ungefähr 1 eV. Für höhere Auflösungen wird eine ELS-LEED benötigt (A.1.5). Der Öffnungswinkel zwischen Elektronenkanone und Channeltron beträgt üblicherweise 7°. Da sowohl der einfallende als auch der gebeugte Elektronenstrahl durch das E-Feld des Oktopols (vgl. Abb. A.5) abgelenkt wird, bleibt der Öffnungswinkel konstant. Das bedeutet, dass im Impulsraum die Wellenvektoren des einfallenden und des gebeugten Elektronenstrahls um den Ursprung rotieren und den Radius der Ewaldkonstruktion (vgl. Abb. 3.9) nahezu verdoppeln.

Der Vorteil des SPA-LEED gegenüber einem optischen LEED besteht darin, dass ein direkter Zugang zu der Intensität des gebeugten Elektronenstrahls möglich ist, dass ein Schatten durch die Elektronenkanone oder den Probenhalter fehlt und dass prinzipiell durch die vergrößerte Ewald-Kugel ein größerer Bereich des Impuls-Raumes abgebildet werden kann. Allerdings fließt hier noch die, durch die Größe des Oktopols bedingte, Beschränkung des Öffnungswinkels auf etwa  $\pm 18^\circ$  [45] ein. Die abbildbaren Winkel bei

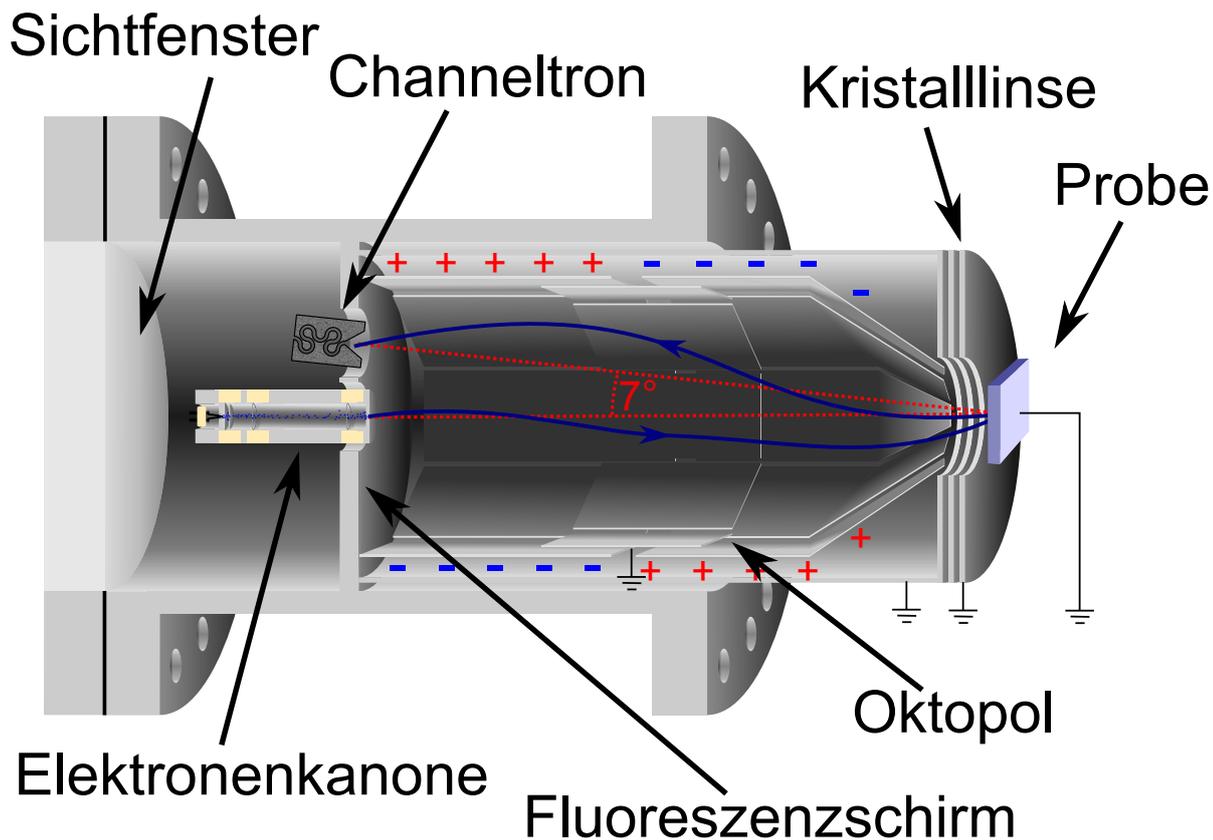


Abbildung A.5.: Schematischer Aufbau des SPA-LEED.

einem optischen LEED sind üblicherweise deutlich höher, was den Effekt der vergrößerten Ewald-Kugel kompensiert.

Durch die Möglichkeit der gezielten Ansteuerung verschiedener Winkel lassen sich Variationen des klassischen Beugungsexperimentes realisieren, die so nicht mit einem optischen LEED möglich sind. So ist es zum Beispiel möglich, einen bestimmten Reflex im Beugungsbild mit erhöhter Auflösung zu messen und später die gewonnenen Intensitätsinformationen zu benutzen um die Form des Reflexes zu analysieren (z.B. zur Analyse von Defekten [42] oder dem Wachstum von epitaktischen Schichten [39, 40]). Es ist auch möglich gewisse Muster mit dem Elektronenstrahl abzufahren. Besonders interessant sind lineare Schnitte im Impulsraum. Hiermit lässt sich die Halbwertsbreite von Reflexen mit hoher Genauigkeit bestimmen. Eine weitere Anwendungsmöglichkeit ist, Impulsschnitte energieabhängig zu messen und diese dann zu einem 2D-Bild zusammen zu setzen. Dieses wird „Heringplot“ genannt und kann zur Bestimmung von Facetten und zur Rauheitsanalysen benutzt werden. Bei polykristallinen Proben kann auch ein ringförmiges Muster gefahren werden, um die Beugungsringe genauer zu analysieren.

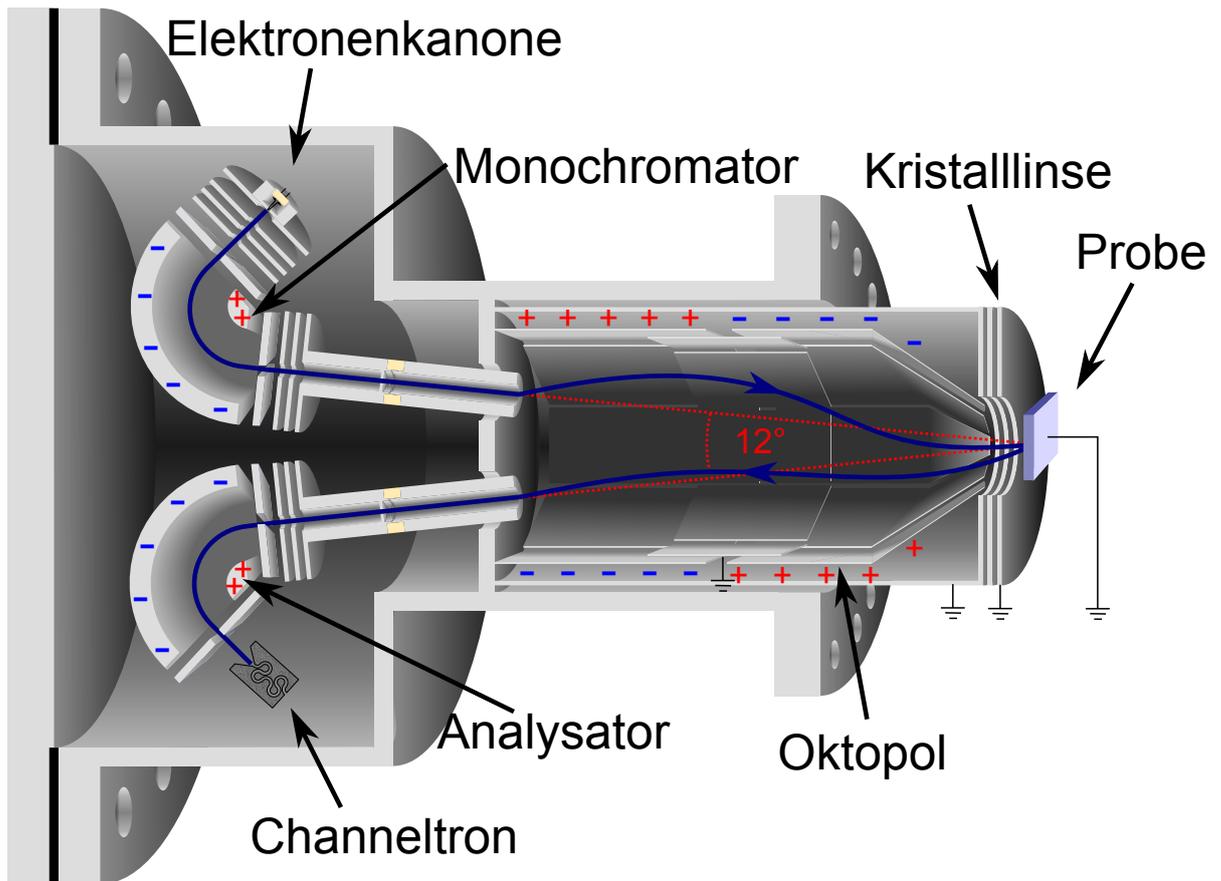


Abbildung A.6.: Schematischer Aufbau des ELS-LEED

### A.1.5. ELS-LEED

Um Anregungen an der Oberfläche von Proben zu untersuchen, hat sich die „Electron Energy Loss Spectroscopy“ (EELS) als besonders effektiv erwiesen. Hierbei wird der Energieverlust von inelastisch gestreuten Elektronen gemessen, welcher mit der Energie der Anregung(en) in der Probe identisch ist. Um empfindlich für Anregungen an der Oberfläche der Probe zu sein, werden niederenergetische Elektronen mit ca. 20 eV bis 300 eV benutzt. Die Eindringtiefe in diesem Energiebereich ist in etwa 1 nm was einigen Monolagen entspricht (vgl. Abb. 3.6) . Der Impuls relativ zur Oberfläche wird durch den Einfallswinkel definiert welcher wiederum durch ein mechanisches Verkippen verändert wird. Der limitierende Faktor für die Impulsauflösung ist hier die Mechanik des Versuchsaufbaus.

Für die Konstruktion des ELS-LEED gab es mehrere Gründe. Zum einen sollte die Separation von inelastisch gestreuten Elektronen verbessert werden, um somit das Studium von Oberflächendefekten durch Elektronenbeugung zu ermöglichen [16]. Zum anderen

sollte für das Studium von Oberflächenanregungen die Impulsauflösung verbessert werden. Beide Ziele sind durch eine Kombination der elektrostatischen Ablenkeinheit des SPA-LEED (Oktopol) mit dem erprobten Aufbau eines EELS (127° Zylinderanalysator) erreicht worden (vgl. Abb. A.6). Dieser Aufbau vereinigt die Vorteile einer hohen Impulsauflösung (SPA-LEED) mit denen einer hohen Energieauflösung (EELS). Typische Werte sind hier 6,7 meV für die Energieauflösung und  $1 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  für die Impulsauflösung. Diese Kombination hat den weiteren Vorteil, dass der zu messende Impuls direkt anhand des Beugungsbildes eingestellt werden kann. Eine externe Justage ist somit nicht mehr nötig.

Der genaue Aufbau des Experiments sieht wie folgt aus (vgl. Abb. A.6): Zunächst werden thermische Elektronen mit Hilfe eines einfachen Wolframfilaments erzeugt. Diese werden dann durch eine Elektronenkanone auf den Monochromator fokussiert. Durch die sehr geringen kinetischen Energien der Elektronen in diesem Teil des Versuchsaufbaus (1 eV bis 2 eV) im Verhältnis zu denen, mit denen sie auf die Probe treffen werden (10 eV bis 300 eV), ist ein Linsensystem zur Beschleunigung und Fokusverlängerung nötig. Nachdem die Elektronen beschleunigt wurden, sorgt der Oktopol für deren Ablenkung und stellt somit den Einfallswinkel und damit den Impuls parallel zur Oberfläche ein. Durch den spiegelsymmetrischen Aufbau ist der Winkel zwischen einfallendem und reflektiertem Elektronenstrahl konstant ca.  $12^\circ$ . Die Kristalllinse sorgt für eine Fokussierung der gestreuten Elektronen auf den Eingangsspalt des Analysators. Die reflektierten Elektronen werden, nachdem sie den Oktopol verlassen haben, in einem speziellen Linsensystem abgebremst und in den Analysator fokussiert. Hier kann die Passenergie entweder konstant gehalten werden (z.B. zum Separieren des Untergrundes im SPA-LEED Modus) oder variiert werden (EELS-Modus). Danach werden die Elektronen in einem Channeltron verstärkt und schließlich aus der Kammer geleitet. Ein üblicher Verstärkungsfaktor ist  $10^8$ .

Die geringen Energien im EELS-Teil des Experimentes machen dieses sehr anfällig auf magnetische Störungen von außen. Um diese zu minimieren, wurde der gesamte Versuchsaufbau in einen Mu-Metall Käfig eingebettet. Die hohe Permeabilität dieses Materials bewirkt, dass sich die Magnetfelder in diesem konzentrieren und somit den Versuchsaufbau wirksam abschirmen. Typische Werte für die Magnetfelder innerhalb des EELS-Teiles sind  $< 1 \mu\text{T}$  und für den Oktopol  $< 7 \mu\text{T}$  [82].

Durch die konsequente Anwendung von elektrostatischen Linsen und Ablenkeinheiten kann das ELS-LEED fast komplett automatisiert betrieben werden. So ist es z.B. möglich, Messprogramme zu schreiben, die dann autonom arbeiten können. Diese Eigenschaft kann beispielsweise dazu benutzt werden, zeitlich Effekte auf der Probenoberfläche zu messen.

Zur Planung von solchen Messreihen ist eine korrekte Abschätzung der Dauer der

jeweiligen Messung unabdingbar. Eine phänomenologische Formel für deren Dauer soll hier kurz vorgestellt werden:

$$T = \left\{ \left[ Z \cdot A \left( t_A + \frac{L}{A} \cdot C \right) + t_{Beam} \right] \cdot X + t_{delay} \right\} \cdot Y \quad (\text{A.1})$$

Hierbei steht  $Z$  für die Anzahl der Messzyklen pro Messreihe,  $A$  für die Messpunkte,  $t_A$  für die Messzeit pro Messpunkt (im Programm wird die Messzeit in Einheiten von ms angegeben),  $L$  für die Länge der Messung (z.B. 3200 meV),  $C$  für die Verzögerung des Analysators beim Umschalten der Verlustenergien (ein typischer Wert ist hier  $9,77 \text{ ms meV}^{-1}$ ),  $t_{Beam}$  für die Zeit, die der Beamfinder braucht (ein typischer Wert ist 48 s,  $X$  gibt die Anzahl der Messreihen pro Messprogramm an,  $t_{Delay}$  die Delay-Zeit und  $Y$  die Anzahl der Masterloops.

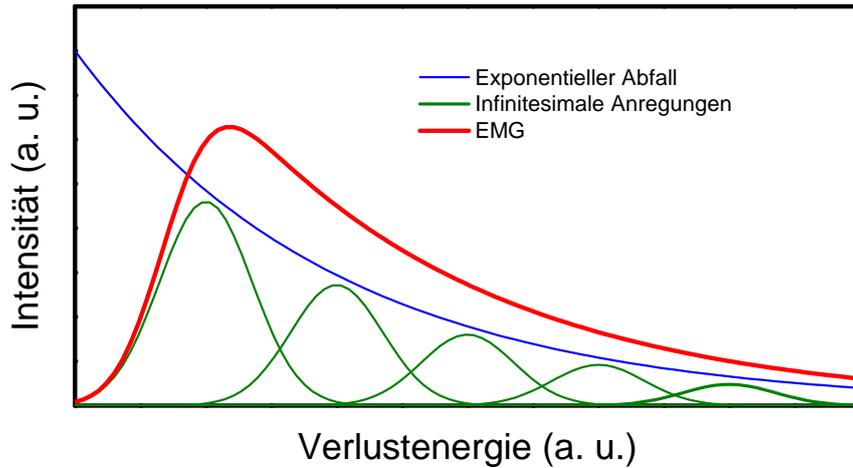
Die Messdaten werden jeweils am Ende einer Messung gespeichert und mit einem Zeitstempel versehen. Dieser Stempel entspricht der Systemzeit des Rechners, welche nicht zwangsläufig korrekt sein muss. Die relativen Zeiten sind allerdings exakt.

## A.2. Verfahren zum Fit der 1D Plasmonen in ELS-LEED Spektren

Durch die Vielzahl von verschiedenen Signalen in einem Verlustspektrum ist es nötig, eine Methode zu finden, diese korrekt zu fitten. Diese soll hier kurz vorgestellt werden. In diesem Zusammenhang wird auch eine sehr einfache Methode erläutert, die zur Beschreibung des Drudedetails herangezogen werden kann.

### A.2.1. Phänomenologische Fit-Funktion des Drudeuntergrundes

Zur Beschreibung des Drudeuntergrundes (vgl. Abschnitt 3.3.3 ) betrachtet man eine Überlagerung von kombinierten infinitesimalen Verlusten (z.B. von Elektronen im Leitungsband an der Fermi-Kante). Die Wahrscheinlichkeit bzw. die Intensität der einzelnen Verluste ergibt sich hierbei aus der Menge an Einzelanregungen die benötigt werden um eine, von null verschiedene Verlustenergie zu erreichen. Die Wahrscheinlichkeiten der Einzelanregungen multiplizieren sich, was zu einem exponentiellen Abfall führt. Beschreibt man nun jede der kombinierten Verluste mit einer Gaußfunktion, so kann man durch Überlagerung bzw. Integration das Signal in einem Verlustspektrum errechnen. Damit ist die eine Flanke durch die Gaußfunktion einer Einfachanregung dominiert und die andere durch den exponentiellen Abfall. Diese Kombination wird auch „Exponentially



**Abbildung A.7.:** Es wird gezeigt, wie die EMG-Funktion (rot) aus einer Überlagerung von verschiedenen Gaußfunktionen (grün) entsteht. Die Intensität der Gaußfunktionen ist hierbei einem exponentiellen Abfall (blau) unterworfen.

modified Gaussian“ (EMG) genannt.

$$f(x) = \frac{A}{\tau\rho\sqrt{2}} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{y}{\tau}\right) \cdot \exp\left[-\frac{(x-x_0-y)^2}{2\rho^2}\right] dy \quad (\text{A.2})$$

Hier steht  $\rho$  für die Standardabweichung,  $A$  für die Höhe des Maximums der EMG-Funktion,  $\tau$  für die Halbwertsenergie des exponentiellen Abfalls und  $x_0$  für die x-Position der ersten Gaußfunktion im Drudedetail.

Durch das Integral ist diese Funktion für einen Fit jedoch ungeeignet. Auch lässt sich das Integral analytisch nicht lösen. Daher wird versucht, es in eine Fehlerfunktion umzuwandeln. Für die weitere Betrachtung werden nun ein paar Abkürzungen definiert.

$$f(x) = \frac{A}{\underbrace{\tau\rho\sqrt{2}}_{\alpha}} \int_0^{\infty} \exp \left[ -\frac{1}{\underbrace{2\rho^2}_a} \left( 2y \frac{\underbrace{-\rho^2}_c}{\tau} + \underbrace{(x-x_0-y)^2}_b \right) \right] dy \quad (\text{A.3})$$

$$\begin{aligned} &= \alpha \int_0^{\infty} \exp[a((b-y)^2 - 2cy)] dy \\ &= \alpha \int_0^{\infty} \exp[a((b-y+c)^2 - 2bc - c^2)] dy \\ &= \alpha \exp(-2abc - ac^2) \int_0^{\infty} \exp[a(y-c-b)^2] dy \\ &= \frac{\alpha}{\sqrt{-a}} \exp(-2abc - ac^2) \int_{\sqrt{-a}(-c-b)}^{\infty} \exp[-y^2] dy \\ &= \frac{\alpha\sqrt{\pi}}{2\sqrt{-a}} \exp(-2abc - ac^2) \operatorname{erfc}[\sqrt{-a}(-c-b)] \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Die Funktion (A.2) in der Form (A.4) lässt sich bereits sehr gut zum Fitten benutzen, jedoch wird in Programmen wie „fityk“ üblicherweise die Form (A.6) benutzt. Es soll nun gezeigt werden, wie (A.4) auf diese Form gebracht werden kann, um eine Interpretation der willkürlichen Parameter in dem Programm zu ermöglichen. Hierzu müssen die Abkürzungen aus (A.3) wieder eingesetzt werden. Nach einigen Umformungen ergibt sich dann:

$$f(x) = \frac{A}{2\tau} \exp \left[ \frac{x_0 - x}{\tau} - \frac{\rho^2}{2\tau^2} \right] \left( 1 - \operatorname{erf} \left[ \frac{x_0 - x}{\sqrt{2}\rho} - \frac{\rho}{\sqrt{2}\tau} \right] \right) \quad (\text{A.5})$$

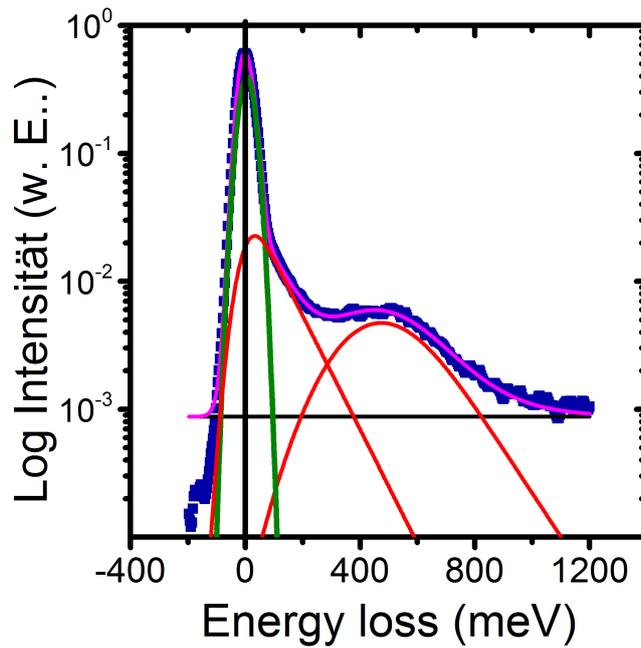
Die Form, wie sie von „fityk“ benutzt wird, lautet:

$$f(x) = \frac{a \cdot c \cdot \sqrt{2\pi}}{2 \cdot d} \cdot \exp \left( \frac{b-x}{d} + \frac{c^2}{2 \cdot d^2} \right) \cdot \left( \operatorname{sign}(d) - \operatorname{erf} \left( \frac{b-x}{\sqrt{2} \cdot c} + \frac{c}{\sqrt{2} \cdot d} \right) \right) \quad (\text{A.6})$$

Im Falle von  $d > 0$  lassen sich die Gleichungen (A.5) und (A.6) nun vergleichen. Somit ist ersichtlich, dass folgende Gleichheiten gelten:

$$\begin{aligned} A &= ac\sqrt{2\pi} ; \tau = d \\ x_0 &= b ; \rho = c \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Zu beachten ist, dass  $\rho$  die Standardabweichung ist, und sich die Halbwertsbreite zu  $\text{FWHM} = 2 \log(2)\rho$  ergibt. Weiter ist mit  $x_0$  die  $x$ -Position des ersten Maximums in der Überlagerung gemeint, die schlussendlich zu der EMG-Funktion führt. Daher ist dies



**Abbildung A.8.:** Beispiel für das Fit-Protokoll eines Verlustspektrums. In Rot sind die EMG-Funktionen eingezeichnet, Schwarz ist der konstante Untergrund, in Grün wird die Gaußfunktion eingezeichnet, die das elastische Maximum kennzeichnet und in Magenta ist dann der Fit des Verlustspektrums gezeichnet. Die grauen Punkte geben dabei die Messpunkte wieder.

nicht die Position des Maximums der EMG-Funktion, da zunächst noch die Summe der Gaußfunktionen dominiert, was sich dann für große  $x$  ändert und in einen exponentiellen Abfall übergeht.

### A.2.2. Fitmethode

Die Energie-Verlust-Spektren, die in dieser Arbeit aufgenommen wurden, haben immer 4 Hauptmerkmale: Zum einen das elastische Maximum, dessen Form durch die Instrumentenfunktion definiert wird, das Maximum des zu messenden Plasmons, den Drudeuntergrund und den konstanten Untergrund.

Wie in Bild A.8 gezeigt wird, wird für den Fit des Plasmons eine EMG-Funktion gewählt. Dies hat die Begründung, dass neben dem Plasmon auch eine Kombination aus Plasmon und infinitesimaler Anregung, wie sie auch im Drudeuntergrund vorkommt, angeregt werden kann. Dadurch bekommt die eigentlich gaußförmige Signatur des Plasmons genau so einen Fortsatz wie er auch im Drudeuntergrund vorkommt.

Auch der Drudedetail wird mit einer EMG-Funktion angenähert. Die x-Position der

## A. Anhang

EMG-Funktion wird dabei auf die des elastischen Maximums festgelegt, aus dem Grund, dass die dem Drudeuntergrund zugrundeliegenden infinitesimalen Anregungen eine vernachlässigbare Energie haben und damit beliebig nahe bei  $E = 0$  starten müssen.

Das elastische Maximum wird durch eine Kombination aus mehreren Gaußfunktionen gefittet. Dieses Verfahren ist rein phänomenologisch und hängt von der Form des Maximums ab. In Bild A.8 ist nur eine Gaußfunktion verwendet worden. Üblicherweise wurden 2 verwendet. Im Fall von mehreren Funktionen wurde der x-Wert des Drudeuntergrund in die deren Mitte gelegt.

Der Fit selber wurde wie folgt durchgeführt

1. Der Fitbereich wurde auf das elastische Maximum beschränkt und alle Parameter, bis auf die der Fitfunktionen des elastischen Verlustes konstant gesetzt.
2. Der elastische Verlust wird gefittet.
3. Der Fitbereich wurde auf das gesamte Verlustspektrum ausgedehnt und die Parameter der Gaußfunktionen des elastischen Maximums konstant gesetzt.
4. Der Drudedetail wird gefittet.
5. Der Plasmon-Verlust *und* der Drudedetail wird gefittet.
6. Der Untergrund und eventuelle Sekundär-Maxima werden gefittet.

Die Schritte 1 bis 6 werden solange iteriert, bis sich der Fit nicht mehr ändert. Die Abfolge der Schritte ist wichtig, da die Intensität des Plasmonenverlustes um mehr als eine Größenordnung niedriger ist als die des elastischen Maximums. Daher reagiert der Fit-Algorithmus sehr stark auf kleine Fehler bei dem Fit des elastischen Maximums, auch wenn dieser Fit eigentlich sekundär ist, und verfälscht den Fit des Plasmonenverlustes signifikant.

## B. Danksagung

In den folgenden Zeilen möchte ich all den vielen Menschen danken, ohne die diese Arbeit niemals möglich gewesen wäre.

Ein ganz besonderer Dank gebührt Herrn Prof. Dr. Herbert Pfnür für die Möglichkeit diese Arbeit an seinem Lehrstuhl anfertigen zu können. Die Arbeit in der experimentellen Physik hat mir sehr viel Freude bereitet und viele Möglichkeiten zur persönlichen Entwicklung gegeben. Gerne denke ich an die vielen Diskussionen zurück, die ich mit Ihnen führen durfte.

Herrn apl. Prof. Dr. Christoph Tegenkamp danke ich dafür, dass er immer ein offenes Ohr für die Klärung von wissenschaftlichen Fragen gehabt hat.

Ich möchte auch Herrn Priv.-Doz. Dr. Jörg Schäfer nicht nur für die Erstellung eines Gutachtens danken, sondern auch für die Diskussionen die ich mit ihm sowohl auf den verschiedenen Tagungen als auch direkt während der STM-Messungen in Würzburg Anfang dieses Jahres führen durfte. Seine positive Art hat dabei stets für eine angenehme Atmosphäre gesorgt.

Weiter möchte ich Herrn Prof. Dr. Peter Lemmens danken der mir nicht nur die Möglichkeit eröffnete während meiner Zeit in Braunschweig an seinem Institut zu arbeiten, sondern sich auch bereit erklärt hat ein Gutachten meiner Dissertation zu schreiben.

Herrn Prof. Dr. Eric Jeckelmann danke ich für die Bereitschaft den Prüfungsvorsitz bei meiner Disputation zu übernehmen.

Julian Aulbach, Chris Nicholson, Eugen Speiser, Jochen Rähmel und Arne Baumann danke ich für die interessante Zusammenarbeit. Ich freue mich darauf, die anstehenden Projekte mit ihnen zusammen zu bearbeiten.

Ich möchte auch Herrn Dr. Thomas Langer für die Einarbeitung an meiner Versuchskammer danken. Er hat schon sehr früh dafür gesorgt, dass sich mein übersteigerter Respekt vor der Maschine auf ein gesundes Maß reduziert. Ohne diese Erfahrung hätte ich niemals die Anzahl an Ergebnissen vorweisen können, die sich nun in dieser Arbeit befinden.

Dr. Jędrzej Schmeidel und Dr. Tammo Block danke ich dafür, dass sie mir immer geholfen haben, wenn ich ein größeres Problem mit der Verwaltung der Institutsservers hatte.

Der gesamten Arbeitsgruppe danke ich für die angenehme Aufnahme und Arbeits-

## B. Danksagung

atmosphäre. Ein besondere Dank gilt dabei Dr. Daniel Lückermann. Es war mir eine Freude mit ihm das Büro zu teilen und über die eine oder andere physikalische Idee zu diskutieren. In ihm habe ich einen wirklich guten Freund gefunden, auf den ich mich stets verlassen konnte. Gleiches gilt auch für Jens Baringhaus. Gerne erinnere ich mich an die gemeinsame Zeit auf den verschiedenen Tagungen zurück.

Dank gebührt auch Philipp Kröger und meinem Nachfolger Timo Lichtenstein für die vielen amüsanten Gespräche die wir über die Zeit geführt haben. Beiden wünsche ich viel Erfolg für ihre Promotion.

Mein Dank geht auch an DIE Expertengruppe und der Nachsitzung im Extrakt. Hier wurden viele Weltpolitische Themen oder auch nur zwischenmenschliche Probleme diskutiert. Aber *immer* auf höchstem wissenschaftlichem Niveau. Für mich waren diese Gespräche eine wichtige Quelle um Energie für die anstehenden Arbeiten im Institut zu schöpfen.

Ein nochmaliger Dank gilt Jens Baringhaus, Timo Lichtenstein und apl. Prof. Dr. Christoph Tegenkamp für die Durchsicht von Teilen des Manuskripts, sowie Prof. Dr. Herbert Pfnür und meinem Vater Leif Krieg für das Korrekturlesen der gesamten Arbeit.

Meiner Familie danke ich für die jahrelange Unterstützung, die mir das Studium und damit schlussendlich auch die Promotion ermöglicht hat.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner geliebten Frau Eva Maria Krieg. Ohne ihre Unterstützung wäre diese Arbeit ganz sicher nicht entstanden. Sie hat mir mit ihrer liebevollen Art über die teilweise sehr frustrierenden Abschnitte meiner Promotion hinweggeholfen. Ich weiß, dass es für einen Außenstehenden nicht immer einfach ist die Begeisterung für die Physik und die vielen zu Forschung gehörenden Nebentätigkeiten zu verstehen weswegen ich ganz besonders dafür dankbar bin, dass sie mir immer zugehört hat, wenn ich voller Begeisterung und Tatendrang über die Erfolge meiner Arbeit gesprochen habe.

# C. Bibliographie

## Artikel

- [1] H. Aizawa et al. „Asymmetric structure of the Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surface“. *Surf. Sci.* **429**:S. L509–L514.
- [2] S. J. Allen et al. „Observation of the Two-Dimensional Plasmon in Silicon Inversion Layers“. *Phys. Rev. Lett.* **38**(17):S. 980–983.
- [3] J. N. Anker et al. „Biosensing with plasmonic nanosensors“. *Nat. Mater.* **7**(6):S. 442–453.
- [4] U. Backes et al. „Evidence for a 2D-metallic state of the clean  $7 \times 7$  Si(111) surface“. *Solid State Commun.* **40**(5):S. 575–577.
- [5] W. Bai et al. „Double plasmonic structure design for broadband absorption enhancement in molecular organic solar cells“. *Journal of Photonics for Energy* **1**(1):pages.
- [6] K. Behrndt. „Long-Term Operation of Crystal Oscillators in Thin-Film Deposition“. *J. Vac. Sci. Technol.* **8**:S. 622–&.
- [7] E. Benes. „Improved quartz crystal microbalance technique“. *J. Appl. Phys.* **56**(3):S. 608–626.
- [8] G. Binnig et al. „ $7 \times 7$  Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space“. *Phys. Rev. Lett.* **50**:S. 120–123.
- [9] T. Block et al. „Plasmons in Pb nanowire arrays on Si(557): Between one and two dimensions“. *Phys. Rev. B* **84**(20):S. 205402.
- [10] C. Blumenstein et al. „Atomically controlled quantum chains hosting a Tomonaga Luttinger liquid“. *Nat. Phys.* **7**(10):S. 776–780.
- [11] C. Blumenstein et al. „High purity chemical etching and thermal passivation process for Ge (001) as nanostructure template“. *J. Chem. Phys.* **135**:S. 064201.
- [12] D. Bohm et al. „A Collective Description of Electron Interactions: III. Coulomb Interactions in a Degenerate Electron Gas“. *Phys. Rev.* **92**(3):S. 609–625.

### C. Bibliographie

- [13] S. I. Bozhevolnyi et al. „Channel Plasmon-Polariton Guiding by Subwavelength Metal Grooves“. *Phys. Rev. Lett.* **95**(4):S. 046802.
- [14] A. G. Brolo. „Plasmonics for future biosensors“. *Nat. Photonics* **6**(11):S. 709–713.
- [15] K. R. Catchpole et al. „Plasmonic solar cells“. *Opt. Express* **16**(26):S. 21793–21800.
- [16] H. Claus et al. „Low-energy electron diffraction with energy resolution“. *Rev. Sci. Instrum.* **63**(4):S. 2195.
- [17] J. N. Crain et al. „Doping of a surface band on Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag“. *Phys. Rev. B* **72**:S. 045312.
- [18] S. Das Sarma. „Quantum size effects on the plasma dispersion in quasi-two-dimensional electron systems“. *Phys. Rev. B* **29**:S. 2334–2336.
- [19] S. Das Sarma et al. „Dynamical response of a one-dimensional quantum-wire electron system“. *Phys. Rev. B* **54**:S. 1936–1946.
- [20] S. Das Sarma et al. „Screening and elementary excitations in narrow-channel semiconductor microstructures“. *Phys. Rev. B* **32**(2):S. 1401–1404.
- [21] J. E. Demuth et al. „Temperature-Dependent Surface States and Transitions of Si(111)- $7 \times 7$ “. *Phys. Rev. Lett.* **51**(24):S. 2214–2217.
- [22] D. Derkacs et al. „Improved performance of amorphous silicon solar cells via scattering from surface plasmon polaritons in nearby metallic nanoparticles“. *Appl. Phys. Lett.* **89**(9):S. 093103.
- [23] Y. G. Ding et al. „Structure of the  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30$  Ag/Si(111) surface from first-principles calculations“. *Phys. Rev. Lett.* **67**:S. 1454–1457.
- [24] J. A. Dionne et al. „PlasMOStor: A Metal-Oxide-Si Field Effect Plasmonic Modulator“. *Nano Lett.* **9**(2):S. 897–902.
- [25] N. Engheta. „Circuits with Light at Nanoscales: Optical Nanocircuits Inspired by Metamaterials“. *Science* **317**(5845):S. 1698–1702.
- [26] N. Engheta et al. „Circuit Elements at Optical Frequencies: Nanoinductors, Nanocapacitors, and Nanoresistors“. *Phys. Rev. Lett.* **95**(9):S. 095504.
- [27] N. Fang et al. „Sub-Diffraction-Limited Optical Imaging with a Silver Superlens“. *Science* **308**(5721):S. 534–537.
- [28] U. Fano. „The Theory of Anomalous Diffraction Gratings and of Quasi-Stationary Waves on Metallic Surfaces (Sommerfeld’s Waves)“. *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* **31**(3):S. 213–222.

- [29] M. Fleischmann et al. „Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode“. *Chem. Phys. Lett.* **26**(2):S. 163–166.
- [30] I. Freestone et al. „The Lycurgus Cup – A Roman nanotechnology“. *Gold Bull.* **40**(4):S. 270–277.
- [31] H. Froitzheim et al. „Surface optical constants of silicon and germanium derived from electron-energy-loss spectroscopy“. *Phys. Rev. B* **11**(12):S. 4980–4988.
- [32] M. R. Gartia et al. „Colorimetric Plasmon Resonance Imaging Using Nano Lycurgus Cup Arrays“. *Advanced Optical Materials* **1**(1):S. 68–76.
- [33] D. K. Gramotnev et al. „Plasmonics beyond the diffraction limit“. *Nat. Photonics* **4**(2):S. 83–91.
- [34] F. Grey et al. „Electrical conduction through surface superstructures measured by microscopic four-point probes“. *Surf. Rev. Lett.* **10**(06):S. 963–980.
- [35] F. D. M. Haldane. „'Luttinger liquid theory' of one-dimensional quantum fluids. I. Properties of the Luttinger model and their extension to the general 1D interacting spinless Fermi gas“. *J. Phys. C* **14**(19):S. 2585–2609.
- [36] R. J. Hamers et al. „Surface Electronic Structure of Si (111)-(7 × 7) Resolved in Real Space“. *Phys. Rev. Lett.* **56**:S. 1972–1975.
- [37] S. Hasegawa et al. „Electrical conduction via surface-state bands“. *Surf. Sci.* **386**(1-3):S. 322–327.
- [38] S. Hasegawa et al. „Surface-State Bands on Silicon –Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag Surface Superstructure–“. *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**(Part 1, No. 6B):S. 3815–3822.
- [39] M. Henzler. „Growth of epitaxial monolayers“. *Surf. Sci.* **357-358**:S. 809–819.
- [40] M. Henzler. „LEED from epitaxial surfaces“. *Surf. Sci.* **298**(2-3):S. 369–377.
- [41] M. Henzler. „LEED studies of surface imperfections“. *Appl. Surf. Sci.* **11-12**:S. 450–469.
- [42] M. Henzler. „Spot profile analysis (LEED) of defects at silicon surfaces“. *Surf. Sci.* **132**(1-3):S. 82–91.
- [43] M. Henzler et al. „The step structure of the Si(557) surface“. *Thin Solid Films* **428**:S. 129–132.
- [44] M. Heyl et al. „Electron-plasmon scattering in chiral one-dimensional systems with nonlinear dispersion“. *Phys. Rev. B* **82**(3).
- [45] M. Horn-von Hoegen. „Growth of semiconductor layers studied by spot profile analysing low energy electron diffraction-Part I“. *Z. Kristallogr.* **214**:S. 591–629.

### C. Bibliographie

- [46] C.-C. Huang. „Metal Nanoridges in Hollow Si-Loaded Plasmonic Waveguides for Optimal Mode Properties and Ultra-Compact Photonic Devices“. *IEEE J. Select. Topics Quantum Electron.* **20**(4):S. 1–9.
- [47] N. P. Hylton et al. „Loss mitigation in plasmonic solar cells: aluminium nanoparticles for broadband photocurrent enhancements in GaAs photodiodes“. *Sci. Rep.* **3**.
- [48] H. Ibach. „Electron energy loss spectroscopy: the vibration spectroscopy of surfaces“. *Surf. Sci.* **299-300**:S. 116–128.
- [49] T. Inaoka. „Characteristics of low-dimensional plasmons in a metallic strip monolayer on a semiconductor surface“. *Phys. Rev. B* **68**(4).
- [50] T. Inaoka. „Low-dimensional Plasmons in a Metallic Strip Monolayer on a Semiconductor Surface“. *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**(8):S. 2201–2211.
- [51] T. Inaoka. „Predicted energy-loss spectrum of low-dimensional plasmons in a metallic strip monolayer on a semiconductor surface“. *Phys. Rev. B* **71**:S. 115305.
- [52] P. K. Jain et al. „Noble Metals on the Nanoscale: Optical and Photothermal Properties and Some Applications in Imaging, Sensing, Biology, and Medicine“. *Acc. Chem. Res.* **41**(12):S. 1578–1586.
- [53] M. K. Kim et al. „Control of a quasi-one-dimensional phase of a Si nanostructure: Vicinal Si(557) surfaces“. *Phys. Rev. B* **81**:S. 085312.
- [54] A. Kirakosian et al. „Atomically accurate Si grating with 5.73 nm period“. *Appl. Phys. Lett.* **79**:S. 1608.
- [55] R. Kirchain et al. „A roadmap for nanophotonics“. *Nat. Photonics* **1**(6):S. 303–305.
- [56] E. Kretschmann. „Die Bestimmung optischer Konstanten von Metallen durch Anregung von Oberflächenplasmaschwingungen“. *Z. Phys.* **241**(4):S. 313–324.
- [57] U. Krieg et al. „One-dimensional collective excitations in Ag atomic wires grown on Si(557)“. *J. Phys.: Condens. Matter* **25**(1):S. 014013.
- [58] U. Krieg et al. „Tuning of one-dimensional plasmons by Ag-Doping in Ag- $\sqrt{3}$ -ordered atomic wires“. *New J. Phys.* **16**(4):S. 043007.
- [59] J. Lafait et al. „Physical colors in cultural heritage: Surface plasmons in glass“. *C. R. Phys.* **10**(7):S. 649–659.
- [60] T. Langer et al. „Sheet plasmons in modulated graphene on Ir(111)“. *New J. Phys.* **13**(5):S. 053006.

- [61] U. Leonhardt. „Optical metamaterials: Invisibility cup“. *Nat. Photonics* **1**(4):S. 207–208.
- [62] Q. Li et al. „Collective excitation spectra of one-dimensional electron systems“. *Phys. Rev. B* **40**:S. 5860–5863.
- [63] Q. Li et al. „Plasmon excitations in one-dimensional lateral-quantum-wire superlattices“. *Phys. Rev. B* **41**:S. 10268–10271.
- [64] J. A. Lipton-Duffin et al. „Si(557)-Ag: A metallic quasi-one-dimensional system“. *Phys. Rev. B* **77**:S. 125419.
- [65] C. Liu et al. „Disappearance of the quasi-one-dimensional plasmon at the metal-insulator phase transition of indium atomic wires“. *Phys. Rev. B* **77**:S. 205415.
- [66] C. Liu et al. „The excitation of one-dimensional plasmons in Si and Au-Si complex atom wires“. *Nanotechnol.* **19**(35):S. 355204.
- [67] Y. Liu et al. „The evolution of sheet-plasmon behavior in silver monolayers on Si(111)-( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )-Ag surface“. *Surf. Sci.* **603**(13):S. 2115–2119.
- [68] C. Lu et al. „Investigation of film-thickness determination by oscillating quartz resonators with large mass load“. *J. Appl. Phys.* **43**(11):S. 4385–4390.
- [69] Y.-J. Lu et al. „Plasmonic Nanolaser Using Epitaxially Grown Silver Film“. *Science* **337**(6093):S. 450–453.
- [70] S. A. Maier et al. „Plasmonics-A Route to Nanoscale Optical Devices“. *Adv. Mater.* **13**(19):S. 1501–1505.
- [71] S. A. Maier et al. „Plasmonics: Localization and guiding of electromagnetic energy in metal/dielectric structures“. *J. Appl. Phys.* **98**(1):S. 011101.
- [72] N. March et al. „Collective effects in condensed conducting phases including low-dimensional systems“. *Adv. Phys.* **44**(4):S. 299–386.
- [73] N. Mariotti et al. „Scanning tunneling microscopy at multiple voltage biases of stable „ring-like“ Ag clusters on Si(111)-(7×7)“. *Surf. Sci.* **606**(23-24):S. 1755–1759.
- [74] I. Matsuda et al. „Electronic evidence of asymmetry in the Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag structure“. *Phys. Rev. B* **68**:S. 085407.
- [75] I. Matsuda et al. „Electron-Phonon Interaction and Localization of Surface-State Carriers in a Metallic Monolayer“. *Phys. Rev. Lett.* **99**:S. 146805.
- [76] G. Mie. „Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen“. *Ann. Phys.* **25**(3):S. 377–445.

### C. Bibliographie

- [77] J. Miller et al. „Acoustic Wave Analysis of the Operation of Quartz-Crystal Film-Thickness Monitors“. *J. Appl. Phys.* **39**(12).
- [78] D. L. Mills. „The scattering of low energy electrons by electric field fluctuations near crystal surfaces“. *Surf. Sci.* **48**(1):S. 59–79.
- [79] S. Modesti et al. „High Temperature Surface Metallization of Ge(111) Detected by Electron Energy Loss Spectroscopy“. *Phys. Rev. Lett.* **73**(14):S. 1951–1954.
- [80] H. Morikawa et al. „Electronic structure of Ag-induced atomic wires on Si(557) investigated by STS and angle-resolved photoemission“. *Surf. Sci.* **602**(24):S. 3745–3749.
- [81] W. A. Murray et al. „Plasmonic Materials“. *Adv. Mater.* **19**(22):S. 3771–3782.
- [82] T. Nagao et al. „Construction of an ELS-LEED: an electron energy-loss spectrometer with electrostatic two-dimensional angular scanning“. *Surf. Interface Anal.* **30**(1):S. 488–492.
- [83] T. Nagao et al. „Dispersion and Damping of a Two-Dimensional Plasmon in a Metallic Surface-State Band“. *Phys. Rev. Lett.* **86**:S. 5747–5750.
- [84] T. Nagao et al. „One-Dimensional Plasmon in an Atomic-Scale Metal Wire“. *Phys. Rev. Lett.* **97**:S. 116802.
- [85] H. Nakahara et al. „Ag/Si(111)  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  surface phase transition at low temperature studied by RHEED“. *Appl. Surf. Sci.* **234**:S. 292–296.
- [86] Y. Nakajima et al. „Surface electrical conduction due to carrier doping into a surface-state band on Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag“. *Phys. Rev. B* **56**:S. 6782–6787.
- [87] Y. Nakajima et al. „Two-dimensional adatom gas on the Si(111)-( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )-Ag surface detected through changes in electrical conduction“. *Phys. Rev. B* **54**:S. 14134–14138.
- [88] A. Natori et al. „Atomic structures of Ag on  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag/Si(111) and on  $7 \times 7$  Si(111)“. *Surf. Sci.*S. 47–50.
- [89] S. M. Nie et al. „Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering“. *Science* **275**(5303):S. 1102–1106.
- [90] M. A. Noginov et al. „Demonstration of a spaser-based nanolaser“. *Nature* **460**(7259):1110–U68.
- [91] D.-H. Oh et al. „Atomic structure model of the reconstructed Si(557) surface with a triple step structure: Adatom-parallel dimer model“. *Phys. Rev. B* **77**:S. 155430.

- [92] M. Ono et al. „Electrostatic Potential Screened by a Two-Dimensional Electron System: A Real-Space Observation by Scanning-Tunneling Spectroscopy“. *Phys. Rev. Lett.* **96**(1):S. 016801.
- [93] A. Otto. „Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection“. *Z. Phys.* **216**(4):S. 398–410.
- [94] R. F. Oulton et al. „Plasmon lasers at deep subwavelength scale“. *Nature* **461**(7264):S. 629–632.
- [95] J. B. Pendry. „Multiple scattering theory of electron diffraction“. *Surf. Sci.* **299-300**:S. 375–390.
- [96] B. N. J. Persson et al. „Inelastic scattering of slow electrons from Si(111) surfaces“. *Phys. Rev. B* **30**:S. 5968–5986.
- [97] J. M. Pitarke et al. „Theory of surface plasmons and surface-plasmon polaritons“. *Rep. Prog. Phys.* **70**(1):S. 1.
- [98] W. Ranke. „Atomic structure of Si and Ge surfaces: Models for (113), (115), and stepped (001) vicinal surfaces“. *Phys. Rev. B* **41**(8):S. 5243–5250.
- [99] L. Rayleigh. „Note on the remarkable case of diffraction spectra described by Prof. Wood“. *Philos. Mag. Series 6* **14**(79):S. 60–65.
- [100] L. Rayleigh. „On the Dynamical Theory of Gratings“. *P Roy. Soc. A-Math. Phy.* **79**(532):S. 399–416.
- [101] R. H. Ritchie. „Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films“. *Phys. Rev.* **106**:S. 874–881.
- [102] P. J. Rous et al. „Diffuse LEED from simple stepped surfaces“. *Surf. Sci.* **173**(1):S. 1–19.
- [103] E. P. Rugeramigabo et al. „One-dimensional plasmons in ultrathin metallic silicide wires of finite width“. *Phys. Rev. B* **81**:S. 165407.
- [104] K. Sakamoto et al. „Phase transition of the Ag/Si(111)-( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) surface studied by photoelectron diffraction“. *Phys. Rev. B* **73**:S. 193303.
- [105] N. Sato et al. „Two-dimensional adatom gas phase on the Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surface directly observed by scanning tunneling microscopy“. *Phys. Rev. B* **60**:S. 16083–16087.
- [106] N. Sato et al. „Si(111)-( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )-Ag surface at low temperatures: symmetry breaking and surface twin boundaries“. *Surf. Sci.* **442**(1):S. 65–73.
- [107] G. Sauerbrey. „Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung“. *Z. Phys.* **155**:S. 206–222.

### C. Bibliographie

- [108] U. Scheithauer et al. „A new LEED instrument for quantitative spot profile analysis“. *Surf. Sci.* **178**:S. 441–451.
- [109] M. P. Seah et al. „Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids“. *Surf. Interface Anal.* **1**(1):S. 2–11.
- [110] I. I. Smolyaninov et al. „Magnifying Superlens in the Visible Frequency Range“. *Science* **315**(5819):S. 1699–1701.
- [111] K. Spiegel. „Untersuchungen zum Schichtwachstum von Silber auf der Silizium(111) - Oberfläche durch Beugung langsamer Elektronen“. *Surf. Sci.* **7**(2):S. 125–142.
- [112] E. Stern et al. „Surface Plasma Oscillations of a Degenerate Electron Gas“. *Phys. Rev.* **120**(1):S. 130–136.
- [113] F. Stern. „Polarizability of a Two-Dimensional Electron Gas“. *Phys. Rev. Lett.* **18**:S. 546–548.
- [114] M. I. Stockman. „Spasers explained“. *Nat Photon* **2**(6):S. 327–329.
- [115] T. Takahashi et al. „Study on the Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag Surface Structure by X-Ray Diffraction“. *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**(Part 2, No. 5):S. L753–L755.
- [116] K. Takayanagi et al. „Structure analysis of Si(111)- $7\times 7$  reconstructed surface by transmission electron diffraction“. *Surf. Sci.* **164**:S. 367–392.
- [117] S. A. Teys et al. „Orientation and structure of triple step staircase on vicinal Si(111) surfaces“. *Surf. Sci.* **600**(21):S. 4878–4882.
- [118] S. Y. Tong et al. „Inelastic scattering of electrons by adsorbate vibrations in the impact scattering regime: CO on Ni(100) as an example“. *Phys. Rev. B* **24**(2):S. 806–816.
- [119] S. Y. Tong et al. „Inelastic Scattering of Electrons from Adsorbate Vibrations: Large-Angle Deflections“. *Phys. Rev. Lett.* **44**(6):S. 407–410.
- [120] L. Tonks et al. „Oscillations in Ionized Gases“. *Phys. Rev.* **33**(2):S. 195–210.
- [121] M. Ueno et al. „Step Edges as Reservoirs of Ag Adatom Gas on a Si(111) Surface“. *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**(Part 1, No. 7B):S. 4894–4897.
- [122] R. I. G. Uhrberg et al. „Photoelectron spectroscopy study of Ag/Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag and the effect of additional Ag adatoms“. *Phys. Rev. B* **65**:S. 081305.
- [123] K. J. Wan et al. „Surface reconstructions in the Ag/Si(111) system“. *Phys. Rev. B* **47**:S. 13700–13712.

- [124] J. Wang et al. „Plasmon dispersion relation of a quasi-one-dimensional electron gas“. *Phys. Rev. B* **41**(11):S. 7846–7849.
- [125] H. Wei et al. „Cascaded logic gates in nanophotonic plasmon networks“. *Nat. Commun.* **2**:S. 387.
- [126] R. Wood. „XLII. On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum“. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **4**(21):S. 396–402.
- [127] Y.-N. Yang et al. „Carbon-induced faceting of Si(112)“. *Surf. Sci.* **215**(1-2):S. 102–110.
- [128] Y.-N. Yang et al. „The role of carbon in the faceting of silicon surfaces on the (111) to (001) azimuth“. *J. Vac. Sci. Technol., A* **8**(3):S. 2481–2488.
- [129] L. Y. Yeo et al. „Microfluidic Devices for Bioapplications“. *Small* **7**(1):S. 12–48.
- [130] R. Zhachuk et al. „Comment on “Atomic structure model of the reconstructed Si(557) surface with a triple step structure: Adatom-parallel dimer model”“. *Phys. Rev. B* **79**:S. 077401.
- [131] H. M. Zhang et al. „Comprehensive study of the metal/semiconductor character of adatom-induced Ag/Si(111) reconstructions“. *Phys. Rev. B* **64**:S. 245421.
- [132] H. M. Zhang et al. „The tip role on STM images of Ag/Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ “. *J. Phys.: Condens. Matter* **61**:S. 1336–1340.
- [133] J. Zhao et al. „Methods for Describing the Electromagnetic Properties of Silver and Gold Nanoparticles“. *Acc. Chem. Res.* **41**(12):S. 1710–1720.

## Bücher

- [134] N. W. Ashcroft et al. *Festkörperphysik*. 3. Oldenbourg, 2007.
- [135] G. Bracco et al., Hrsg. *Surf. Sci. Techniques (Springer Series in Surf. Sci.s)*. Springer, 2013.
- [136] W. Demtröder. *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper (Springer-Lehrbuch)*. Springer, 2005.
- [137] M. A. Hayat, Hrsg. *Colloidal Gold: Principles, Methods, and Applications*. Elsevier, 1989.
- [138] P. Hofmann. *Einführung in Die Festkörperphysik*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2013.

## C. Bibliographie

- [139] M. A. V. Hove. *Low-energy electron diffraction - Experiment and theory*. Hrsg. von P. Grosse. *Advances in Solid State Physics* 25. Springer Berlin Heidelberg, 1985, S. 517–522.
- [140] H. Ibach. *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations*. Academic Pr, 1982.
- [141] H. Ibach et al. *Electron Spectroscopy for Surface Analysis (Topics in Current Physics)*. Springer, 1977.
- [142] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. 14. Oldenbourg, 2006.
- [143] H. Lüth. *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films (Graduate Texts in Physics)*. Springer, 2010.
- [144] W. C. O'Mara et al. *Handbook of Semiconductor Silicon Technology (Materials Science and Process Technology)*. Andrew, William, 1990.
- [145] E. Zanazzi. *Se-Zr*. Springer Science + Business Media, 1995, S. 75–86.

## Unveröffentlicht

- [146] U. Krieg et al. „Doping prozess of Ag excess coverage on the Ag  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  rekonstruktet nanowires on Si(557)“. 2014.
- [147] T. Lichtenstein et al. „Plasmonic excitations in Au quantum wires on Ge(001)“. 2014.
- [148] M. Smerieri. „Acoustic surface plasmons on stepped surfaces: Au(788)“.

## Sonstige

- [149] J. Baringhaus. „Wachstum und Charakterisierung von Graphen-Nanostrukturen“. Magisterarb. Universität Hannover, 2011.
- [150] C. Brand. „STM- und STS-Untersuchungen an epitaktischen Ag-Quantendrähten auf Si(557)“. Magisterarb. Universität Hannover, 2012.
- [151] T. C. Chiang et al. „Silizium Bandstruktur“. In: *Landolt-Börnstein-Group III Condensed Matter*. Bd. 23a, S. 15–20.
- [152] D. Maystre. „Survey of Surface Plasmon Polariton History“. In: *Plasmonics*. Hrsg. von S. Enoch et al. Springer Series in Optical Sciences 167. Springer Berlin Heidelberg, 2012, S. 3–37.
- [153] S. Russell et al. „Plasmonic transistor“. US 13/295,928. 2012.

# Abbildungsverzeichnis

3.1. Schema einer Plasmaoszillation . . . . .	10
3.2. Schematische Darstellung einer Oberflächen Elektronen Dichtewelle . . . . .	14
3.3. Dispersion des Oberflächen Plasmon-Polariton . . . . .	16
3.4. 1D-Plasmon Dispersion nach dem Modell von Inaoka . . . . .	18
3.5. 1D-Plasmondispersion nach Wang et al. und Das Sarma et al.. . . . .	20
3.6. Mittlere freie Weglänge von Elektronen in Materie gegen die kin. Energie	21
3.7. Streuung an Oberflächen . . . . .	23
3.8. Laue-Bedingung . . . . .	25
3.9. Ewald Konstruktion . . . . .	26
3.10. Schema einer Spiegelladung . . . . .	30
3.11. Schematische Zeichnung der inelastischen Elektronenstreuung . . . . .	32
3.12. Die Auswahlregeln der Dipolstreuung . . . . .	33
3.13. Vergleich des Drudeuntergrundes einer metallischen und einer nicht metallischen Oberfläche . . . . .	36
3.14. Schema einer Intrabandanregung . . . . .	37
3.15. Schema der EMG-Funktion . . . . .	38
3.16. Schematische Darstellung einer Dickenscherschwungung eines Quarzkristalls	41
3.17. Vergleich der Methoden zu Schichtdickenbestimmung mit einer Quarzmicrowaage . . . . .	45
4.1. Silizium Kristallstruktur . . . . .	48
4.2. Siliziumbandstruktur und Symmetriepunkte im bcc-Gitter . . . . .	49
4.3. Siliziumkristallgitter aus der [111]-Perspektive . . . . .	50
4.4. Bienenwabenstruktur der Si(111)-Oberfläche . . . . .	51
4.5. LEED- und STM-Messungen der (7×7)-Rekonstruktion . . . . .	52
4.6. Das DAS-Modell . . . . .	53
4.7. Strukturdiagramm für Silber auf Si(111) nach Wan et al. . . . .	54
4.8. Wachstum von Ag auf Si(111) (7×7) nach Wan et al. . . . .	55
4.9. STM Messung des Kuhfleckenmuster von Ag- $\sqrt{3}$ auf Si(111) . . . . .	56
4.10. LEED- und STM-Messungen der Ag- $\sqrt{3}$ -Rekonstruktion auf Si(111) . . . . .	58
4.11. Das HCT-Modell . . . . .	59

4.12. Das IET-Modell im Vergleich mit dem HCT-Modell . . . . .	60
4.13. Unterschiede zwischen dem IET- und dem HCT-Modell . . . . .	61
4.14. ARPES-Messung der Ag- $\sqrt{3}$ -Rekonstruktion . . . . .	62
4.15. ARPES-Messungen der Ag- $\sqrt{3}$ -Rekonstruktion unter Ag Adatom Dotierung . . . . .	63
4.16. Leitfähigkeitsmessungen der Ag- $\sqrt{3}$ -Rekonstruktion . . . . .	65
4.17. STM-Messungen des 2DAG . . . . .	66
4.18. EELS-Messung der Ag- $\sqrt{3}$ -Rekonstruktion . . . . .	68
4.19. Schema der Si(557)-Oberfläche . . . . .	72
4.20. STM- und LEED-Messungen der reinen Si(557)-Oberfläche . . . . .	73
4.21. STM-Messungen der Ag induzierten Quantendrähte . . . . .	75
4.22. STS- und ARPES-Messungen der Ag induzierten Quantendrähte . . . . .	77
4.23. Inverse Photoemissions Messungen der Ag induzierten Quantendrähte . . . . .	78
4.24. Schema der Rekonstruktion der Si(557)-Oberfläche nach Ag-Bedampfung . . . . .	79
4.25. STM- und LEED-Messungen der Ag- $\sqrt{3}$ -Nanodrähte . . . . .	80
4.26. Schema der Ag- $\sqrt{3}$ -Nanodrähte . . . . .	81
5.1. Schema der Präparationsmethoden . . . . .	86
5.2. Oberflächenstruktur für niedrige Bedeckungen . . . . .	88
5.3. Oberflächenstruktur für mittlere Bedeckungen . . . . .	89
5.4. Stufenfolge für verschiedene Bedeckungen . . . . .	91
5.5. EEL-Spektren für verschiedene Bedeckungen . . . . .	94
5.6. EEL-Spektren für eine Bedeckung von 1,0 ML . . . . .	97
5.7. Schema des Quantentopfs orthogonal zu den Drähten . . . . .	98
5.8. 1D-Plasmon Dispersion . . . . .	99
5.9. Zustandsdichte bzw. Anzahl der besetzten Zustände eines 1D freien Elektronengases . . . . .	100
5.10. Bänder für ein 1D-Elektronengas . . . . .	101
6.1. EEL-Spektren für Heizschritte bei 520 °C bis 600 °C . . . . .	107
6.2. 2D SPALEED Kontrollmessungen für Heizen bei 600 °C . . . . .	109
6.3. Zeitabhängigkeit der 1D Plasmonenenergie . . . . .	111
6.4. EEL-Spektren vor und nach der Bedampfung mit D <sub>2</sub> O . . . . .	114
6.5. Massenspektren bei Bedampfung mit D <sub>2</sub> O . . . . .	115
6.6. EEL-Spektren in paralleler und orthogonaler Richtung in Abhängigkeit der Zeit . . . . .	116
6.7. Abdampfmessung von einer D <sub>2</sub> O kontaminierten Oberfläche . . . . .	118
6.8. Schema des zeitlichen Verlaufs der 1. Dotierungsmessreihe . . . . .	120
6.9. 1D Plasmon Energie vs Ag-Dotierung . . . . .	123

6.10. Relative Elektronendichte für separierte Ag-Dotierung . . . . .	124
7.1. Modell des Adsorptionsprozesses . . . . .	130
7.2. Adsorptionsmodell für $\alpha \in \{0, 1, \infty\}$ . . . . .	136
7.3. Modellvorstellung des kombinierten Adsorptionsmodells . . . . .	138
7.4. Ergebnisse des Adsorptionsmodell unter Annahme einer Diffusionsbarriere	139
7.5. Beispiel der Auswertung der verbesserten Dotierungsmessungen . . . . .	142
7.6. Sättigungswerte des Fits der verbesserten Dotierungsmessungen . . . . .	144
7.7. Beispiele der Maxima gemessen senkrecht zu den Stufen . . . . .	146
7.8. Rechnung der Änderung der lokalisierten Anregungen mit der Elektro- nendichte . . . . .	147
7.9. Abhängigkeit der lokalisierten Anregungen von der aufgebracht Menge an Silber . . . . .	151
7.10. Relative Änderung der lokalisierten Anregungen . . . . .	152
7.11. Steigung zwischen den Messpunkten für 4% BZ und 6% BZ senkrecht zu den Stufen . . . . .	153
7.12. Band Diagramm und Zustandsdichte nach Chemisorption von Silberatomen	154
7.13. Dotierungsmessungen ohne Restgaseinfluss parallel zu den Stufen . . . . .	156
7.14. Gruppengeschwindigkeit der 1D-Plasmonen in Abhängigkeit der Dotie- rung mit Ag-Atomen . . . . .	158
7.15. Effekte eines zusätzlichen Ausheilschrittes auf die möglichen Anregungen in dem Ag- $\sqrt{3}$ -Nanodraht . . . . .	160
A.1. Schematischer Aufbau der Versuchskammer . . . . .	172
A.2. Schematischer Aufbau des Verdampfers . . . . .	174
A.3. Aufbau des Schwingquarzes . . . . .	175
A.4. Schematischer Aufbau des Probenhalters . . . . .	177
A.5. Schematischer Aufbau des SPA-LEED . . . . .	179
A.6. Schematischer Aufbau des ELS-LEED . . . . .	180
A.7. Schema der EMG-Funktion . . . . .	183
A.8. Beispiel für das Fit-Protokoll eines Verlustspektrums . . . . .	185



# Tabellenverzeichnis

3.1. Fehlerbestimmung der Schichtdickenmessung . . . . .	46
4.1. Analyse der Stufenrauigkeit bei 1,0 ML Silber auf Si(557) . . . . .	80
7.1. Energien und Gewichte der erlaubten Intersubbandübergänge . . . . .	148



# D. Lebenslauf

---

## Persönliche Daten

Name Lars Ulrich Krieg  
Geburtsdatum 15.11.1983 Leverkusen  
Nationalität deutsch  
Familienstand verheiratet

---

## Akademische Ausbildung

11.2009–5.2014 **Leibniz Universität, Hannover**, Doktorand am Institut für Festkörperphysik.  
Thema: Wachstum und Dotierung von Nanostrukturen  
Disputation: 9.5.2014  
10.2003–8.2009 **Bergische Universität, Wuppertal**, Studium der Physik.  
Abschluss: Diplom-Physiker Note: 1.7

---

## Wehr- / Zivildienst

2003 Wegen des Wehrdienstes meiner beiden älteren Brüder freigestellt

---

## Schulische Ausbildung

1994–2003 **Humboldt Gymnasium, Solingen**.  
Abschluss: Abitur  
Leistungskurse: Physik, Mathematik  
1991–1994 **Grundschule Bogenstraße, Solingen**.  
1990–1991 **Grundschule Im Steinfeld, Leverkusen**.

---

## Publikationen

- [1] U. Krieg u. a. „Tuning of one-dimensional plasmons by Ag-Doping in -ordered atomic wires“. In: *New Journal of Physics* 16.4 (Apr. 2014), S. 043007.
- [2] U. Krieg u. a. „Doping prozess of Ag excess coverage on the Ag  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  rekonstruktet nanowires on Si(557)“. To be published. 2014.
- [3] U. Krieg u. a. „One-dimensional collective excitations in Ag atomic wires grown on Si(557)“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 25.1 (Jan. 2013), S. 014013.