# Rastertunnelmikroskopische und -spektroskopische Untersuchung von $D_20$ und NaCl auf Ag(111)

André Sabellek

Bachelorarbeit

durchgeführt am Institut für Festkörperphysik Fakultät für Mathematik und Physik Leibniz Universität Hannover

2. November 2009

# Erklärung der Selbstständigkeit

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe, alle Stellen der Arbeit, die wörtlich oder sinngemäß aus anderen Quellen übernommen wurden, als solche kenntlich gemacht sind und die Arbeit in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen hat.

Hannover, den 2. November 2009

André Sabellek

# Inhaltsverzeichnis

1	Einl	eitung	1
2	Ver	suchsaufbau	3
	2.1	Rastertunnelmikroskop (STM)	3
	2.2	Kombinierte NaCl/D <sub>2</sub> O-Einheit	5
3	Unt	ersuchtes System	7
	3.1	Ag(111)	7
	3.2	$D_2O \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	8
	3.3	NaCl	9
4	Gru	ndlagen	11
	4.1	D <sub>2</sub> O auf metallischen Oberflächen	11
	4.2	Rastertunnelspektroskopie	11
	4.3	Shockley-Oberflächenzustand auf Ag(111)	12
	4.4	NaCl auf Ag(111)	14
5	Exp	erimente und Ergebnisse	15
	5.1	$D_2O$ auf $Ag(111)$	15
		5.1.1 Experiment	15
		5.1.2 Ergebnisse	16
	5.2	NaCl auf Ag(111)	26
		5.2.1 Experiment	27
		5.2.2 Ergebnisse	29
	5.3	NaCl und D <sub>2</sub> O auf Ag(111)	37
		5.3.1 Experiment	37
		5.3.2 Ergebnisse	37
6	Zus	ammenfassung	41
Lit	erat	urverzeichnis	43

**ii** Inhaltsverzeichnis

# KAPITEL 1

# **Einleitung**

Wasser ist eine der Grundlagen für das Leben auf unserem Planeten. Die Eigenschaften des Wassers auf makroskopischer Ebene sind Gegenstand vieler wissenschaftlicher Untersuchungen gewesen, sei es in der Chemie, der Geologie, der Meteorologie oder der Physik.

Auch die Eigenschaften der Wassermoleküle, also das mikroskopische Verhalten, sind zu großen Teilen gut erforscht. Es gab bereits zahlreiche Untersuchungen, welche die Wechselwirkung von Wasser mit Oberflächen zum Gegenstand hatten (zusammenfassend [6]). Doch noch immer gibt es einige Aspekte, die näherer Beleuchtung bedürfen.

Ein solcher Aspekt ist das Lagenwachstum von Wasser auf Oberflächen. Dabei handelt es sich keineswegs um einen künstlichen Prozess, der sich nur unter Laborbedingungen vollzieht. Auch in der Atmosphäre kondensiert Wasser auf Eiskristallen, sodass schließlich Regentropfen entstehen. Jedoch ist nicht bekannt, in welcher Weise dieses Wasserwachstum stattfindet: Wie schnell schließen sich die Lagen? Wie verläuft das weitere Wachstum bei geschlossenen Lagen?

Ein weiterer interessanter Aspekt ist die Wechselwirkung von Wasser und Natriumchlorid (NaCl), da auch hier die mikroskopisch stattfindenen Vorgänge noch nicht ausführlich erforscht wurden

Diese Arbeit versucht, einen Beitrag zur Beantwortung der aufgeworfenen Fragen zu leisten. Dazu wurde das Lagenwachstum von Wasser auf einer Silberoberfläche mit dem Rastertunnelmikroskop untersucht.

Um eine Grundlage für weitere Experimente zur Wechselwirkung von Wasser und NaCl zu schaffen, wurden in einem zweiten Teil dieser Arbeit die Eigenschaften des elektronischen Grenzflächenzustands zwischen NaCl und Silber mittels Rastertunnelspektroskopie betrachtet.

Nach einer kurzen Einführung in den experimentellen Aufbau und der Zusammenfassung der bisher bekannten Ergebnisse, auf denen die vorliegenden Untersuchungen beruhen, folgt eine ausführliche Darstellung der durchgeführten Experimente sowie die Diskussion der erlangten Ergebnisse.

Aufbauend auf den hierdurch erlangten Erkenntnissen sollen schließlich weitere Versuche durchgeführt werden, in welchen NaCl und Wasser gleichzeitig aufgebracht und beobachtet werden. Hierauf gibt es am Ende der Arbeit einen kurzen Ausblick.

Alle Experimente, deren Messdaten für diese Arbeit ausgewertet wurden, wurden zwischen dem 2. April und dem 14. August 2009 im Labor des Instituts für Festkörperphysik an der Leibniz Universität Hannover durchgeführt.

2 1 Einleitung

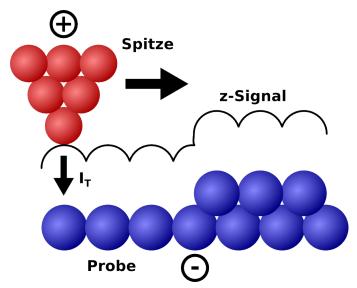
# KAPITEL 2

#### Versuchsaufbau

In diesem Kapitel wird der verwendete experimentelle Aufbau vorgestellt. Alle für diese Arbeit durchgeführten Experimente wurden mit einem Rastertunnelmikroskop ( $scanning\ tunneling\ microscope$  – STM) der Firma Createc vorgenommen. Zudem wurde für die Präparation von NaCl und D<sub>2</sub>O eine kombinierte NaCl/D<sub>2</sub>O-Einheit entworfen.

# 2.1 Rastertunnelmikroskop (STM)

Das Rastertunnelmikroskop rastert mit einer elektrisch leitenden Spitze eine elektrisch leitende Oberfläche ab. Die Spitze befindet sich dabei so nah an der Probe ( $\sim 1\,\mathrm{nm}$ ), dass die Elektronen in der Probe eine nicht vernachlässigbare Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Spitze haben. Wird eine Spannung angelegt, fließt dadurch ein Strom, der sogenannte Tunnelstrom  $I_T$ .

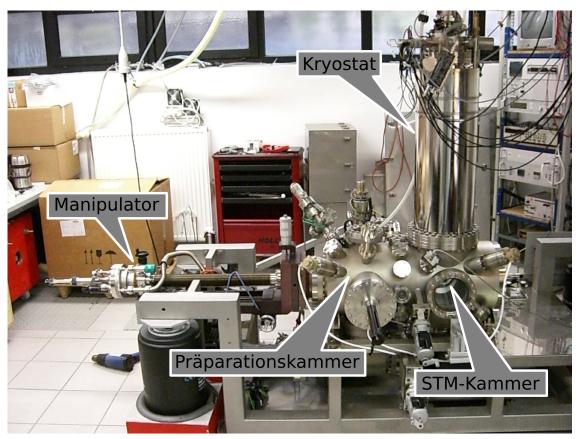


**Abbildung 2.1:** Funktionsweise eines Rastertunnelmikroskops bei der *constant current method*. Es fließt ein Tunnelstrom  $I_T$ .

Abbildung 2.1 veranschaulicht den Betrieb in der hier verwendeten constant current method

**4** 2 Versuchsaufbau

(CCM), bei welcher der Abstand der Spitze zur Probe stets so reguliert wird, dass der Tunnelstrom konstant bleibt. Durch die Bewegung der Spitze über die Oberfläche erhält man so ein Abbild der Oberflächenstruktur. Die Steuerung der Spitze erfolgt über drei Piezokristalle, die so angesteuert werden können, dass eine Bewegung in allen Raumrichtungen möglich ist. Auf den STM-Aufnahmen in dieser Arbeit sind hohe Bereiche hell, tiefe Bereiche dunkel dargestellt.



**Abbildung 2.2:** Die in dieser Arbeit verwendete UHV-Kammer. Markiert sind der Manipulator, die Präparationskammer, die STM-Kammer sowie der Kryostat. Auf der Rückseite der Präparationskammer befinden sich die Ladekammer und der Moleküleinlass.

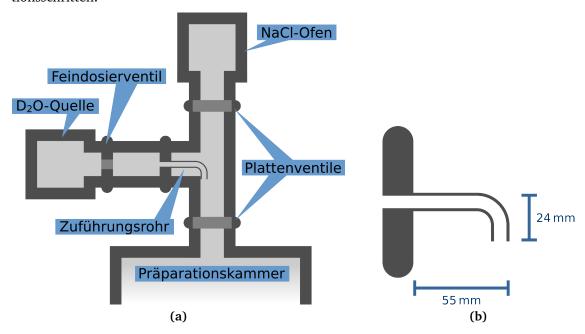
Das verwendete STM zeigt Abbildung 2.2. Es wird durch zwei ineinanderliegende Kryostaten gekühlt. Im äußeren Kryostaten befindet sich flüssiger Stickstoff, im inneren flüssiges Helium ( $T_{\rm LHe} \leq 4{,}22\,\rm K$ ). Um Verschmutzungen der Probe und des STMs zu vermeiden, befindet sich der gesamte Aufbau in einer Kammer, in welcher ein Ultrahochvakuum (UHV,  $p < 10^{-7}\,\rm mbar$ ) erzeugt wird. Die UHV-Kammer unterteilt sich in mehrere Einzelkammern, die unterschiedlichen Zwecken dienen. In der STM-Kammer selbst herrscht ein Druck in der Größenordnung  $p_{STM} \sim 10^{-10}\,\rm mbar$ . Daneben existiert eine Präparationskammer zur Probenvorbereitung, eine Ladekammer, die dazu dient, Proben ins Vakuum ein- oder aus diesem auszuschleusen, sowie ein Moleküleinlass, über den die aufzubringenden Moleküle in die Präparationskammer geleitet werden.

Jede Kammer ist durch Ventile von den benachbarten Kammern abgetrennt, sodass es möglich ist, in den einzelnen Kammern verschiedene Drücke zu erzeugen.

Die Probe selbst kann über einen von außen zu bedienenden Manipulator zwischen STMund Präparationskammer transportiert werden.

## 2.2 Kombinierte NaCl/D<sub>2</sub>O-Einheit

Um eine Präparation von NaCl und  $D_2O$  auf Ag(111) zu vereinfachen, war eine Aufgabe im Rahmen dieser Bachelorarbeit die Konzeption und der Aufbau einer kombinierten Präparationseinheit für NaCl und  $D_2O$ , schematisch dargestellt in Abbildung 2.3. Mit einer solchen Einheit erspart man sich den Umbau der Versuchsapparatur zwischen den beiden Präparationsschritten.



**Abbildung 2.3:** (a) Moleküleinlass mit kombinierter  $NaCl/D_2O$ -Einheit; (b) Zuführungsrohr, welches an die  $D_2O$ -Einheit angebracht wird.

Abbildung 2.3 (a) zeigt den neuen Aufbau des Moleküleinlasses. Die NaCl-Einheit wird gegenüber vom Ventil zwischen Präparationskammer und Moleküleinlass angebaut, abtrennbar durch ein Plattenventil, um eine Verunreinigung des NaCl durch  $D_2O$  zu vermeiden.

Die  $D_2$ O-Einheit wird mit einem um 90° gebogenen Zuführungsrohr (Abbildung 2.3 (b)) versehen und seitlich in einem Winkel von 90° – verschließbar durch ein Feindosierventil – angebaut. Dieses Rohr hat an der Längsseite eine Länge von 55 mm, an der Querseite von 24 mm, und reicht bis vor das Ventil zur Präparationskammer, kann allerdings nicht in diese hineingefahren werden.

2 Versuchsaufbau

# KAPITEL 3

## **Untersuchtes System**

Im Folgenden werden die im Experiment verwendeten Proben und Moleküle, namentlich der Ag(111)-Kristall, das schwere Wasser  $D_2O$  sowie das Salz Natriumchlorid (NaCl) vorgestellt.

## 3.1 Ag(111)

Das chemische Element Silber (Ag) kristallisiert in einem kubisch flächenzentrierten Kristallgitter (*face centered cubic*, fcc). Dabei sind acht Atome auf den Ecken eines gedachten Würfels angeordnet, sechs weitere jeweils mittig auf den Würfelflächen. Die Gitterkonstante dieses Kristalls beträgt  $a = 0,409 \, \text{nm}$  [20, S. 24].

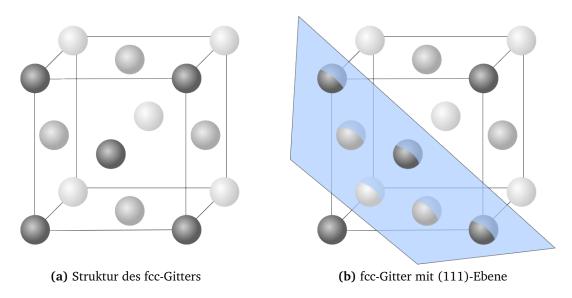


Abbildung 3.1: fcc-Gitter, in welchem Ag kristallisiert.

Die Ebene (111) steht senkrecht auf der Raumdiagonalen durch diese kubische Einheitszelle und ist so gewählt, dass sie Silberatome enthält. Diese Ebene stellt die Schnittkante der Ag(111)-Probe, also die Oberfläche, dar. Auf dieser Oberfläche sind die Silberatome in gleichseitigen Dreiecken bzw. hexagonalen Strukturen angeordnet.

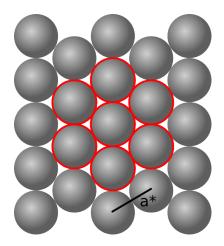


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der atomaren Struktur einer Ag(111)-Oberfläche.

Für den Abstand zweier benachbarter Silberatome auf der Oberfläche gilt  $a^* = \frac{a}{\sqrt{2}} = 0,289\,\mathrm{nm}.$ 

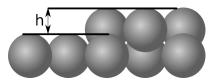


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung einer Stufenkante auf einer Ag(111)-Oberfläche.

Für die Höhe einer Stufenkante, also den Abstand zweier Atomlagen, gilt  $h=\frac{a}{\sqrt{3}}=0,236\,\mathrm{nm}.$ 

Die verwendete Ag(111)-Probe in Form eines Kegelstumpfes hat an der Oberseite einen Durchmesser von 6 mm und eine Orientierungsgenauigkeit von mindestens 0,1°.

## $3.2 D_2O$

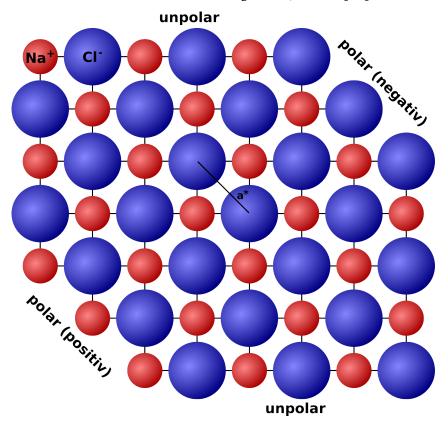
Statt mit  $H_2O$  wurde mit  $D_2O$ , also schwerem Wasser, gearbeitet. Hauptgrund dafür ist, dass sich  $D_2O$  mit seiner Molmasse von  $20\,\mathrm{g/mol}$  im Massenspektrum deutlich von  $H_2O$  mit seiner Molmasse von  $18\,\mathrm{g/mol}$  unterscheidet, während die chemischen und elektronischen Eigenschaften der beiden Moleküle sowie deren Verhalten auf Oberflächen sehr ähnlich sind [16]. Die bisherigen Erkenntnisse zu  $H_2O$  lassen sich deshalb im Rahmen dieser Arbeit ohne Einschränkungen auf  $D_2O$  übertragen.

 $\rm D_2O$  macht in der Natur nur 0,014% des vorkommenden Wassers aus.  $\rm H_2O$  hingegen dient unter anderem als Indikator für eine Verunreinigung des Vakuums. Durch die Verwendung von  $\rm D_2O$  ließen sich also Verunreinigungen leichter vom gewünschten Präparationsmolekül unterscheiden.

3.3 NaCl 9

#### 3.3 NaCl

Im NaCl-Kristall sind sowohl die Na<sup>+</sup>- als auch die Cl<sup>-</sup>-Ionen jeweils in einem fcc-Gitter angeordnet. Der NaCl-Kristall besitzt also eine fcc-Struktur mit zweiatomiger Basis. Die Gitterkonstante der kubischen Einheitszelle beträgt  $a = 0,563 \,\mathrm{nm}$  [22].



**Abbildung 3.4:** Schematische Darstellung der NaCl(100)-Oberfläche mit Cl<sup>-</sup>-Ionen in blau und Na<sup>+</sup>-Ionen in rot. Kanten, in denen beide Ionensorten im gleichen Verhältnis vorkommen, sind unpolar; Kanten, die nur aus einer Ionensorte bestehen, sind polar. Für die Kantenlänge der Oberflächenelementarzelle gilt  $a^* = 0,398$  nm.

Die auf die Ag(111)-Oberfläche aufgedampften NaCl-Inseln sind Doppellagen mit einer (100)-Oberfläche [20, S. 40]. Diese (100)-Oberfläche, die in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt wird, ist unpolar, da Na<sup>+</sup>- und Cl<sup>-</sup>-Ionen darin im gleichen Verhältnis vorhanden sind. Der Abstand zweier benachbarter Cl-Ionen beträgt dabei  $a^* = \frac{a}{\sqrt{2}} = 0,398 \,\text{nm}$ .

Neben den unpolaren Kanten, in welchen die Na<sup>+</sup>- und Cl<sup>-</sup>-Ionen im gleichen Verhältnis vorkommen, können auch polare Kanten entstehen, die aus nur einer Ionensorte bestehen. In diesem Falle beeinflussen diejenigen Ionen, die auf der Kante sitzen, das elektronische Verhalten. Kanten, die aus Cl<sup>-</sup>-Ionen bestehen, erhöhen die potenzielle Energie der Elektronen in ihrer Nähe, sodass elektronische Zustände hin zu höheren Energien verschoben sind. In der Nähe von Kanten aus Na<sup>+</sup>-Ionen sind elektronische Zustände hin zu niedrigeren Energien verschoben.

# KAPITEL 4

## Grundlagen

Diese Arbeit baut auf zahlreichen Erkenntnissen auf, die aus früheren Untersuchungen gewonnen wurden. In diesem Kapitel werden diejenigen Grundlagen vorgestellt, die für die Interpretation der Messergebnisse in Kapitel 5 benötigt werden.

# 4.1 D<sub>2</sub>O auf metallischen Oberflächen

Wassermoleküle bleiben intakt, wenn sie auf metallischen Oberflächen adsorbiert werden [23, S. 229], eine Dissoziation findet also nicht statt.

Die Bindung mit der Oberfläche findet in der meisten Fällen über das Sauerstoffatom statt, Bindungen über die Wasserstoffatome sind selten [23, S. 229].

Wasser bildet auf hexagonalen metallischen Oberflächen – also auch auf Ag(111) – selbst bei vollständiger Bedeckung keine glatte Oberfläche aus. Vielmehr haben benachbarte Sauerstoffatome einen vertikalen Abstand von  $(95 \pm 11)$  pm [15, 18], da jedes zweite Sauerstoffatom an die Oberfläche gebunden ist, während die anderen nach oben gerichtet sind. Dieser Effekt wird *buckling* genannt [16] und führt dazu, dass sich eine sogenannte Bilage bildet, die Sauerstoffatome also in zwei verschiedenen Ebenen parallel zur Probenoberfläche liegen [18].

Die Bindungslängen innerhalb dieses Eiskristalls weichen von denen eines freien Eiskristalls ab, sodass sich die Sauerstoffatome des Wassers an die Silberatome der Oberfläche binden können [18].

Bringt man Wasser in kleinen Bedeckungen (etwa 0,05 Bilagen) auf eine Ag(111)-Oberfläche auf, so können einzelne Wassermoleküle beobachtet werden. Bei höheren Bedeckungen (etwa 0,5 Bilagen) bilden sich Cluster aus mehreren Molekülen aus [16].

Hier knüpft diese Arbeit an und soll der Frage nachgehen, auf welche Weise der Übergang von diesen diskreten Strukturen hin zu vollständig bedeckten Oberflächen stattfindet.

#### 4.2 Rastertunnelspektroskopie

Das STM kann nicht nur zur Abbildung der Oberfläche eingesetzt werden, sondern auch zur Untersuchung ihrer elektronischen Struktur. Addiert man nämlich zur angelegten Tunnelspannung eine Wechselspannung von wenigen mV, so ist auch der resultierende Tunnelstrom

12 4 Grundlagen

mit derselben Frequenz moduliert. Misst man nun mithilfe eines Lock-In-Verstärkers die Veränderung der Amplitude der Tunnelstrommodulation bei Veränderung der Tunnelspannung, erhält man ein sogenanntes dI/dV-Signal (seltener auch dI/dU-Signal – die Spannung wird im englischen Sprachraum mit "V" bezeichnet). Dieses Signal ist näherungsweise proportional zur ersten Ableitung des Stroms nach der Spannung, wie die Taylor-Entwicklung zeigt:

$$I(U_0 + U_{mod} \cdot \cos(\omega t)) = I_0 + \frac{dI(U_0)}{dU} \cdot U_{mod} \cdot \cos(\omega t) + \mathcal{O}((U_{mod} \cdot \cos(\omega t))^2)$$

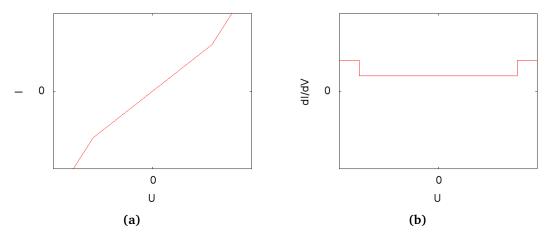


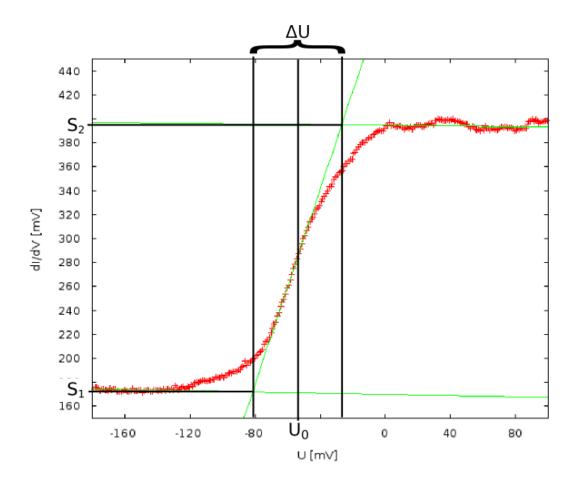
Abbildung 4.1: (a) Schematische I/V-Kurve; (b) zugehörige dI/dV-Kurve.

Existiert ein elektronischer Zustand, dessen Elektronen bei einer bestimmten Spannung angeregt werden, so erkennt man dies an einer höheren Steigung der I/V-Kurve ab diesem Punkt. Dieser Kurvenverlauf ist schematisch dargestellt in Abbildung 4.1 (a). Deutlicher wird dies jedoch in der dI/dV-Kurve, welche die Form einer Stufenfunktion hat, zu sehen in Abbildung 4.1 (b), und anhand derer sich dann die Energie des Zustands bestimmen lässt.

Dieses Verfahren wird Rastertunnelspektroskopie (*scanning tunneling spectroscopy* – STS) genannt.

#### 4.3 Shockley-Oberflächenzustand auf Ag(111)

An der Oberfläche eines Kristalls ist die Translationssymmetrie gebrochen. An dieser Störstelle können deshalb zusätzliche elektronische Zustände – sogenannte Oberflächenzustände – entstehen [17, S. 113]. Auf Ag(111) bildet sich um die Fermienergie eine Bandlücke aus, in welcher ein elektronischer Shockley-Oberflächenzustand existiert [8, 21]. Die Unterkante dieses Oberflächenzustands liegt bei -65 meV [20, S. 23].



**Abbildung 4.2:** Eine dI/dV-Kurve auf Ag(111). Eingezeichnet sind die Spannung  $U_0$ , bei welcher die Unterkante des Oberflächenzustands beobachtet wurde, die Breite  $\Delta U$  sowie die Schnittpunktkoordinaten  $S_1$  und  $S_2$ , welche zur Berechnung der relativen Intensität des Oberflächenzustands herangezogen werden. Modulationsspannung 1 mV, Modulationsfrequenz 532,6 Hz, Zeitkonstante 30 ms, Aufnahmedauer 150 s.

Abbildung 4.2 zeigt ein dI/dV-Spektrum auf der Ag(111)-Oberfläche. Deutlich zu sehen ist die Stufenform des Spektrums.  $E=U_0\cdot e$  bezeichnet im Folgenden die Energie der Unterkante des elektronischen Oberflächenzustands,  $\Delta E=\Delta U\cdot e$  seine gemessene Breite. Die reale Breite  $\Delta E_I$  hängt mit der gemessenen Breite folgendermaßen zusammen:

$$\Delta E_I = \sqrt{(\Delta E)^2 - (1.7 \cdot U_{mod} \cdot e)^2 - (5.4 \cdot k_B T)^2}$$
(4.1)

Die Lebensdauer au des elektronischen Zustands ist damit über die Relation

$$\Delta E_I \cdot \tau \propto h \tag{4.2}$$

verknüpft, wobei h das plancksche Wirkungsquantum ist und der Proportionalitätsfaktor materialabhängig ist.

14 4 Grundlagen

Für Ag(111) gilt [9, S. 29 f.]:

$$\tau = 0.2225 \frac{h}{\Delta E_I} \tag{4.3}$$

Die relative Intensität I des Oberflächenzustands ist im Folgenden definiert über

$$I = \frac{S_2}{S_1} - 1 \tag{4.4}$$

## 4.4 NaCl auf Ag(111)

NaCl wächst auf Ag(111) in einer ersten Schicht in Form von doppellagigen Inseln in (100)-Orientierung. Ag(111)-Stufenkanten werden von diesen Inseln wie von einem Teppich überwachsen [20, S. 37]. Ähnliches Verhalten wurde für andere Substrate wie Ag(100) [11] und Cu(111) [1] beobachtet.

Zwischen der NaCl-Schicht und der metallischen Oberfläche bilden sich elektronische Grenzflächenzustände aus, die sich aus den Oberflächenzuständen der unbedeckten Oberfläche herleiten und gegenüber diesen energetisch verschoben sind [19]. Frühere Messungen haben ergeben, dass die Bandunterkante des Grenzflächenzustands zwischen NaCl und Ag(111) bei  $(85\pm20)\,\mathrm{meV}$  liegt [20, S. 49].

# KAPITEI 5

## **Experimente und Ergebnisse**

# 5.1 $D_2O$ auf Ag(111)

In diesem Kapitel wird das Wachstum von  $D_2O$  auf Ag(111) untersucht. Ziel ist es, herauszufinden, in welcher Form dieses Wachstum stattfindet, also in welcher Dichte sich Inseln bilden, wie sie wachsen, bei welcher Bedeckung sie sich verbinden und ob sich auch die geschlossene Lage bei weiterem Aufdampfen von  $D_2O$  noch verändert.

#### 5.1.1 Experiment

Vor der ersten Präparation wurde die Ag(111)-Probe mittels einer Sputterkanone gereinigt. Bei einem Neondruck von  $2.8 \cdot 10^{-5}$  mbar in der Präparationskammer wurden dazu Neonatome ionisiert und mit einer Energie von 1.3 keV auf die Probenoberfläche beschleunigt. Der Ionenstrom betrug  $1.2\,\mu$ A. Durch den 45-minütigen Beschuss der Oberfläche mit den hochenergetischen Neonionen wurde Material abgetragen. Die anschließend saubere, aber sehr raue Probenoberfläche wurde dann für 45 Minuten auf 550 °C geheizt, um sie zu glätten. Danach wurde in einem zweiten Zyklus noch einmal 30 Minuten gesputtert und 20 Minuten geheizt.

Für die Präparation wurde zunächst der Manipulator mit flüssigem Helium (LHe, Temperatur: 4,22 K) eingekühlt. Die Probe erreichte dabei Temperaturen von  $(17,9\pm1,0)$  K. Im Moleküleinlass wurde ein möglichst konstanter Druck von  $10^{-7}$  mbar  $D_2$ O eingestellt. Die Ag(111)-Probe wurde vor die Rohröffnung zum Moleküleinlass gefahren und um  $180^\circ$  von dieser weggedreht, um eine Verschmutzung durch den Druckstoß beim Öffnen des Ventils zu vermeiden. Dann wurde das Ventil zwischen Moleküleinlass und Präparationskammer geöffnet. Anschließend wurde die Probe um  $180^\circ$  gedreht, um sie mit  $D_2$ O zu bedampfen. Nach einer zuvor bestimmten Zeit wurde die Probe wieder um  $180^\circ$  von der Rohröffnung weggedreht und anschließend das Ventil geschlossen. Nun wurde die Probe möglichst schnell ins STM transferiert, um Verschmutzungen zu minimieren. Mit dem STM wurden Übersichtsund Detailbilder der Oberfläche aufgenommen, um anschließend den Bedeckungsgrad der Oberfläche mit  $D_2$ O sowie die entstandene Inseldichte zu bestimmen.

Es folgten weitere Präparationen, um immer mehr D<sub>2</sub>O auf die Oberfläche aufzubringen, bis sie schließlich vollständig bedeckt war. Insgesamt wurden vier derartige Versuchsreihen

durchgeführt.

Bei der ersten Präparationsreihe wurde in 16 Schritten bedampft, bei den drei späteren Präparationsreihen wurde versucht, die Ergebnisse der ersten Reihe – insbesondere im Bereich niedriger Bedeckungen – in jeweils drei bis fünf Schritten nachzustellen.

#### 5.1.2 Ergebnisse

#### 5.1.2.1 Bestimmung der Bedampfungszeit

Als Bedampfungszeit der Probe ist mindestens diejenige Zeit anzusetzen, während welcher sich die Probe senkrecht vor der Rohröffnung des Moleküleinlasses befand.

Nicht zu vernachlässigen ist aber auch der Anteil an  $D_2O$ , welcher bereits während des Drehens der Probe vor die Rohröffnung aufgedampft wird. Um die Probe aus der Position  $0^\circ$  (Probenoberfläche parallel zur Ausströmrichtung des Wassers) in die Position  $90^\circ$  (Wasser wird senkrecht auf die Oberfläche aufgedampft) zu drehen, wurden jeweils  $T=(15\pm1)$ s benötigt. Ebenso lange dauerte das Zurückdrehen am Ende der Aufdampfphase.

Geht man von einer konstanten Winkelgeschwindigkeit der Probe während des Drehvorgangs aus, muss die zusätzliche Aufdampfzeit während der Drehphase mit folgendem Gewichtungsfaktor eingehen:

$$f(t) = \sin\left(\frac{t}{T}\frac{\pi}{2}\right) \tag{5.1}$$

sodass

$$f(t=0s) = 0 (5.2)$$

$$f(t=T)=1 (5.3)$$

Somit ergibt sich pro Drehvorgang eine zusätzlich zu berücksichtigende Bedampfungszeit von

$$\int_{0s}^{T} f(t) dt = \int_{0s}^{T} \sin\left(\frac{\pi \cdot t}{2 \cdot T}\right) dt$$
 (5.4)

$$= \left[ -\frac{2 \cdot T}{\pi} \cos \left( \frac{\pi \cdot t}{2 \cdot T} \right) \right]_{0s}^{T} \tag{5.5}$$

$$=\frac{2\cdot T}{\pi}\tag{5.6}$$

$$= (9,55 \pm 0,65)s \tag{5.7}$$

Pro Präparation erhält man so eine zusätzliche Bedampfungszeit von  $(19,1\pm 1,3)$  s, nämlich jeweils  $(9,55\pm 0,65)$  s für das Hin- und das Zurückdrehen der Probe.

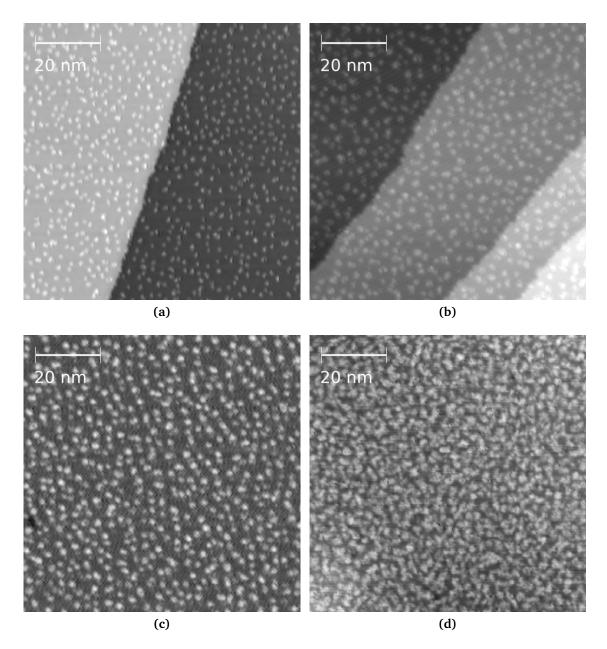
5.1 D<sub>2</sub>O auf Ag(111)

#### 5.1.2.2 Oberflächenbedeckung

Für die einzelnen Präparationen wurden die Bedeckungsgrade der Oberfläche bestimmt.

Berechnet wurde die Bedeckung durch  $\rm D_2O$ -Inseln unter Berücksichtigung von Randeffekten, da die Inseln unter dem STM stets etwas zu groß erscheinen.

Bedeckungen in höheren Bilagen (BL) wurden dabei auf die Bedeckung in der niedrigeren Lage addiert, sodass Bedeckungen von über 100% ( $\stackrel{\frown}{=}1$  BL) erreicht werden konnten.



**Abbildung 5.1:** Wachstum von D<sub>2</sub>O auf Ag(111) bei verschiedenen Bedeckungen Θ; Fläche jeweils (84,5 · 84,5) nm²: (a) Θ = 15,3 %, Tunnelstrom I = 28 pA, Spannung U = 0,05 V; (b) Θ = 20,5 %, I = 21 pA, U = -0,214 V; (c) Θ = 26,7 %, I = 20 pA, U = -0,214 V; (d) Θ = 65,1 %, I = 22 pA, U = -0,108 V.

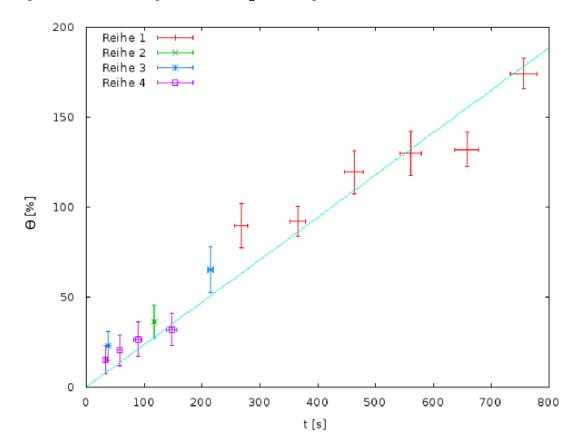
Abbildung 5.1 zeigt verschiedene Stadien des Wasserwachstums auf der Ag(111)-Oberfläche. Zunächst bilden sich kleine Inseln aus mehreren Wassermolekülen, wie auf Abbildung 5.1 (a) bei einer geringen Bedeckung von 15,3 % zu erkennen ist. Dampft man weiteres Wasser auf, so erhöht sich die Bedeckung und die Inseln werden zahlreicher. Abbildung 5.1 (b) zeigt diese höhere Inselsichte bei einer Oberflächenbedeckung von 20,5 %.

Wird weiter Wasser aufgebracht, so beginnen die Inseln, in die Höhe zu wachsen. Vereinzelt

5.1 D<sub>2</sub>O auf Ag(111) **19** 

finden sich also Inseln, die stellenweise aus zwei oder mehr Bilagen bestehen. Diese Inseln erscheinen in Abbildung 5.1 (c) heller als die übrigen.

Abbildung 5.1 (d) zeigt schließlich die Oberfläche bei einer Bedeckung von 65,1 %. Stellenweise ist die Ag(111)-Oberfläche noch zu sehen, es haben sich aber bereits weitläufige Komplexe aus zusammengewachsenen D<sub>2</sub>O-Inseln gebildet.



**Abbildung 5.2:** Abhängigkeit der Oberflächenbedeckung  $\Theta$  der Ag(111)-Probe von der Bedampfungszeit t mit D<sub>2</sub>O. Messwerte aus verschiedenen Messreihen sind mit verschiedenen Symbolen dargestellt: Striche für die erste, Kreuze für die zweite, Sternchen für die dritte und Kästchen für die vierte Reihe. Die Gleichung der eingezeichneten Ausgleichsgeraden lautet  $\Theta = 0,236 \cdot t$ . Der Fehler der Steigung beträgt  $\pm 0,010$ .

Abbildung 5.2 stellt die errechneten Bedeckungen in Abhängigkeit von der Präparationszeit dar. Mit Präparationszeiten zwischen 30 und 760 s wurden Oberflächenbedeckungen zwischen 7 und 183 % erzielt.

Eingegangen ist neben der Standardabweichung, die stets über mehrere Bilder derselben Präparation ermittelt wurde, auch der persönliche Auswertungsfehler, also die Abweichung, die sich ergibt, wenn anhand desselben Bildes mehrfach die Bedeckung bestimmt wird, sowie die Messungenauigkeit der verwendeten Stoppuhr.

Wie erwartet ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Bedampfungszeit und Oberflächenbedeckung. Je länger die Probe der Bedampfung mit  $D_2O$  ausgesetzt ist, desto höher ist die resultierende Bedeckung.

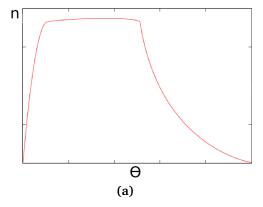
Deutlich wird, dass die Ergebnisse überwiegend gut reproduzierbar sind, also in den verschiedenen Versuchsreihen mit vergleichbaren Bedampfungszeiten vergleichbare Bedeckungen erreicht wurden. Insbesondere die ersten Präparationen der ersten Messreihe fallen etwas aus diesem Zusammenhang heraus, da die erreichten Bedeckungen niedriger sind als man allein nach der Bedampfungszeit erwarten würde. Zu erklären ist dies mit den im Vergleich zu allen anderen Präparationen abweichenden Manipulatorkoordinaten. Die Probe befand sich nicht mittig vor der Rohröffnung, sodass die erreichte Teilchenstromdichte auf der Probenoberfläche geringer war als bei allen späteren Präparationen.

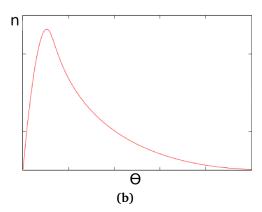
#### 5.1.2.3 Inseldichte

Die Ermittlung der Dichte der  $D_2O$ -Inseln auf der Oberfläche dient dazu herauszufinden, auf welche Weise die  $D_2O$ -Lagen wachsen und sich schließen. Aus den Kenntnissen über das Wachstum von Metallen auf Oberflächen [4] wäre folgendes Verhalten denkbar: Bei niedrigen Bedeckungen bilden sich zunächst mehr und mehr kleine  $D_2O$ -Inseln (sog. Nukleation), die Inseldichte nimmt also zu. Schließlich wird eine Bedeckung erreicht, bei der sich keine neuen Inseln mehr bilden, sondern zusätzliche Moleküle sich an bereits vorhandene Inseln anlagern. Dieser Prozess ist schematisch dargestellt in Abbildung 5.3 (a).

Alternativ ist ein Prozess denkbar, bei dem zwar vorhandene Inseln weiter wachsen und sogar zusammenwachsen (sog. Koaleszenz, welche die Inseldichte verringert), aber gleichzeitig noch neue Inseln entstehen. Dieser Prozess ist schematisch dargestellt in Abbildung 5.3 (b).

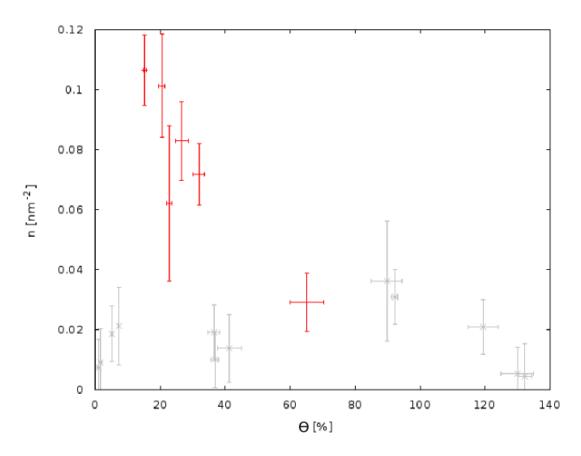
Je nachdem welcher Vorgang überwiegt, könnte die Inseldichte weiter steigen oder bereits fallen. Bei hohen Bedeckungen überwiegt schließlich die Koaleszenz, sodass die Inseldichte sinkt, bis sie schließlich Null erreicht.





**Abbildung 5.3:** (a) Schematische Darstellung der Inseldichten n bei Metallwachstum auf Metall bei verschiedenen Bedeckungen  $\Theta$ ; (b) schematische Darstellung eines Nukleationsverlaufs, bei welchem die Koaleszenz bereits vor Abschluss der Nukleation einsetzt.

5.1 D<sub>2</sub>O auf Ag(111) **21** 



**Abbildung 5.4:** Abhängigkeit der Dichte n der  $D_2O$ -Inseln auf der Ag(111)-Oberfläche von der Oberflächenbedeckung  $\Theta$ . Werte, die unter vergleichbaren Bedingungen präpariert und gemessen wurden, sind rot dargestellt. Die übrigen, grau dargestellten Werte sind allenfalls eingeschränkt vergleichbar.

Die Ergebnisse des Experiments sind in Abbildung 5.4 dargestellt.

Zunächst ist festzustellen, dass einige Ergebnisse in diesem Zusammenhang wenig aussagekräftig sind. Während der zweiten Präparation der ersten Messreihe wurde der Manipulator nicht hinreichend gekühlt, sodass er – und mit ihm die Probe – eine Temperatur von etwa 59 K erreichte. Dies konnte zu einer Bewegung der Moleküle über die Oberfläche und damit zu vorzeitiger Koaleszenz führen, sodass die maximale Nukleationsdichte in dieser Messreihe nicht erreicht werden konnte. Jedoch trat in dieser Messreihe bei Bedeckungen um 90 % ein zweites Maximum der Inseldichte auf, welches später noch genauer beleuchtet werden soll.

Insgesamt lag die Temperatur bei der Erstpräparation der zweiten Messreihe höher als in den anderen Messreihen, nämlich bei  $(21,85\pm0,4)\,\rm K$  statt bei  $(17,9\pm1,0)\,\rm K$ . Da die Oberflächenbewegung der Moleküle und damit der Nukleationsprozess stark von der Probentemperatur abhängt, müssen auch diese Ergebnisse zunächst außer Betracht bleiben.

Die Präparationen der fünften Messreihe erfolgten bereits mit der kombinierten  $D_2O$ -/NaCl-Einheit, bei welcher die Rohröffnung bei der Präparation weiter von der Probe entfernt ist als bei der reinen  $D_2O$ -Einheit. Dies resultiert in einer niedrigeren Aufdampfrate, da weniger Moleküle pro Zeit pro Fläche auf die Probe treffen. Zu erwarten ist deshalb, dass den  $D_2O$ -

Monomeren und -Dimeren auf der Oberfläche mehr Zeit bleibt, sich frei zu bewegen und sich dann an schon vorhandene Inseln anzulagern. Dies wiederum würde zu weniger, dafür aber größeren Inseln als mit der alten Apparatur führen. Es ist also davon auszugehen, dass die Inseldichten bei gleichem Bedeckungsgrad in der fünften Messreihe aufgrund des abweichenden experimentellen Aufbaus geringer ausgefallen sind als in den anderen Messreihen.

Maximal ließen sich Inseldichten von mehr als 0,1 nm<sup>-2</sup> erreichen, und zwar für Oberflächenbedeckungen unter 20 %. Allerdings lässt sich nicht feststellen, ob die erreichten Dichten bereits die maximal möglichen sind, oder ob bei niedrigeren Bedeckungen noch höhere Inseldichten erreichbar wären.

Gut erkennbar hingegen ist der Koaleszenzprozess, der bereits bei Oberflächenbedeckungen von 20 % einsetzt und schließlich in eine komplett bedeckte Oberfläche mündet.

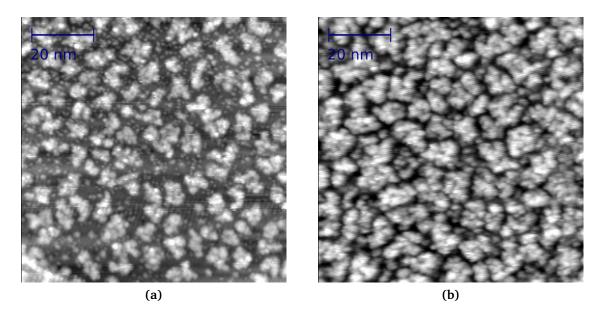
Schon aus diesen Ergebnissen wird deutlich, dass ein *steady state*, also ein breiter Bereich, in welchem die Nukleation bereits abgeschlossen ist, die Koaleszenz aber noch nicht einsetzt, beim Wasserwachstum im Gegensatz zum Metallwachstum nicht auftritt. Vielmehr ist es am wahrscheinlichsten, dass Nukleation und Koaleszenz ineinander übergehen oder sich sogar überlappen, also noch während der Koaleszenz auf den freien Stellen der Probenoberfläche neue D<sub>2</sub>O-Inseln entstehen.

#### 5.1.2.4 Zweite Nukleationsphase

In Abbildung 5.4 ist zu erkennen, dass ein zweites Maximum der Inseldichte bei einer überraschend hohen Oberflächenbedeckung von etwa 90 % existiert. Dieses Maximum lässt sich wie folgt erklären:

Die hohe Probentemperatur zu Beginn der zweiten Messreihe führte zu einer deutlich verstärkten Bewegung der D<sub>2</sub>O-Cluster über die Probenoberfläche, wodurch viele Cluster zusammenwachsen konnten. Durch diese verfrühte Koaleszenz wiederum waren größere zusammenhängende freie Flächen auf der Probe entstanden; statt vieler kleiner befanden sich nun wenige große Inseln auf der Oberfläche.

5.1 D<sub>2</sub>O auf Ag(111) 23



**Abbildung 5.5:** Zweite Nukleationsphase nach der temperaturbedingten verfrühten Koaleszenz. Fläche jeweils  $(84,5 \cdot 84,5)$  nm<sup>2</sup>: (a)  $\Theta = 89,7\%$ , I = 23 pA, U = 0,1V; (b)  $\Theta = 119,4\%$ , I = 22 pA, U = 0,1V.

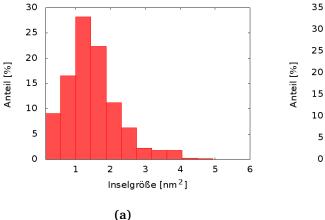
Auf den entstandenen freien Flächen war nun eine erneute Nukleation möglich. Zwischen den großen Inseln bildeten sich zahlreiche kleine, wie auf Abbildung 5.5 (a) gut zu erkennen ist.

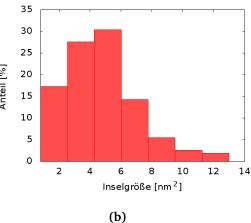
Aufgrund der fortgeschrittenen Koaleszenz überwog also zunächst die Nukleation die Koaleszenz deutlich. Erst bei der hohen Bedeckung von 90 % war dann das Maximum der Inseldichte erreicht. Ab dann war die Koaleszenzrate höher als die Nukleationsrate.

Abbildung 5.5 (b) zeigt, wie bei einer Bedeckung von 119,4% schließlich auch die zuvor entstandenen kleinen Inseln gewachsen sind und koaleszieren.

#### 5.1.2.5 Inselgrößen

Erkenntnisse über das Inselwachstum lassen sich auch aus der Verteilung der Inselgrößen bei verschiedenen Bedeckungsgraden bzw. Inseldichten gewinnen.





**Abbildung 5.6:** Relative Verteilung der Inselgrößen bei verschiedenen Bedeckungsgraden und Inseldichten: (a)  $\Theta = 15,3\%$ , Inseldichte  $n = 0,11 \,\text{nm}^{-2}$ ; (b)  $\Theta = 31,9\%$ ,  $n = 0,07 \,\text{nm}^{-2}$ .

Die Ergebnisse in Abbildung 5.6 veranschaulichen den Koaleszenzprozess. Zu sehen sind Inselgrößen-Histogramme bei zwei verschiedenen Oberflächenbedeckungen und Inseldichten.

Bei einer Bedeckung von 15,3 % hat die relative Mehrheit der Inseln eine Größe von gut 1 nm², alle Inseln sind kleiner als 5 nm² (Abbildung 5.6 (a)). Bei einer höheren Bedeckung von 31,9 % hat die relative Mehrheit der Inseln eine Größe von gut 5 nm², alle Inseln sind kleiner als 14 nm² (Abbildung 5.6 (b)).

Je höher die Oberflächenbedeckung und je geringer die Inseldichte ist, desto größer sind also die vorhandenen Inseln im Durchschnitt (Tabelle 5.1). Bei einer Bedeckung von 65 % sind bereits zahlreiche kleinere Inseln zusammengewachsen, sodass Inselkomplexe mit Flächen bis zu 360 nm² beobachtet wurden.

Bedeckungsgrad	Ø Inselgröße
15,3 %	1,32 nm <sup>2</sup>
31,9 %	3,98 nm <sup>2</sup>
65,1%	11,2 nm²

Tabelle 5.1: Durchschnittliche Inselgrößen bei verschiedenen Bedeckungsgraden.

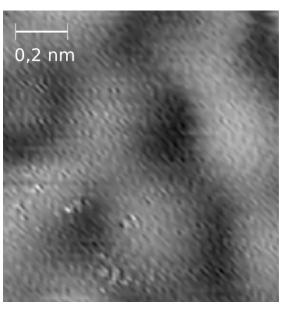
Grundsätzlich ist allerdings zu beachten, dass die Inselgrößenverteilung bei Metallwachstum auf Metall stark von den experimentellen Parametern abhängt [4]. Selbiges ist für Wasserwachstum auf Metall zu erwarten, die relevanten Parameter sind insbesondere Aufdampfrate und Temperatur. Die Folgen von Abweichungen hat schon Abbildung 5.5 verdeutlicht.

#### 5.1.2.6 Rauigkeit

Die Rauigkeit (engl. *roughness*) ist ein Maß für die Unebenheit einer Oberfläche. Soweit im Folgenden von Rauigkeit die Rede ist, handelt es sich stets um die quadratische Rauigkeit (engl. *root-mean-squared roughness*), die als Wurzel aus dem Mittel der Abweichungsquadrate berechnet wird.

5.1 D<sub>2</sub>O auf Ag(111) **25** 

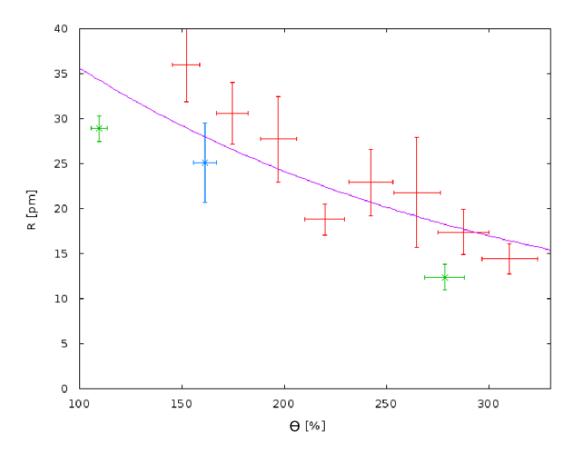
Zu beachten ist, dass die gemessenen Rauigkeiten stets nur eine untere Grenze für die tatsächliche Rauigkeit der Oberfläche angeben. Grund hierfür ist, dass die Rauigkeit bei STM-Aufnahmen systematisch unterschätzt wird, da durch die endliche Breite der STM-Spitze schon die bei der Aufnahme ermittelte Höhe stets über ein endliches Flächenelement gemittelt wird. Dadurch wird nur ein Bruchteil der wahren Rauigkeit gemessen [15, S. 2].



**Abbildung 5.7:** D<sub>2</sub>O-Bilage auf Ag(111) in Einzelmolekülauflösung:  $(1,03 \cdot 1,09) \,\text{nm}^2$ ,  $I = 2,1 \,\text{pA}$ ,  $U = 0,113 \,\text{V}$ . STM-Aufnahme von Michael Mehlhorn [14].

Abbildung 5.7 zeigt eine  $D_2O$ -Bilage auf Ag(111) in Einzelmolekülauflösung. Deutlich sind die an die Oberfläche gebundenen (dunkel dargestellten) und die emporstehenden (hell dargestellten) Sauerstoffatome zu sehen. Für die gemessene Rauigkeit ergibt sich ein Wert von  $R = (5,12 \pm 0,2)\,\mathrm{pm}$ .

Zwar stammt Abbildung 5.7 aus einer älteren Versuchsreihe als die im Folgenden ausgewerteten Daten zur Rauigkeitsentwicklung, sodass sich die gemessene Rauigkeit aufgrund einer anderen Form der STM-Spitze unterscheiden kann. Dennoch kann die gemessene Rauigkeit der perfekten Bilage von  $R=(5,12\pm0,2)\,\mathrm{pm}$  – zumindest der Größenordnung nach – als theoretisches Minimum der Rauigkeit herangezogen werden, welches beim Lagenwachstum auf einer Ag(111)-Oberfläche ohne Stufenkanten nicht unterschritten werden kann.



**Abbildung 5.8:** Abhängigkeit der gemessenen Oberflächenrauigkeit R der mit  $D_2O$  präparierten Ag(111)-Probe von der Oberflächenbedeckung  $\Theta$ . Messwerte aus verschiedenen Messreihen sind mit verschiedenen Symbolen dargestellt: rote Striche für die erste, grüne Kreuze für die zweite und blaue Sternchen für die dritte Reihe. Die Gleichung der eingezeichneten Ausgleichskurve lautet  $R = (48,92 \cdot e^{-0,0047 \cdot \Theta} + 5,12)$  pm.

Abbildung 5.8 stellt die gemessenen Rauigkeiten dar. Deutlich zu erkennen ist, dass die Rauigkeit mit zunehmender Oberflächenbedeckung abnimmt, die Oberfläche also umso glatter wird, je mehr  $D_2O$  aufgebracht wird. Für noch höhere Bedeckungen ist zu erwarten, dass die Rauigkeit schließlich einen unteren Sättigungswert erreicht, der nicht unter dem ermittelten Minimum von  $(5,12\pm0,2)$  pm liegt. Tatsächlich liegen alle berechneten Rauigkeiten über diesem Wert.

Die eingezeichnete Ausgleichskurve nähert sich diesem Minimalwert asymptotisch. Jedoch ist zu beachten, dass sich für verschiedene Spitzenformen bei gleicher tatsächlicher Rauigkeit verschiedene gemessene Rauigkeiten ergeben können.

# 5.2 NaCl auf Ag(111)

Ziel dieses Experiments war es, den Grenzflächenzustand zwischen NaCl und Ag(111) zu untersuchen und seine Energie, Intensität und Lebensdauer auf verschiedenen Inseltypen zu bestimmen.

5.2 NaCl auf Ag(111) 27

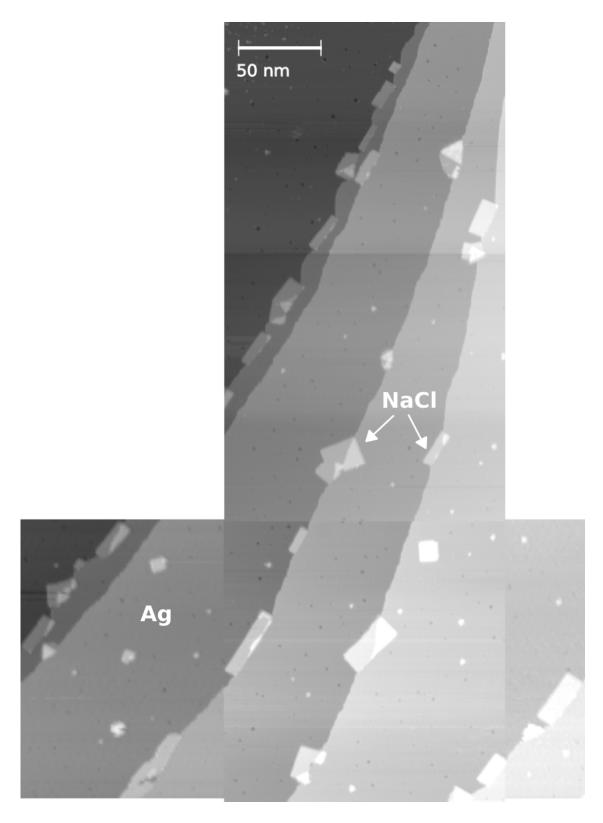
#### 5.2.1 Experiment

Für dieses Experiment wurde auf die durch Sputtern gesäuberte Ag(111)-Oberfläche NaCl aufgebracht.

Dazu wurde NaCl durch Elektronenstöße mit folgenden Parametern thermisch verdampft: Filamentstrom  $I_{fil}=1,34\,\mathrm{A}$ , Emissionstrom  $I_{emis}=10\,\mathrm{mA}$ , Fluxstrom  $I_{flux}=0,84\,\mathrm{nA}$ , Spannung  $U=301\,\mathrm{V}$ , Kammerdruck  $p_{mol}=1,1\cdot10^{-8}\,\mathrm{mbar}$ .

Die Ag(111)-Probe wurde während der ersten fünf Minuten der zehnminütigen Präparationszeit auf eine Temperatur von  $(21\pm1)\,^{\circ}$ C geheizt, um eine hinreichende Nukleationsdichte zu erhalten und während der zweiten fünf Minuten auf  $(30\pm1)\,^{\circ}$ C geheizt, um ein gleichmäßiges Inselwachstum in die Breite zu gewährleisten. So wurden Nukleationen auf den bereits vorhandenen NaCl-Inseln erschwert, da durch die höhere Temperatur und die damit verbundene höhere kinetische Energie eine Einordnung der Atome in die Kristallgitter bereits vorhandener Inseln erleichtert wurde.

Wie in Abbildung 5.9 zu sehen ist, lagern sich die NaCl-Inseln bevorzugt an den Ag(111)-Stufenkanten an. Die NaCl-Inseln bestehen aus Doppellagen in (100)-Orientierung [20, S. 40]. Erreicht wurde eine Oberflächenbedeckung von  $(4,3\pm1)\%$  in Doppellagen.



**Abbildung 5.9:** NaCl(100)-Inseln, welche sich an Stufenkanten der Ag(111)-Oberfläche angelagert haben.  $I=190\,\mathrm{pA},\,U=1,069\,\mathrm{V}.$ 

5.2 NaCl auf Ag(111) **29** 

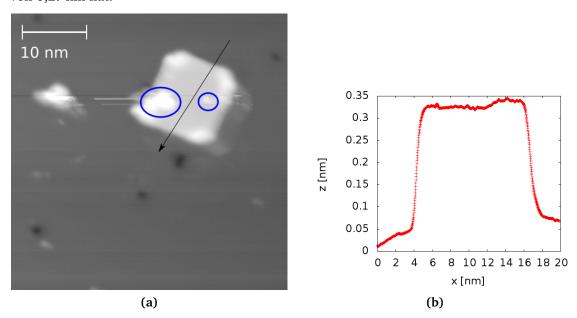
Untersuchungen wurden mit dem STM an verschiedenen Inseln durchgeführt: solchen, die frei auf der Ag-Terrasse liegen, solchen, welche die Stufenkanten berühren, und solchen, welche die Stufenkanten überwachsen. Ziel war es, die Lage und Intensität des elektronischen Grenzflächenzustands zwischen Ag(111) und NaCl mittels Rastertunnelspektroskopie zu untersuchen.

#### 5.2.2 Ergebnisse

#### 5.2.2.1 freie NaCl-Insel

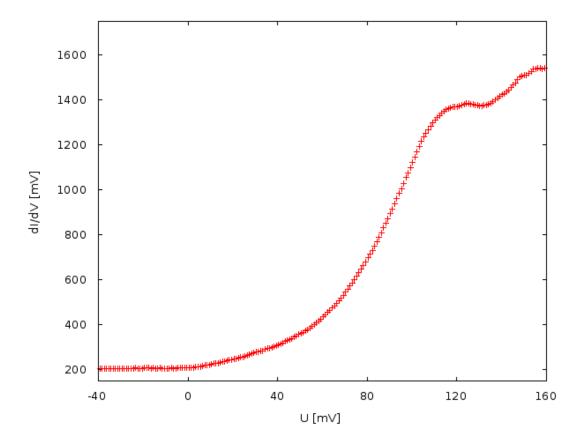
Abbildung 5.10 (a) zeigt die freie NaCl-Insel, an welcher die erste Reihe von 60 dI/dV-Spektren äquidistant entlang des eingezeichneten Pfeils aufgenommen wurde. Die Insel liegt frei auf einer Terrasse der Ag(111)-Oberfläche. Bei der Untersuchung der Ober- und Grenzflächenzustände sind also keine Störungen durch Ag-Stufenkanten zu erwarten.

Das Höhenprofil in Abbildung 5.10 (b), welches ebenfalls entlang des Pfeils aufgenommen wurde, zeigt, dass die Insel bei der verwendeten Spannung U = -1,0V eine scheinbare Höhe von 0,27 nm hat.



**Abbildung 5.10:** (a) Entlang der Strecke des eingezeichneten Pfeils wurden an 60 äquidistanten Punkten dI/dV-Spektren aufgenommen.  $I = 190 \,\mathrm{pA}, U = -1,0 \,\mathrm{V}$ ; (b) Höhenprofil entlang des eingezeichneten Pfeils.

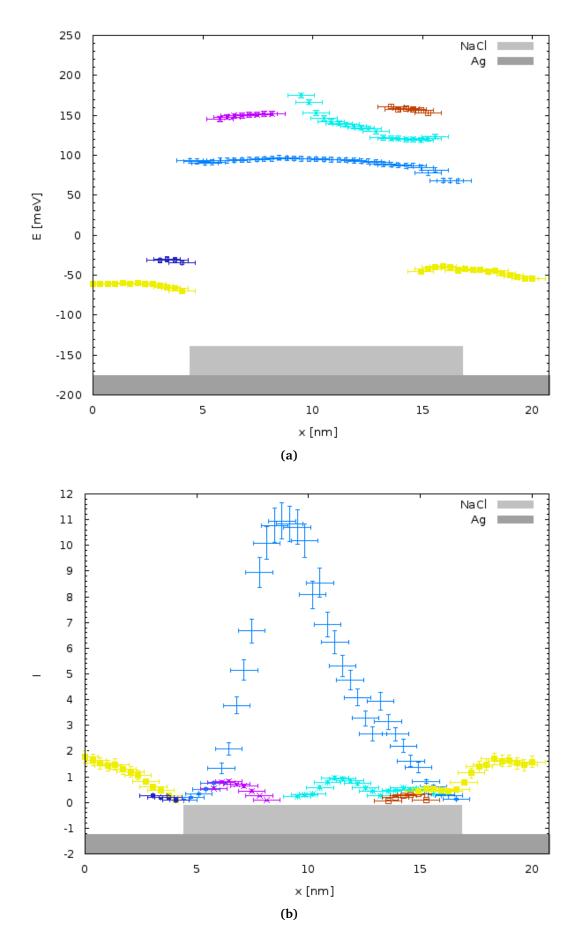
Die Insel ist annähernd rechteckig mit diagonal verlaufenden, also polaren Kanten an den Ecken und hat eine Fläche von  $12\,\mathrm{nm}\cdot 11,5\,\mathrm{nm}$ . Sie weist zwei nicht näher bestimmbare Verunreinigungen auf, welche in Abbildung 5.10 (a) blau eingekreist sind. Einige der Spektren wurden in der Nähe (Abstand 2 nm) dieser Verschmutzungen aufgenommen, jedoch nicht direkt darauf.



**Abbildung 5.11:** Eine dI/dV-Kurve, die auf einer NaCl-Insel auf Ag(111) aufgenommen wurde. Modulationsspannung  $1\,\text{mV}$ , Modulationsfrequenz  $532,6\,\text{Hz}$ , Zeitkonstante  $30\,\text{ms}$ , Aufnahmedauer  $150\,\text{s}$ .

Abbildung 5.11 zeigt ein dI/dV-Spektrum, welches auf NaCl/Ag(111) aufgenommen wurde. Auffällig ist, dass zwei Stufen erkennbar sind, also zusätzlich zum Grenzflächenzustand, der statt des Oberflächenzustands bei einer höheren Energie entsteht, noch ein weiterer Zustand existiert.

5.2 NaCl auf Ag(111) 31



**Abbildung 5.12:** Verschiedene elektronische Zustände, die auf der untersuchten NaCl-Insel beobachtet wurden, sind mit verschiedenen Symbolen dargestellt. Gleiche Symbole entsprechen gleichen Zuständen: (a) Energie E der elektronischen Zustände an Position x; (b) Intensität I der elektronischen Zustände an Position x.

Abbildung 5.12 zeigt die Ergebnisse der Spektrenreihe. Unterlegt ist das Diagramm mit einer schematischen Darstellung der Lage der NaCl-Insel auf der Ag(111)-Oberfläche zur besseren Anschaulichkeit. In Abbildung 5.12 (a) sind die ermittelten Energien der elektronischen Zustände dargestellt. Der Oberflächenzustand auf Ag(111) (gelb dargestellt) liegt bei  $(-61 \pm 2)$  meV vor der NaCl-Insel  $(x = 0.4 \, \text{nm})$  und bei  $(-53 \pm 3)$  meV hinter der Insel  $(x = 17-20 \, \text{nm})$ . Die hier auftretende Abweichung vom bekannten Wert von  $(65 \pm 3)$  meV kann insbesondere dadurch erklärt werden, dass der Abstand der aufgenommenen Spektren von den polaren Kanten der NaCl-Insel nur etwa 2 nm beträgt. Dieser Effekt wird in Abschnitt 3.3 (Seite 9) beschrieben.

Die relativen Intensitäten nach Formel 4.4 sind dargestellt in Abbildung 5.12 (b). Die Intensität des Oberflächenzustands nimmt ab, je mehr man sich der NaCl-Insel nähert. Auch im Randbereich der NaCl-Insel ( $x=15-17\,\mathrm{nm}$ ) ist der Oberflächenzustand von Ag(111) noch zu erkennen. Allerdings ist seine Intensität dort gegenüber seiner Intensität auf der Ag(111)-Oberfläche vernachlässigbar klein.

Auf der Insel ist durchgängig der Grenzflächenzustand, welcher zwischen der Ag(111)-Oberfläche und der NaCl-Insel existiert, bei  $(94 \pm 2)$  meV zu erkennen (hellblau dargestellt). Lediglich an einem Ende der Insel (x = 15-17 nm) verschiebt sich dieser Zustand zu niedrigeren Energien um 68 meV.

Die zusätzlichen Zustände, die bei höheren Energien zu finden sind (dargestellt in lila, türkis und braun), können durch *confinement* erklärt werden: Die Grenzen der NaCl-Insel definieren Potenzialstufen, an welchen Elektronen reflektiert werden. Die Elektronen des Grenzflächenzustands befinden sich also in einem Potentialtopf, dessen Abmessungen in der Größenordnung der de-Broglie-Wellenlänge der Elektronen liegen. Eine Energie von 100 meV entspricht einer de-Broglie-Wellenlänge von 3,88 nm. Somit wird das Verhalten der Elektronen durch quantenmechanische Effekte dominiert. Untersucht wurde das *confinement* bereits für Elektronen im Oberflächenzustand auf Cu(111), die in einen konstruierten runden 2D-Potenzialtopf eingeschlossen wurden [2], sowie für hexagonale Silberinseln auf Silber [7, 13].

In einem zweidimensionalen endlichen Potenzialtopf ist zu erwarten, dass mehrere elektronische Eigenzustände mit zugehörigen Eigenwerten existieren. Es gibt einen Grundzustand sowie weitere gebundene Zustände mit höherer Energie. So lassen sich die vorliegenden Ergebnisse quantitativ erklären: Der Grenzflächenzustand bei  $(94 \pm 2)$  meV stellt den Grundzustand dar, die höherenergetischen Zustände sind angeregte gebundene Zustände im Potenzialtopf.

Vergleicht man die relativen Intensitäten der beobachteten Zustände (Abbildung 5.12 (b)), so wird deutlich, dass der Grundzustand am stärksten besetzt ist, während sich nur ein kleiner Anteil der Elektronen in angeregten Zuständen befindet.

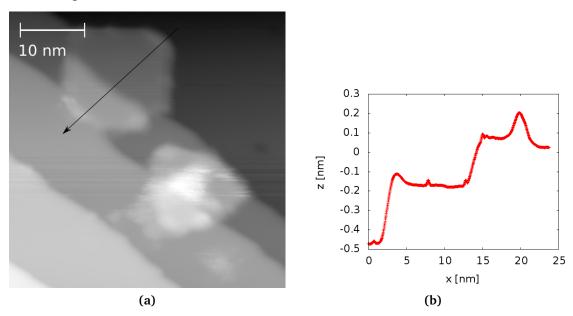
Auch die Tatsache, dass die angeregten Zustände im Vergleich zum Grundzustand mehrere Intensitätsmaxima an verschiedenen Stellen der Inseln zeigen, stimmt mit den quantenmechanischen Überlegungen überein: Je höher die zu einem Zustand gehörige Eigenenergie ist, desto mehr Maxima hat die Wellenfunktion. Das Quadrat der Wellenfunktion ist zur Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen und diese wiederum zur Intensität des gemessenen Zustands proportional.

5.2 NaCl auf Ag(111) 33

#### 5.2.2.2 NaCl-Insel über Ag(111)-Stufenkante

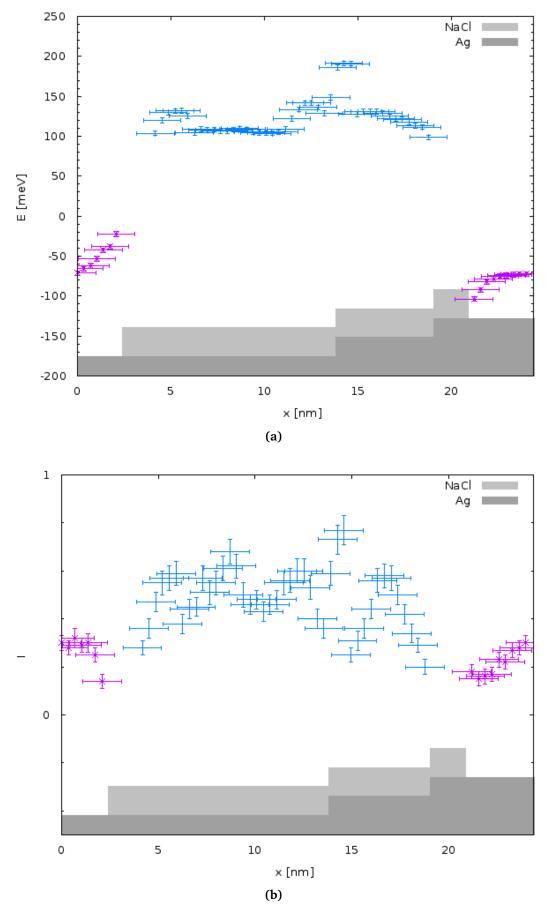
Abbildung 5.13 (a) zeigt eine NaCl-Insel, an welcher eine Reihe von 70 dI/dV-Spektren äquidistant entlang des eingezeichneten Pfeils aufgenommen wurde. Die Insel überwächst zwei Stufenkanten der Ag(111)-Oberfläche. Bei der Untersuchung der Ober- und Grenzflächenzustände sind also Einflüsse durch Ag-Stufenkanten zu erwarten.

Das Höhenprofil in Abbildung 5.13 (b), das ebenfalls entlang des Pfeils aufgenommen wurde, zeigt, dass die Insel eine scheinbare Höhe von 0,3 nm hat.



**Abbildung 5.13:** (a) Entlang der Strecke des eingezeichneten Pfeils wurden an 70 äquidistanten Punkten dI/dV-Spektren aufgenommen.  $I = 190 \,\mathrm{pA}, U = -1,0 \,\mathrm{V}$ ; (b) Höhenprofil entlang des eingezeichneten Pfeils.

Die Insel ist annähernd rechteckig mit diagonal verlaufenden, also polaren Kanten an den Ecken und hat eine Fläche von 15 nm · 15 nm. Die Stufenkanten verlaufen diagonal unterhalb der Insel. Etwa zwei Drittel der Fläche der Insel liegen unterhalb der ersten Stufenkante, etwa ein Drittel zwischen der ersten und der zweiten Stufenkante. Nur ein kleiner Bruchteil der Insel befindet sich auf der obersten Ag(111)-Terrasse.



**Abbildung 5.14:** Dargestellt sind der Oberflächenzustand auf Ag(111) (violette Symbole) sowie der Grenzflächenzustand zwischen NaCl und Ag(111) (blaue Symbole): (a) Energie E der elektronischen Zustände an Position x; (b) Intensität I der elektronischen Zustände an Position x.

5.2 NaCl auf Ag(111) 35

Abbildung 5.14 (a) zeigt die Energien der vorhandenen elektronischen Zustände. Zu sehen sind der Oberflächenzustand auf Ag(111) (violette Symbole) und der Grenzflächenzustand zwischen NaCl und Ag(111) (blaue Symbole).

Der Oberflächenzustand liegt in einem Abstand von 2-4 nm von der Insel bei etwa -70 meV. Dies widerspricht nicht der Tatsache, dass der bekannte Wert dieses Zustands  $(-65\pm3)\,\mathrm{meV}$  ist, da in kleinem Abstand von Störstellen Abweichungen zu erwarten sind. Frühere Untersuchungen mit Co auf Ag(111) haben ergeben, dass im Umkreis von etwa 4 nm um derartige Störstellen Auswirkungen auf die elektronische Struktur messbar sind [10]. Wenngleich diese Erkenntnisse nur eingeschränkt auf das hier vorliegende System übertragbar sind, so lässt sich doch schließen, dass im hier ausgemessenen Bereich noch Effekte der NaCl-Insel als Störstelle auf den Oberflächenzustand vorliegen.

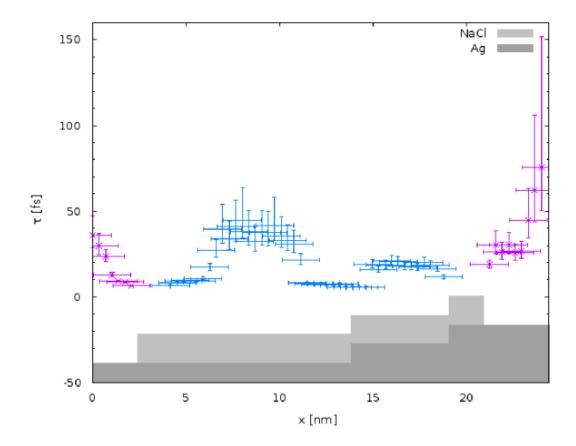
Nahe der NaCl-Kante bei x = 2,5 nm verschiebt sich der Oberflächenzustand hin zu höheren Energien, woraus zu schließen ist, dass die polare NaCl-Kante aus Cl<sup>-</sup>-Ionen besteht. Die NaCl-Kante bei x = 21 nm besteht hingegen aus Na<sup>+</sup>-Ionen, da der Oberflächenzustand sich in ihrer Nähe zu niedrigeren Energien verschiebt.

In der Mitte der unteren NaCl-Terrasse (x = 6-10 nm), also ungestört von Randeffekten, hat der Grenzflächenzustand eine Energie von ( $106,8\pm3$ ) meV, liegt also bei einer höheren Energie als im Falle der zuvor untersuchten freien NaCl-Insel (vgl. Seite 31).

Sofern es sich bei dieser Verschiebung nicht um einen Spitzeneffekt handelt, könnte mit den Erkenntnissen der Quantenmechanik zu vermuten sein, dass diese Verschiebung an den unterschiedlichen Inselformen liegt. Fasst man die Inseln bzw. die Inselterrassen als Potenzialkästen auf, so hat die Form Einfluss auf die zulässigen Elektronenenergien. Grundsätzlich führen schmalere Potenzialkästen zu höheren Eigenenergien. Somit erscheint es denkbar, dass der Grenzflächenzustand auf kleineren NaCl-Inseln zu höheren Energien verschoben ist. Um dies zu überprüfen, sind jedoch weitere Messungen erforderlich.

Die hier untersuchten Inseln sind nämlich nicht direkt vergleichbar: Die untere Terrasse der NaCl-Insel an der Stufenkante hat eine annähernd dreieckige Form, während die freie NaCl-Insel rechteckig ist und außerdem Verunreinigungen aufweist.

Auf der oberen NaCl-Terrasse (x=14-19 nm) lässt sich die Position des Maximums der Intensität des Grenzflächenzustands bestimmen. Dieses liegt bei x=16,8 nm, innerhalb der Messgenauigkeit also in der Mitte der Terrasse. Somit lässt sich hier kein Unterschied in der Reflektivität an den beiden eingrenzenden überwachsenen Stufenkanten feststellen. Zu erwarten wäre, dass das Intensitätsmaximum hin zu der weniger reflektierenden – also mehr transmittierenden – Kante verschoben ist. Um dieses Ergebnis zu verifizieren, bedarf es allerdings weiterer Messungen.



**Abbildung 5.15:** Abhängigkeit der Lebensdauer  $\tau$  der elektronischen Zustände von der Position auf bzw. neben der NaCl-Insel. Dargestellt sind der Oberflächenzustand auf Ag(111) (violette Symbole) sowie der Grenzflächenzustand zwischen NaCl und Ag(111) (blaue Symbole).

Abbildung 5.15 zeigt die nach Formel 4.3 berechneten Lebensdauern der elektronischen Zustände in Abhängigkeit von der Position auf bzw. neben der NaCl-Insel. Der Oberflächenzustand auf Ag(111) hat eine umso größere Lebensdauer, je weiter man sich von der NaCl-Insel entfernt. Im hier untersuchten Messbereich (Abstand von der Insel bis 3 nm) werden Lebensdauern des Oberflächenzustands um 75 fs erreicht. Offenbar ist die maximale Lebensdauer hier noch nicht erreicht, zumal frühere Untersuchungen Lebensdauern von 120 fs ergeben haben [9, S. 30].

Erwartungsgemäß verhält sich die Lebensdauer des Grenzflächenzustands zwischen NaCl und Ag(111): In der Mitte der unteren Inselterrasse, also auf der größten ebenen NaCl-Fläche (x=2-14 nm), erreicht der Zustand eine Lebensdauer von  $(42\pm15)$ fs und fällt zum Rand der Fläche auf Lebensdauern von  $(5,6\pm0,5)$ fs ab. Dies ist dadurch zu erklären, dass der Oberflächenzustand umso ausgeprägter und stabiler ist, je weiter Störstellen – in diesem Fall die NaCl- bzw. Ag(111)-Stufenkanten – entfernt sind. Beim Maximum der Lebensdauer ist die nächste Störstelle, nämlich die rechte NaCl-Kante auf Abbildung 5.13 (a), 4,5 nm entfernt.

Auf der oberen Inselterrasse (x=14-19 nm), die deutlich kleiner ist als die untere, werden nur kürzere Lebensdauern von maximal ( $21\pm3$ ) fs erreicht, da die Störstellen, also die NaClund Ag(111)-Stufenkanten, nie mehr als 2,5 nm entfernt sind.

# 5.3 NaCl und $D_2O$ auf Ag(111)

Ziel des Experiments war es, die Wechselwirkung von NaCl und  $D_2O$  auf der Oberfläche zu untersuchen. Vermutet wurde, dass sich das  $D_2O$  bevorzugt an den NaCl-Kanten anlagern würde, wie schon frühere Untersuchungen von Wasser auf einer NaCl(100)-Oberfläche gezeigt haben [3, 5]. Auf der NaCl-Oberfläche findet die energetisch günstigste Adsorption eines Wasser-Monomers so statt, dass das Molekül flach auf der Oberfläche liegt, wobei das Sauerstoffatom in Richtung eines Na<sup>+</sup>-Ions und die Wasserstoffatome in Richtung zweier Cl<sup>-</sup>-Ionen zeigen [12].

### 5.3.1 Experiment

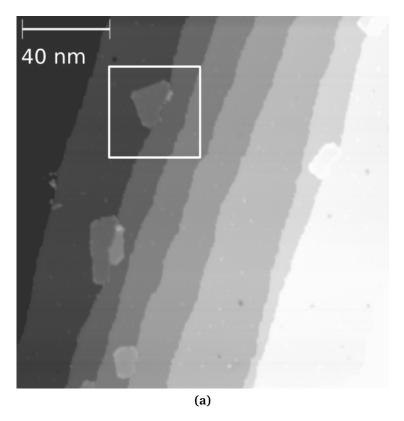
Um die Wechselwirkung näher zu untersuchen, musste eine sehr geringe  $D_2O$ -Bedeckung erreicht werden, welche die halbe Fläche der NaCl-Kanten nicht übersteigen sollte. Als Fläche der NaCl-Kanten wurde die Kantenlänge multipliziert mit der typischen Stufenkantenbreite von 1 nm angesetzt. Diese Bedeckung ergab eine Bedeckung des Ag(111) mit NaCl-Kanten von 1,4 %. Um also eine  $D_2O$ -Bedeckung von unter 0,7 % zu erreichen, war es nötig, die Probe bei der Präparation nicht komplett senkrecht vor das Ventil zum Moleküleinlass zu drehen, sondern bloß bis zu einem kleineren Winkel von  $45^\circ$ , um nur hinreichend kurz zu bedampfen.

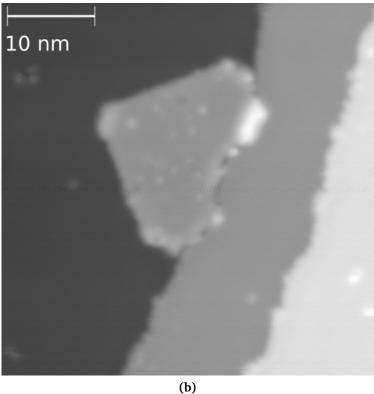
Die Präparation erfolgte mit der kombinierten NaCl/D<sub>2</sub>O-Einheit. Am Moleküleinlass wurde ein konstanter Druck von  $p_{mol} = 5,6 \cdot 10^{-8}$  mbar eingestellt. Die Probe wurde mit flüssigem Helium auf  $(17,9 \pm 1,0)$  K gekühlt.

Die gesamte Bedampfungszeit, also die Zeit, welche das Drehen der Probe von 0° auf 45° und zurück in Anspruch nahm, betrug 10 s. Dies entspricht einer effektiven Bedampfungszeit von 1,9 s, geht man von einem senkrechten Auftreffen der Wassermoleküle auf die Oberfläche aus. Allerdings lässt sich hieraus nicht mit den Werten aus Abbildung 5.2 (Seite 19) auf eine resultierende Oberflächenbedeckung schließen, da der experimentelle Aufbau mit der kombinierten  $NaCl/D_2O$ -Einheit zu einer geringeren Teilchenstromdichte auf der Probenoberfläche als im vorigen Aufbau geführt hat. Tatsächlich wurde in dieser Präparation eine Oberflächenbedeckung von  $(1,0\pm0,3)\%$  mit  $D_2O$  erreicht.

### 5.3.2 Ergebnisse

Im Rahmen der anschließenden STM-Messungen ist es gelungen, einige Aufnahmen von der mit NaCl und D<sub>2</sub>O bedeckten Probenoberfläche zu machen.





**Abbildung 5.16:** (a) Mehrere Ag(111)-Stufenkanten, an welchen NaCl-Inseln gewachsen sind. Auf den Ag(111)-Terrassen und auf den NaCl-Inseln befindet sich  $D_2O$ , erkennbar an den weißen Punkten.  $I=80\,\mathrm{pA},\,U=-0.2\,\mathrm{V},\,\mathrm{Fläche}\,(169\cdot169)\,\mathrm{nm}^2;$  (b) Vergrößerung des im oberen Bild markierten Ausschnittes. Deutlich erkennbar ist das  $D_2O$ , welches auf der NaCl-Insel vorhanden ist.  $I=80\,\mathrm{pA},\,U=-0.2\,\mathrm{V},\,\mathrm{Fläche}\,(42.3\cdot42.3)\,\mathrm{nm}^2.$ 

Auf Abbildung 5.16 (a) sieht man einige Stufenkanten der Ag(111)-Oberfläche und einige NaCl(100)-Inseln, welche an die Stufenkanten herangewachsen sind bzw. diese sogar überwachsen haben. Bei den zahlreichen kleinen weißen Punkten, die sowohl auf der Ag(111)-Oberfläche als auch auf den NaCl-Inseln zu sehen sind, handelt es sich um das aufgedampfte  $D_2O$ .

Abbildung 5.16 (b) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt derselben Stelle. Zu sehen ist eine NaCl-Insel, die an eine Stufenkante herangewachsen ist. Auch hier sind die  $D_2O$ -Moleküle auf der NaCl-Insel zu erkennen. Außerdem ist zu sehen, dass die Stufenkanten des Ag(111) sehr rau erscheinen. Es ist zu vermuten, dass sich dort viele  $D_2O$ -Moleküle angelagert haben, die in der vorhandenen Auflösung allerdings nicht zu erkennen sind. Leider ist es nicht gelungen, Bilder in Einzelmolekülauflösung aufzunehmen.

Auch die unpolaren Kanten der NaCl-Insel scheinen nicht glatt zu verlaufen. Offenbar hat sich auch hier  $D_2O$  angelagert. Um das eigentliche Ziel dieses Experiments zu erreichen, nämlich die Wechselwirkung von Wasser und NaCl auf mikroskopischer Ebene zu verstehen, sind jedoch weitere Messungen mit Einzelmolekülauflösung nötig, um insbesondere die Positionen der  $D_2O$ -Moleküle relativ zu den Ionen im NaCl-Kristall bestimmen zu können.

# KAPITEL 6

# Zusammenfassung

Zunächst wurde das Wachstum amorphen Wassers auf Ag(111) untersucht. Es wurde festgestellt, dass sich zunächst Inseln auf der Probenoberfläche bilden. Mit zunehmender Bedeckung steigt die Inseldichte, aber auch die durchschnittliche Inselgröße. Spätestens bei einer Oberflächenbedeckung von  $\Theta = 26,7\%$  wachsen die Inseln auch in die Höhe.

Eine Plateauphase der Inseldichte, wie sie beim Metallwachstum bekannt ist, konnte für  $D_2O$  nicht nachgewiesen werden. Stattdessen gehen Nukleations- und Koaleszenzphase offenbar ineinander über. In der detailliert beobachteten Koaleszenzphase wachsen die  $D_2O$ -Inseln zusammen und bilden ausgedehnte Inselkomplexe auf der Oberfläche.

Ist die Oberfläche schließlich komplett bedeckt und wird weiter  $D_2O$  aufgebracht, nimmt die Rauigkeit ab. Eine minimale Rauigkeit, die schließlich nicht mehr unterschritten wird, konnte im durchgeführten Experiment noch nicht erreicht werden. Jedenfalls existiert aber eine solche.

In weiteren Experimenten sollte die Nukleationsphase des  $D_2O$  genauer untersucht werden, da die für diese Arbeit durchgeführten Messungen nicht genug Ergebnisse geliefert haben, um darüber verlässliche Aussagen treffen zu können.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde der elektronische Grenzflächenzustand zwischen NaCl und Ag(111) untersucht. Es wurde festgestellt, dass seine Energie sich auf verschiedenen Inseln unterscheidet. Es ist zu vermuten, dass diese Energiedifferenz mit der Inselform und -größe zusammenhängt, was in weiteren Messungen untersucht werden kann.

Die Intensität des Oberflächenzustands wird größer, je weiter man sich vom Rand der Insel und sonstigen Störstellen entfernt. Dasselbe gilt für seine Lebensdauer. Hier konnte eine Lebensdauer von  $(42\pm15)$ fs beobachtet werden. Es ist davon auszugehen, dass die Lebensdauer auf größeren NaCl-Inseln noch länger ist.

Die dritte Fragestellung – die Wechselwirkung von NaCl und Wasser – konnte nur angerissen werden. Ein Fortschritt ist, dass es gelungen ist, beide Stoffe gleichzeitig zu präparieren. Alle weiteren Aspekte müssen jedoch durch spätere Messungen beleuchtet werden.

Somit bleibt festzuhalten, dass im Rahmen dieser Arbeit zwar einige der aufgeworfenen Fragen beantwortet werden konnten, zugleich aber zahlreiche neue und interessante Ideen für weitere Untersuchungen entstanden sind.

6 Zusammenfassung

- [1] R. Bennewitz, V. Barwich, M. Bammerlin, C. Loppacher, M. Guggisberg, A. Baratoff, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Ultrathin films of NaCl on Cu(111): a LEED and dynamic force microscopy study. *Surface Science*, 438(1-3):289–296, 1999. ISSN 0039-6028. doi: DOI:10.1016/S0039-6028(99)00586-5. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVX-3XCFR20-1C/2/862bb6ec2553aac406eb0750fe489961. (Zitiert auf Seite 14)
- [2] M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler. Confinement of Electrons to Quantum Corrals on a Metal Surface. *Science*, 262:218–220, 1993. (Zitiert auf Seite 32)
- [3] Q. Dai, J. Hu, and M. Salmeron. Adsorption of Water on NaCl (100) Surfaces: Role of Atomic Steps. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(11):1994–1998, 1997. doi: 10.1021/jp9625772. (Zitiert auf Seite 37)
- [4] J. W. Evans and M. C. Bartelt. Nucleation and growth in metal-on-metal homoepitaxy: Rate equations, simulations and experiments. *The Journal of Vacuum Science Technology A*, 12(4):1800–1808, 1994. (Zitiert auf Seiten 20 und 24)
- [5] S. Fölsch and M. Henzler. Water adsorption on the NaCl surface. Surface Science, 247(2-3):269–273, 1991. ISSN 0039-6028. doi: DOI:10.1016/0039-6028(91)90136-G. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVX-46SPPTS-GK/2/d1e998989b223f9372bccd3dbb7bc65d. (Zitiert auf Seite 37)
- [6] M. A. Henderson. The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited. Surface Science Reports, 46(1-8):1–308, 2002. ISSN 0167-5729. doi: DOI:10.1016/S0167-5729(01)00020-6. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVY-44TVHCS-1/2/a6aca6f52ff0de7b134704b09d935610. (Zitiert auf Seite 1)
- [7] H. Jensen, J. Kröger, R. Berndt, and S. Crampin. Electron dynamics in vacancy islands: Scanning tunneling spectroscopy on Ag(111). *Physical Review B*, 71(15):155417, 2005. doi: 10.1103/PhysRevB.71.155417. (Zitiert auf Seite 32)
- [8] S. D. Kevan and R. H. Gaylord. High-resolution photoemission study of the electronic structure of the noble-metal (111) surfaces. *Physical Review B*, 36(11):5809–5818, 1987. doi: 10.1103/PhysRevB.36.5809. (Zitiert auf Seite 12)
- [9] J. U. Kliewer. *Dynamics and Manipulation of Surface States*. Dissertation, Rheinisch-Westfäische Technische Hochschule Aachen, 2000. (Zitiert auf Seiten 14 und 36)

[10] N. Knorr, H. Brune, M. Epple, A. Hirstein, M. A. Schneider, and K. Kern. Long-range adsorbate interactions mediated by a two-dimensional electron gas. *Physical Review B*, 65(11):115420, 2002. doi: 10.1103/PhysRevB.65.115420. (Zitiert auf Seite 35)

- [11] J. Kramer, C. Tegenkamp, and H. Pfnür. The growth of NaCl on flat and stepped silver surfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(38):6473–6483, 2003. URL http://stacks.iop.org/0953-8984/15/6473. (Zitiert auf Seite 14)
- [12] B. Li, A. Michaelides, and M. Scheffler. How strong is the bond between water and salt? *Surface Science*, 602(23):L135–L138, 2008. ISSN 0039-6028. doi: DOI:10. 1016/j.susc.2008.09.039. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVX-4TMJ3TX-4/2/c47703dd63947899fcdef0dddd5734cf. (Zitiert auf Seite 37)
- [13] J. Li, W.-D. Schneider, R. Berndt, and S. Crampin. Electron Confinement to Nanoscale Ag Islands on Ag(111): A Quantitative Study. *Physical Review Letters*, 80(15):3332–3335, 1998. doi: 10.1103/PhysRevLett.80.3332. (Zitiert auf Seite 32)
- [14] M. Mehlhorn. Dynamik von CO und  $D_2O$  auf Cu(111): Laserinduzierte und thermisch induzierte Prozesse. Dissertation, Freie Universität Berlin, 2005. (Zitiert auf Seite 25)
- [15] M. Mehlhorn and K. Morgenstern. Faceting during the Transformation of Amorphous to Crystalline Ice. *Physical Review Letters*, 99(24):246101, 2007. doi: 10.1103/PhysRevLett.99.246101. URL http://link.aps.org/abstract/PRL/v99/e246101. (Zitiert auf Seiten 11 und 25)
- [16] A. Michaelides and K. Morgenstern. Ice nanoclusters at hydrophobic metal surfaces. *nature materials*, 6(8):597–601, 2007. (Zitiert auf Seiten 8 und 11)
- [17] G. Moos. Zur Dynamik niederenergetischer Elektronen in metallischen Festkörpern. Dissertation, Freie Universität Berlin, 2002. (Zitiert auf Seite 12)
- [18] K. Morgenstern and J. Nieminen. Intermolecular Bond Length of Ice on Ag(111). *Physical Review Letters*, 88(6):066102, 2002. doi: 10.1103/PhysRevLett.88.066102. (Zitiert auf Seite 11)
- [19] J. Repp and G. Meyer. Scanning tunneling microscopy of adsorbates on insulating films. From the imaging of individual molecular orbitals to the manipulation of the charge state. *Applied Physics A*, 85(4):399–406, 2006. (Zitiert auf Seite 14)
- [20] A. Safiei. Tunnelelektroneninduzierte Schaltprozesse von Amino-Nitro-Azobenzolen auf NaCl bedecktem Silber(111), 2008. (Zitiert auf Seiten 7, 9, 12, 14 und 27)
- [21] W. Shockley. On the Surface States Associated with a Periodic Potential. *Physical Review*, 56(4):317–323, 1939. doi: 10.1103/PhysRev.56.317. (Zitiert auf Seite 12)
- [22] M. Straumanis and A. Ievinš. Die Gitterkonstanten des NaCl und des Steinsalzes. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 102(5):353–359, 1936. doi: 10.1007/BF01339176. URL http://www.springerlink.com/content/k22462610261604n. (Zitiert auf Seite 9)

[23] P. A. Thiel and T. E. Madey. The interaction of water with solid surfaces: Fundamental aspects. Surface Science Reports, 7(6-8):211–385, 1987. ISSN 0167-5729. doi: DOI:10.1016/0167-5729(87)90001-X. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVY-46CC7D9-2/2/c8cc77e1dd0bcb3a149cedef9220cbb0. (Zitiert auf Seite 11)

## Danksagung

Herzlichen Dank an Frau Prof. Dr. Karina Morgenstern, die es mir ermöglicht hat, diese Arbeit an ihrem Institut zu verfassen. Sie war immer ansprechbar, wenn es Schwierigkeiten bei der Auswertung gab oder ich Fragen hatte, und hat sich stets Zeit genommen. Ihre Anregungen und Erklärungen waren unersetzlich.

Herrn PD Dr. Christoph Tegenkamp danke ich für die Übernahme des Amtes des Zweitgutachters.

Ein besonderer Dank geht an meine Betreuerin Frau MSc Sarah-Charlotta Heidorn, die mich geduldig in die Laborarbeit eingewiesen, viele konstruktive Anmerkungen zu dieser Arbeit geleistet und mir ihre Messergebnisse von  $D_2O$  auf Ag(111) zur Verfügung gestellt hat, sowie an Herrn Dipl.-Phys. Jörg Henzl, der immer hilfsbereit war und ein offenes Ohr für Fragen hatte.

Auch danke ich den übrigen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Morgenstern, die immer für ein angenehmes und kollegiales Arbeitsklima gesorgt haben, insbesondere Frau PhD Grażyna Antczak für ihren außerplanmäßigen Wochenendeinsatz.

Vielen Dank an meine Eltern, die mich mein ganzes Studium über unterstützt haben, und an meine Freunde Dana, Patrick und Malte dafür, dass sie mich immer wieder daran erinnert haben, dass die Welt nicht nur aus Silber, Wasser und Salz besteht.

Liebe Christin, dir danke ich für deine Geduld und dein Verständnis in den letzten fünf Monaten und dafür, dass du mir immer den Rücken freigehalten und mich aufs Neue motiviert hast!