

Untersuchung von D₂O und von Lithium auf
einer Au(111)-Oberfläche durch
Rastertunnelmikroskopie

Dina Zakgeym

25. Oktober 2016

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Experimenteller Aufbau	2
2.1	Funktionsweise des STM	2
2.2	Probenpräparation	5
2.2.1	Sputtern	5
2.2.2	Heizen	7
2.2.3	Aufdampfen der Adsorbate	7
3	Ergebnisse und Analyse	10
3.1	Reine Goldoberfläche Au(111)	10
3.1.1	Charakterisierung der Au(111)-Oberfläche	10
3.1.2	Kalibrierung des STM anhand der Goldoberfläche	11
3.1.3	Bestimmung der Bedeckung auf einer Goldoberfläche	14
3.2	D ₂ O auf Gold	15
3.2.1	Abhängigkeit der Größe und Anzahl der Wassercluster von den experimentellen Parametern	15
3.2.2	Untersuchung von Wasserclustern an Stufenkanten	23
3.3	Lithium auf Gold	26
3.3.1	Größe und Form der Lithiumadsorbate	26
3.3.2	Position des Lithiums auf dem Goldgitter	32
3.3.3	Bedeckung der Oberfläche	35
4	Zusammenfassung und Ausblick	38
	Literaturverzeichnis	40

1 Einleitung und Motivation

Wasser als Lösungsmittel ist in zahlreichen Gebieten der Chemie anzutreffen. So wird dieses in vielen chemischen Synthesen aufgrund seiner geringen Kosten und polaren Eigenschaften eingesetzt. Das Löslichkeitsverhalten in Wasser hat dabei großen Einfluss auf die Reaktivität der chemischer Substanzen. Handelt es sich beispielsweise um eine elektrochemische Reaktion an einer Elektrode oder um einen Katalyseprozess an einer metallischen Oberfläche, so muss zusätzlich das Verhalten des Wassers und des gelösten Stoffes an der Grenzfläche zwischen der flüssigen und der festen Phase betrachtet werden, um den ablaufenden Prozess zu verstehen.

Die Eigenschaften von Wasser an Grenzflächen wurden bereits ausgiebig erforscht [1]. Darunter wurden auch die Interaktionen von Ionen mit Wasser an Grenzflächen in zahlreichen Arbeiten untersucht, ein Überblick darüber findet sich beispielsweise im Übersichtsartikel von Henderson [2]. Dort sind allerdings überwiegend Studien aufgeführt, in denen die energetischen Aspekte einer Koadsorption von Wasser und Ionen an Grenzflächen betrachtet werden. Diese Arbeit soll hingegen die Voraussetzungen schaffen, um in Zukunft die Wechselwirkungen von Wasserclustern mit einzelnen Ionen lokal zu untersuchen.

Das Mikroskopieren einzelner Atome oder Moleküle wurde im Jahr 1981 möglich, als G. Binnig und H. Rohrer das Rastertunnelmikroskop einführten [3]. Sie erhielten dafür 1986 den Nobelpreis. In der vorliegenden Arbeit wurde mit einem Rastertunnelmikroskop zum einen Wasser untersucht, zum anderen Lithium als Beispiel für ein kleines, positiv geladenes Ion. Die Untersuchung ihrer Wechselwirkungen, die in zukünftigen Experimenten stattfinden wird, reiht sich in mehrere Experimente des Exzellenzclusters RESOLV ein, die zum Ziel haben, ein grundlegendes Verständnis von Lösungsvorgängen an Grenzflächen, beispielsweise Elektroden, zu schaffen.

Es werden im Folgenden die Charakteristika von Wasserclustern unterschiedlicher Größe sowie von Lithiummonomeren und größeren Lithiumschichten jeweils auf einer Au(111)-Oberfläche präsentiert. Anschließend werden auf diesen Resultaten basierende Möglichkeiten zu weiterführenden Untersuchungen der Wechselwirkungen von Wasser und Lithium diskutiert.

2 Experimenteller Aufbau

2.1 Funktionsweise des STM

Die in dieser Bachelorarbeit vorgenommenen Messungen wurden mittels eines Rastertunnelmikroskops, engl. scanning tunneling microscope (STM), aufgenommen. Das Funktionsprinzip des STM basiert auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt. Dieser tritt auf, wenn ein Teilchen (meist ein Elektron) auf eine endlich hohe Potentialbarriere trifft. Anders als nach der klassischen Mechanik zu erwarten, wird dieses an der Potentialbarriere nicht vollständig reflektiert und kann hinter der Potentialbarriere wiedergefunden werden [4] [5].

$$I_T \propto (V_T/s) \cdot e^{-1,025(\phi/eV)^{1/2}s/\text{\AA}} \quad (1)$$

Im STM wird der Tunneleffekt genutzt, indem zwischen einer feinen Spitze und der Probe eine Spannung V_T angelegt wird. Das Vakuum zwischen der Spitze und der Probe dient dabei als Potentialbarriere. Bei hinreichend kleinem Abstand s zwischen Spitze und Probe wird ein Strom, der sogenannte Tunnelstrom I_T , beobachtet. Dieser ist stark abstandsabhängig und kann für Vakuum durch Gleichung (1) beschrieben werden, wobei darin als zusätzliche Größe die mittlere Austrittsarbeit der Spitze und der Probe ϕ eingeht. Für Vakuum als Potentialbarriere wird die Konstante 1,025 eingefügt [3].

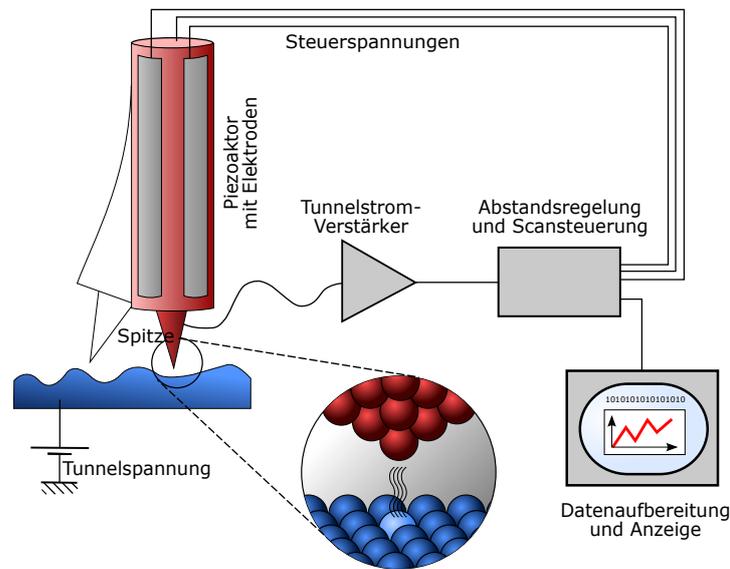


Abbildung 1: Schematisches Funktionsprinzip eines STM [6].

Bewegt sich die Spitze nun über die Oberfläche, so wird im hier verwendeten Konstant-Strom-Modus der Tunnelstrom durch einen Rückkoppelkreis konstant gehalten. Die laterale Bewegung der Spitze über die Probenoberfläche sowie die Regelung der Höhe erfolgt mithilfe von Piezoelementen. Aus der Änderung der Spitzenhöhe wird auf die Topographie der Probe geschlossen (vgl. Abbildung 1). Hierbei ist allerdings zu beachten, dass das erhaltene Bild nicht die tatsächliche Oberflächenbeschaffenheit wiedergibt, sondern die lokale Zustandsdichte der Elektronen der Probe. Dies ist besonders bei Adsorbaten zu beachten, da einige in bestimmten Spannungsbereichen als Vertiefungen dargestellt werden [7].

Während einer Messung befindet sich die Spitze in nur wenigen Ångström Entfernung von der Probenoberfläche, sodass sich bei einer vertikalen Bewegung der Spitze um den Durchmesser eines Atoms (ca. 2-5 Å) der Tunnelstrom um bis zu zwei Größenordnungen ändert. Um eine gute laterale Auflösung der Oberfläche zu erhalten, muss die Spitze einen Durchmesser im kleinen Ångström-Bereich aufweisen [8]. Aus diesen Gründen ist die Spitze zum einen sehr empfindlich gegenüber Erschütterung des STM und kann zum anderen beim Zusammenstoßen mit der Probenoberfläche beschädigt werden. Daher ist das STM fest in einer 3 kg schweren Plattform verbaut, die freischwebend an mehreren Federn befestigt ist, und wird beim Betrieb von der Präparationskammer entkoppelt [9].

Bei dem hier verwendeten STM handelte es sich um ein SPM Aarhus 150 der Firma Specs. Dieses zeichnet sich durch besonders hohe Rastergeschwindigkeit aus. Optimalerweise rastert es ein Bild in weniger als 30 Sekunden, da ansonsten verzerrte Bilder erhalten werden. Zudem besteht für dieses STM die Möglichkeit, Proben während der Messung zu kühlen, wodurch eine bessere Temperaturstabilisierung erreicht wird [9].

Im Experiment wurden Wassermoleküle auf eine Goldoberfläche aufgedampft, wobei die Barriere für Oberflächendiffusion von Wasser auf Gold gering ist [10]. Um sinnvolle Abbildungen der Oberfläche zu erhalten, deren Qualität nicht durch die Bewegung der Adsorbate, in diesem Fall Wassermoleküle, beeinträchtigt ist, muss die Scangeschwindigkeit zum einen über der Diffusionsgeschwindigkeit liegen [11]. Zum anderen wurde die Bewegung der Wassermoleküle eingeschränkt, indem die Probe vor und während der Messung mit flüssigem Stickstoff auf etwa 110 K heruntergekühlt wurde. Um wie oben erwähnt Vibrationen der STM-Kammer durch den Kühlprozess zu vermeiden, wurde die Wärme während der Messung durch Kupferdrähte weitergeleitet [9].

2.2 Probenpräparation

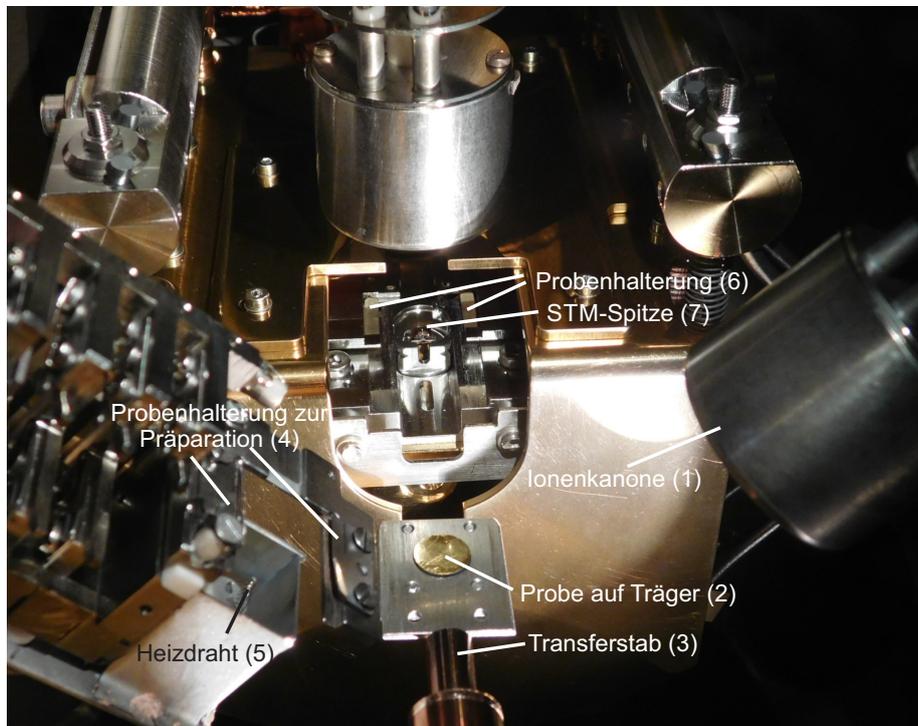


Abbildung 2: Hauptkammer mit STM und Möglichkeiten zur Probenpräparation, zu sehen sind Ionenkanone (1), Probe (Goldkristall) auf einem Träger (2), Transferstab (3), Probenhalterung zur Präparation (4), Heizdraht der Elektronenstoßheizung (5), Probenhalterung im STM (6) sowie die STM-Spitze (7).

Bevor mit der eigentlichen Messung begonnen werden kann, muss die Probe präpariert werden. Zunächst müssen darauf befindliche Fremdadsorbate durch das sogenannte Sputtern mit Argonionen (siehe Kapitel 2.2.1) entfernt werden und anschließend muss die saubere Goldoberfläche beim Hochheizen auf etwa 850 K ausgeheilt werden (siehe Kapitel 2.2.2). Danach kann das zu messende Adsorbat bei Temperaturen zwischen 110 K und 350 K aufgedampft werden.

2.2.1 Sputtern

Der erste Präparationsschritt ist die Entfernung von Fremdadsorbaten von der Goldoberfläche. Diese können einerseits aus vorherigen Experimenten stammen, andererseits befinden sich auch unter Ultrahochvakuum (UHV)

Teilchen in der Präparationskammer, die sich über die Zeit auf die Probe absetzen. Bei diesen Fremddadsorbaten handelt es sich beispielsweise um H_2O , CO oder CO_2 . Es wird versucht, die Menge der Fremddadsorbate und Defekte auf der Oberfläche zu minimieren, um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten.

Die gebräuchliche in-situ Reinigungsmethode in UHV-Kammern ist das sogenannte Sputtern. Dabei wird ein Inertgas, in diesem Fall Argon, in die Kammer eingeleitet. Mithilfe von aus der Kathode der Ionenkanone (vgl. Abbildung 2, (1)) emittierten Elektronen wird das Inertgas an der Anode ionisiert und in Richtung der Kathode beschleunigt. Durch das Auftreffen der Ar^+ -Ionen auf adsorbierte Moleküle wird auf diese kinetische Energie übertragen, sodass diese desorbieren.

Die Effektivität der Reinigung mittels Sputtern ist abhängig vom Probenmaterial, der Ionensorte sowie der Beschleunigungsspannung [12] und von der Menge des Inertgases in der Kammer, welche indirekt über den Innendruck gemessen wird. Bei Kenntnis dieser Größen kann die Zeit abgeschätzt werden, die für eine vollständige Reinigung der Oberfläche notwendig ist.

In diesem Experiment wurde die Probe (Abbildung 2, (2)) mittels des Transferstabs (3) in die höhenverstellbare Probenhalterung (4) geschoben und in einer Höhe vor der Öffnung der Ionenkanone platziert. Sie wurde bei Argondrücken zwischen $3,5 \cdot 10^{-5}$ mbar und $4,5 \cdot 10^{-5}$ mbar und mit einer Beschleunigungsspannung von 1,3 kV gesputtert. Um allgemeine Verunreinigungen aus der Kammer oder Wasser zu desorbieren, war meist eine Zeit von 15-30 Minuten ausreichend, ansonsten wurde die Probe nach dem Heizen (siehe Kapitel 2.2.2) ein zweites Mal ebenfalls 15-30 Minuten lang gesputtert.

Das Lithium war deutlich schwieriger von der Oberfläche zu desorbieren. Auch nach längeren Sputterzeiten wurden noch Lithiumatome auf der Oberfläche gefunden. Da eine Legierungsbildung zwischen Gold und Lithium gerade bei einer hohen Bedeckung beispielsweise nach einer Aufdampfzeit von 2×10 Minuten nicht ausgeschlossen werden kann (vgl. Kapitel 3.3.2 und 3.3.3), musste das Lithium vor dem Heizen vollständig von der Oberfläche entfernt werden. Es besteht sonst die Gefahr, dass Lithium beim anschließenden Heizen mit dem Gold Legierungen bildet oder ins Innere des Gold-

kristalls diffundiert. Die Oberfläche wurde deshalb bei gleichen Parametern über Nacht, also für 14-17 Stunden, gesputtert.

2.2.2 Heizen

Durch die inelastischen Stöße der Argonionen mit der Probe werden nicht nur Verunreinigungen desorbiert, sondern auch die Goldatome zur Diffusion angeregt, wodurch die Goldoberfläche uneben wird [13]. Daher muss die Goldoberfläche nach dem Sputtern ausgeheilt werden. Dazu wird sie durch einen Heizdraht auf der Rückseite der Probe (Abbildung 2, (5)) auf eine Temperatur von im Fall von Gold etwa 850 K geheizt. Die Temperatur beim Heizen der Probe wurde mithilfe einer Referenzmessung ermittelt.

Je nach Länge des Sputterns ist die Oberfläche mehr oder weniger beschädigt und muss entsprechend länger oder kürzer geheizt werden, damit der thermodynamisch stabile Zustand einer glatten Oberfläche erreicht wird. Nach den kurzen Sputterzeiten von 15-30 Minuten wurde immer etwa doppelt so lange geheizt wie gesputtert, also 30-60 Minuten, wohingegen bei den langen Sputterzeiten beim Lithium 2-5 Stunden lang geheizt wurde, gefolgt von 1-2 normal kurzen Sputter-Heiz-Zyklen. Für eine glatte Oberfläche war es zudem wichtig, die Temperatur langsam (innerhalb von etwa 10 Minuten) herunterzuregeln, damit sich bei der Verringerung der Mobilität der Oberflächenatome große Terrassen bildeten. Auf diesen konnten die Adsorbate besonders gut untersucht werden, da die Vermessung von Clusterhöhen an Stufenkanten nicht trivial ist.

2.2.3 Aufdampfen der Adsorbate

Nachdem die saubere Goldoberfläche vorbereitet war, wurde das zu untersuchende Adsorbat aufgedampft.

Das erste untersuchte Adsorbat war D_2O . Dieses wurde zunächst durch ein Feindosierventil in die Molekülaufdampfkammer gelassen, die durch ein Ventil von der Hauptkammer getrennt war. Anschließend wurde das Ventil zwischen den Kammern geöffnet. Die zuvor auf 110 K gekühlte Probe wurde vor die Öffnung positioniert und für 22 Sekunden dort gelassen, wobei sich die Probe von 110 K auf 120 K erwärmte. Danach wurde sie zurück in die

Probenhalterung (vgl. Abbildung 2, (6)) geschoben, um weitere Bedeckung zu minimieren, und das Ventil wurde wieder geschlossen. Da sich die Probe über den Transferstab während des Aufdampfens innerhalb der 22 Sekunden um etwa 10 K aufwärmte, wurde 12 Minuten gewartet, damit wieder die ursprüngliche Temperatur erreicht wurde.

$$\theta = 1\text{ML} \cdot \sum_{H_A} \frac{t}{s} \frac{p_{STM}}{10^{-6}\text{mbar}} \quad (2)$$

Die Häufigkeit des Aufdampfens H_A und der Druck in der Molekülaufdampfkammer während des Aufdampfens p_{mol} wurden variiert. Anhand einer Referenzmessung konnte aus dem gemessenen Druck in der Molekülaufdampfkammer auf den Druck p_{STM} in der Hauptkammer geschlossen werden. Mit der Aufdampfzeit t von 22 s ergaben sich unterschiedliche Bedeckungen θ , die nach Gleichung 2 berechnet wurden. Hierbei steht ML für Monolage. Die jeweilige theoretische Bedeckung von Wasser auf Gold ist in Kapitel 3.2 angegeben.

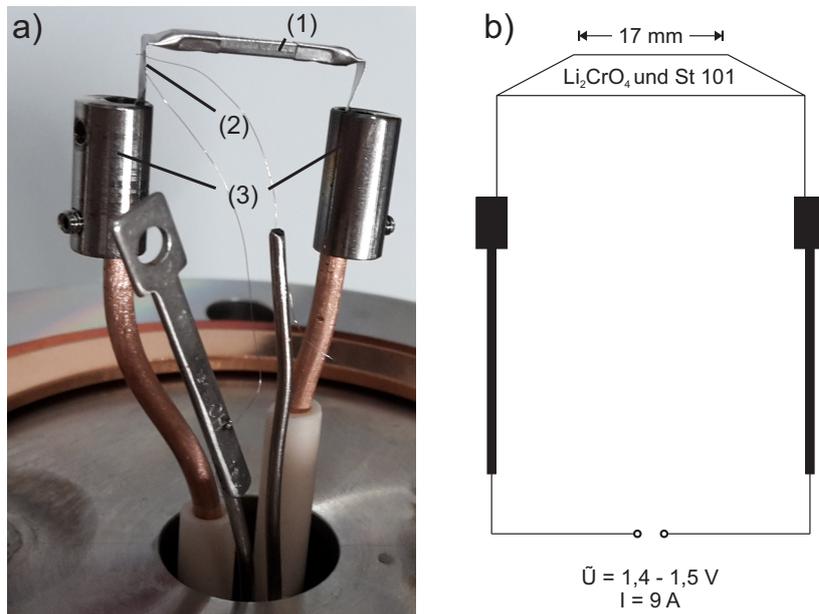


Abbildung 3: Aufbau des Lithiumverdampfers, a) Fotografie des Lithiumverdampfers mit Lithiumdispenser (1), Temperaturmessung mit Hilfe eines Thermoelements Typ K (2), Lüsterklemmen zum Fixieren des Lithiumdispensers an einer Stromdurchführung (3), b) Schemazeichnung des Lithiumverdampfers mit Zusammensetzung des Dispensers und Betriebsgrößen.

Das zweite untersuchte Adsorbat war Lithium. Dieses wurde mithilfe eines Lithiumdispensers von SAES (Abbildung 3) aufgedampft. Das Funktionsprinzip ist, dass bei Anlegen eines Stroms das Gemisch aus Lithiumchromat und dem Reduktionsmittel St 101 (84 % Zirkonium, 16 % Aluminium) erhitzt wird, wodurch das Chromat reduziert wird und Lithiumdampf freigesetzt wird [14]. Dieses diffundiert durch einen Schlitz im oberen Teil des Dispensers heraus und setzt sich auf der Goldoberfläche ab. St 101 fungiert gleichzeitig als Sorptionsmittel für alle weiteren freiwerdenden Gase [15].

Im Vorfeld des Versuchs wurde mithilfe eines Massenspektrometers untersucht, welche Stromstärke zu einer ausreichenden Freisetzung des Lithiums führt. Es wurde ein Wert von 9 A gefunden, die zugehörige Spannung beträgt 1,4 V bis 1,5 V. Der Verdampfer wurde eingeschaltet und etwa 20 Minuten lang betrieben, damit sich die Verdampfungsrate auf einen konstanten Wert einstellt. Anschließend wurde das Ventil zwischen der Molekülaufdampfkammer und der Hauptkammer geöffnet und die Probe davor positioniert. Nachdem das Aufdampfen beendet war, wurde die Probe zurück in den Probenhalter transferiert und das Ventil wieder geschlossen. Dabei wurde das Lithium bei Raumtemperatur und bei einer Temperatur von 220 K bis 240 K aufgedampft. Die Aufdampfzeit wurde variiert, diese findet sich für die jeweiligen Bilder in der Auswertung (s. Kapitel 3.3).

3 Ergebnisse und Analyse

3.1 Reine Goldoberfläche Au(111)

3.1.1 Charakterisierung der Au(111)-Oberfläche

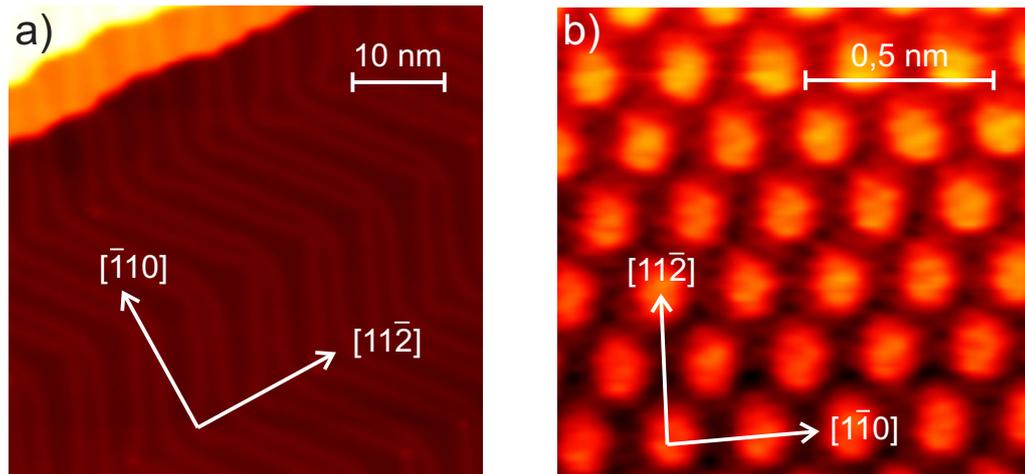


Abbildung 4: Struktur der reinen Au(111)-Oberfläche bei zwei verschiedenen Vergrößerungen, STM-Aufnahme a) bei $I = 220$ pA, $U = -540$ mV, $T_{Probe} = 298$ K, b) bei $I = 30$ pA, $U = -71$ mV, $T_{Probe} = 110$ K bis 120 K.

Die verwendete Oberfläche war die (111)-Fläche des Goldkristalls (kurz Au(111)). Zwei unterschiedlich große Ausschnitte dieser Oberfläche sind in Abbildung 4 zu sehen. Die Temperatur der Probe vor der Abbildung T_{Probe} in den beiden Bildern weicht voneinander ab, da in Abbildung a) nur das reine Au(111) abgebildet wurde, in Abbildung b) hingegen Wasser zwischen 110 K und 120 K auf das Gold aufgedampft wurde.

In Abbildung 4 a) ist auf der Au(111)-Oberfläche eine Terrasse sowie einige Stufen oben links im Bild zu sehen. Es wird deutlich, dass die Oberfläche nicht glatt ist, sondern ein Muster aus sich abwechselnden zickzackförmigen hellen Erhöhungen und dunklen Vertiefungen aufweist. Bei diesem Muster handelt es sich um die sogenannte Fischgräten-Rekonstruktion (englisch herringbone - reconstruction). Diese hat ihren Ursprung auf der atomaren Ebene des Goldkristalls. Im Inneren davon sind die Atome kubisch-flächenzentriert (fcc) angeordnet. Auf der Oberfläche hingegen wechseln sich in die $[11\bar{2}]$ -Richtung Bereiche von kubisch-flächenzentrierten Atomen und

hexagonal dichtesten Kugelpackungen (hcp) ab. Abbildung 4 b) zeigt die hexagonale Anordnung der Atome auf der Oberfläche.

Die Verbrückungen zwischen diesen Bereichen liegen etwas erhöht und sind als helle Linien in Abbildung 4 a) sichtbar. So kommt ein Muster zustande, in dem sich helle und dunkle Linien abwechseln. Die sich periodisch wiederholende Struktur aus fcc-Domäne, Domänengrenze, hcp-Domäne und einer zweiten Domänengrenze hat eine Breite von 6,3 nm, wobei die fcc angeordneten Domänen etwa 50 % breiter sind als die hcp angeordneten [16].

In die $[1\bar{1}0]$ -Richtung sind die Oberflächenatome komprimiert, sodass sich eine $(22 \times \sqrt{3})$ -Überstruktur bildet. Darin liegen 23 Oberflächenatome auf 22 Gitterplätzen im Inneren des Goldkristalls [17]. Es sind drei Anordnungen dieser Überstrukturen in die drei $[1\bar{1}0]$ -Richtungen möglich, diese haben jeweils einen Winkel von 120° zueinander [18]. Auf der Goldoberfläche wechseln sich immer jeweils zwei Domänen mit unterschiedlicher Orientierung der Überstrukturen ab, wodurch die Erhöhungen der Rekonstruktion eine Zickzackstruktur erhalten.

An der Grenze zwischen zwei Domänen werden die Verbrückungen verzerrt, sodass es zur Ausbildung sogenannter Ellbogen (englisch elbow sites) kommt. Diese stellen einen besonders günstigen Adsorptionsplatz dar (beispielsweise für Kobalt [19]). Ein Beispiel für Moleküle, welche bei einer niedrigen Bedeckung vorzugsweise in den Ellbogen der Au(111)-Rekonstruktion adsorbieren, sind einzelne Wassermoleküle [20].

In der Aufnahme der Goldoberfläche in Abbildung 4 a) sind in den Ellbogen einige Adsorbate sichtbar. Dabei handelt es sich um Fremdadsorbate. Die Dichte davon wurde auf 1 Fremdadsorbat pro $379,4 \text{ nm}^2$ bestimmt, dies entspricht einer Bedeckung von $1,9 \cdot 10^{-4}$ Fremdadsorbaten pro Goldatom (vgl. Kapitel 3.1.3).

3.1.2 Kalibrierung des STM anhand der Goldoberfläche

Bei STM-Aufnahmen handelt es sich um Messungen der lokalen Zustandsdichte. Diese unterscheidet sich von den tatsächlichen Größen von Strukturen. Um quantitative Analysen auf der Goldoberfläche durchführen zu können, müssen die Aufnahmen daher kalibriert werden, indem die gemess-

senen Größen mit realen in Verbindung gesetzt werden. Als Literaturwert wird hierbei die Gitterkonstante von Gold von $a = 408$ pm verwendet [21]. Der Vergleich von gemessenen Strukturen des Goldes mit dem Literaturwert ergibt einen Korrekturfaktor, der allgemein für Messungen mit diesem STM verwendet werden kann.

Die Kalibrierung der z-Richtung wird erstellt, indem an einem Bild mit mehreren Stufen ein Höhenprofil senkrecht zu den Stufenkanten aufgenommen wird. Die Höhe einer Stufe entspricht dabei der Höhe einer monoatomaren Goldschicht. Aus der Gitterkonstante lässt sich die Höhe einer monoatomaren Schicht als $h = \frac{a}{\sqrt{3}} = 235$ nm theoretisch ermitteln [22]. Durch Division der theoretischen Höhe durch die gemessene wird der Korrekturfaktor erhalten.

Analog wird die Kalibrierung der x- und y-Richtungen erstellt, indem auf einem Bild mit atomarer Auflösung ein Höhenprofil über mehrere Goldatome aufgenommen wird. Der berechnete Wert von $x = y = \frac{a}{\sqrt{2}} = 0,288$ nm [22] wird durch die mittlere gemessene Distanz zwischen zwei Goldatomen dividiert. Aufgrund der Symmetrie der hexagonalen Struktur der Goldoberfläche sollte die theoretische Distanz zwischen zwei Goldatomen sowohl für x- als auch für y-Richtung gleich sein. Dies ist allerdings nur korrekt, wenn die Kalibrierung auf einem ideal hexagonalen Goldgitter vorgenommen wird. Handelt es sich bei dem verwendeten Bild um einen Ausschnitt, in dem eine Domänengrenze zwischen fcc und hcp zu sehen ist, so ist die hexagonale Struktur verzerrt und die Abstände zwischen den Atomen können in die x- und y-Richtung abweichen.

Zudem können STM-Aufnahmen aufgrund eines Drifts verzerrt sein. Dadurch entsteht ein Fehler, der in y-Richtung größer ist als in x-Richtung, weil die Rastergeschwindigkeit in y-Richtung kleiner ist. Der x-Wert ist im allgemeinen also genauer. Sind beide Werte ähnlich und haben eine Abweichung von unter 10 % zueinander, so kann der Mittelwert über x- und y-Richtung verwendet werden. Weichen sie jedoch stark voneinander ab, so müssen x- und y-Richtung einer Aufnahme separat kalibriert werden.

Es ist ferner zu beachten, dass der verwendete piezoelektrische Scanner temperaturabhängig ist. Die Temperatur am Scanner erreicht bei etwa 110 K an der Probe eine Temperatur von etwa 284 K und bei etwa 305 K an der

Probe eine Temperatur von etwa 293 K. Es werden daher unterschiedliche Korrekturfaktoren für unterschiedliche Probentemperaturen erhalten.

Tabelle 1: Korrekturfaktoren für Aufnahmen auf der Au(111)-Oberfläche mit dem SPM 150 Aarhus bei drei unterschiedlichen Scannertemperaturen.

Temperatur [K]	z-Richtung	x-Richtung	y-Richtung
288	$0,919 \pm 0,028$	$1,208 \pm 0,015$	$1,408 \pm 0,019$
285	$0,984 \pm 0,054$	$0,918 \pm 0,016$	$0,714 \pm 0,020$
284	$0,885 \pm 0,016$		

Die Kalibrierung wurde für Aufnahmen bei Scannertemperaturen von 288 K und 285 K sowie für die z-Richtung bei 284 K durchgeführt, die erhaltenen Korrekturfaktoren sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Kalibrierung wurde auf einer Grenze zwischen fcc- und hcp-Domänen durchgeführt, die Atome waren somit nicht ideal hexagonal angeordnet und dadurch ist die Kalibrierung ungenau. Der große Unterschied zwischen den Korrekturfaktoren in x- und y-Richtung ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Aufnahmen bei falschen Scanparametern wie beispielsweise einer zu niedrigen Scangeschwindigkeit aufgenommen wurden und dadurch verzerrt wurden. Es müsste somit eine neue Kalibrierung auf einer fcc-Domäne erstellt werden, bei der der Unterschied zwischen der x- und y-Richtung nicht signifikant größer ist als die Standardabweichung zwischen mehreren Abstandsmessungen in eine Richtung.

Für die Kalibrierung von STM-Aufnahmen bei Raumtemperatur wurde ein Mittelwert von 1,308 verwendet, da die einzelnen Korrekturfaktoren nur um 7,1 % vom Mittelwert abweichen und somit eine Mittelwertbildung noch zulässig ist. Bei tieferen Temperaturen hingegen mussten die Korrekturfaktoren jeweils separat für x- und y-Richtung verwendet werden, da diese zu stark voneinander abwichen.

Zudem besteht ein sehr großer Unterschied zwischen den Korrekturfaktoren für unterschiedliche Temperaturen. Dieser könnte ebenfalls damit zusammenhängen, dass bei den falschen Scanparametern aufgenommen wurde. Sollte dieser Unterschied jedoch auch bei Bildern ohne sichtbare Verzerrungen bestehen, so sollte die Temperaturregelung des Piezoelements überprüft werden.

3.1.3 Bestimmung der Bedeckung auf einer Goldoberfläche

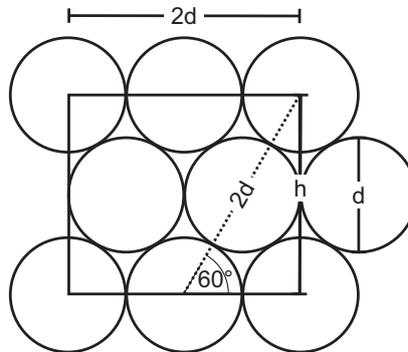


Abbildung 5: Größe einer rechteckigen Einheitszelle mit Höhe h und Breite $2d$ (d ist der Durchmesser eines Goldatoms) auf der hexagonalen Au(111)-Oberfläche.

In den folgenden Kapiteln wird mehrmals die Bedeckung einer Oberfläche bestimmt, indem die Anzahl von Adsorbatatomen in einer STM-Aufnahme in Relation zu einer konstanten Größe gesetzt wird. Dazu bietet sich die Anzahl der Goldatome in derselben STM-Aufnahme an, die aus der Fläche der Aufnahme bestimmt wird. Dazu ist die Kenntnis der Einheitszelle von Gold notwendig. Zur Bestimmung des Flächeninhaltes ist es günstig, nicht die kleinste (hexagonale) Elementarzelle der Au(111)-Goldoberfläche, sondern eine rechteckige Einheitszelle zu wählen (Abbildung 5).

$$h = 2d \cdot \sin 60^\circ \quad (3)$$

$$N(\text{Goldatome}) = 4 \cdot \frac{1\text{nm}^2}{2d \cdot 2d \cdot \sin 60^\circ} \quad (4)$$

Die Höhe h dieser Zelle kann aus dem Durchmesser d nach Gleichung 3 berechnet werden. Demnach berechnet sich die Anzahl Goldatome in einem Bild der Fläche von 1 nm^2 aus dem Durchmesser der Goldatome durch Gleichung 4, wobei mit dem Koeffizienten 4 berücksichtigt wird, dass in der gewählten Einheitszelle vier Goldatome zu finden sind. Mit einem lateralen Durchmesser eines Goldatoms von $0,288\text{ nm}$ (s. Kapitel 3.1.2) entspricht dies $13,9$ Goldatomen auf einer Fläche von 1 nm^2 . Die Fläche der Aufnahme in nm^2 kann also mit $13,9$ multipliziert werden, um die Anzahl der darin befindlichen Goldatome zu erhalten.

3.2 D₂O auf Gold

3.2.1 Abhängigkeit der Größe und Anzahl der Wassercluster von den experimentellen Parametern

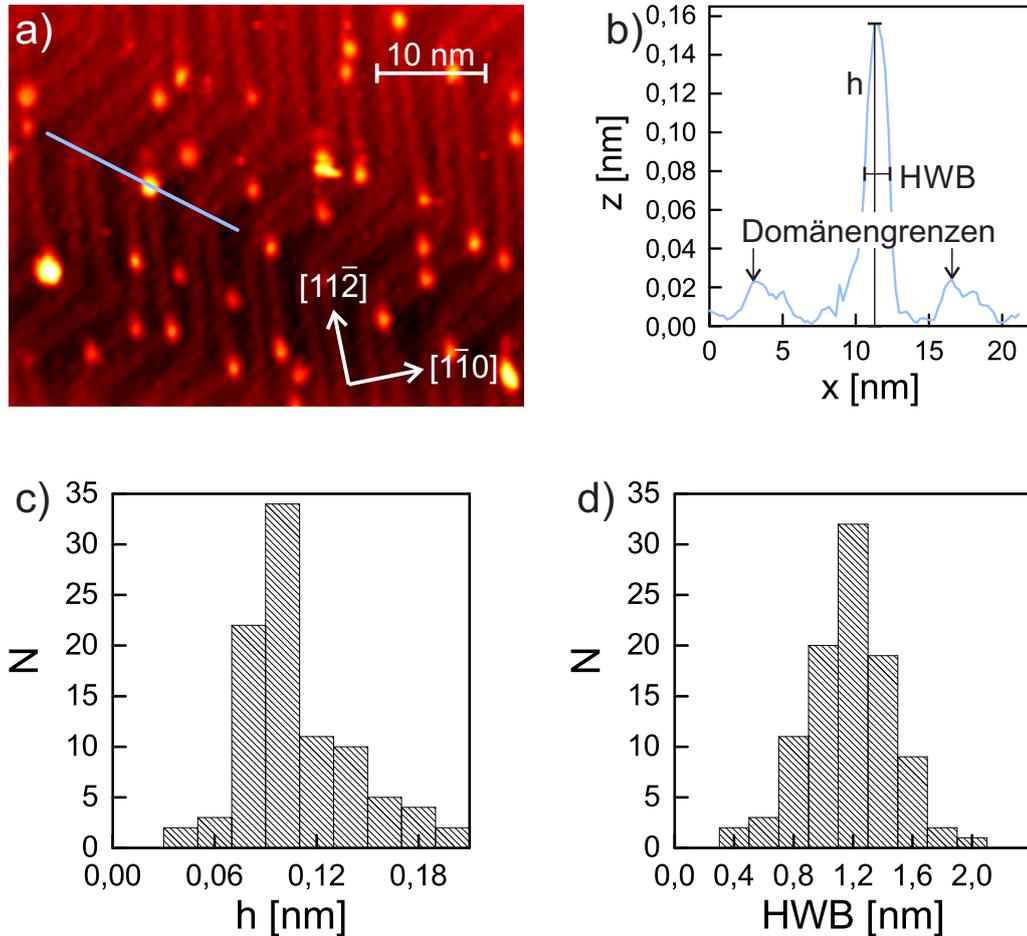


Abbildung 6: Untersuchung der Größen der Adsorbate auf der Goldoberfläche nach 22 Sekunden Aufdampfzeit des Wassers bei $T_{ads}=110$ K bis 120 K und $p_{mol} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar, a) STM-Aufnahme der wasserbedeckten Goldoberfläche bei $I = 90$ pA, $U = 89$ mV, mit Höhenprofil senkrecht zu den Rekonstruktionsschichten über einem Adsorbat in einem Ellbogen, b) Höhenprofil aus a) mit eingezeichneter Höhe h und Halbwertsbreite HWB des Adsorbats sowie markierten Domänengrenzen, c) Verteilung der Höhen und d) der Halbwertsbreiten der Adsorbate auf einer Gesamtfläche von $2,3 \cdot 10^4$ nm².

Beim ersten untersuchten Adsorbat handelte es sich um D₂O (im Folgenden Wasser). Dieses wurde bei einer Aufdampftemperatur T_{ads} von 110 K bis 120 K auf die Goldoberfläche aufgedampft, da sich bei dieser Temperatur

amorphes Eis ausbildet, welches gut als Modell für flüssiges Wasser geeignet ist [23]. Im Folgenden wird untersucht, inwieweit der Druck beim Aufdampfen sowie die Häufigkeit des Aufdampfens die Bedeckung der Goldoberfläche beeinflusst haben.

Es wurde zunächst eine kleine theoretische Bedeckung von 0,05 ML gewählt, indem Wasser bei einem Druck in der Molekülaufdampfkammer von $p_{mol} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar auf Au(111) aufgedampft wurde (vgl. Gleichung 2). Das Wasser bildete kleine Erhöhungen auf der Oberfläche, bevorzugt in den Ellbogen oder Domänengrenzen der Goldoberfläche (Abbildung 6 a)). Ihre Höhe und Halbwertsbreite wurde bestimmt, indem über eine Erhöhung ein Höhenprofil aufgenommen wurde (Abbildung 6 b)).

Der Literaturwert für die Halbwertsbreite von Wassermonomeren liegt bei 0,5 nm, der von Di- und Trimeren bei etwa 1 nm auf Cu(111) [25]. Die Halbwertsbreite auf Au(111) weicht vermutlich aufgrund der unterschiedlichen Gitterkonstanten von Kupfer und Gold [21] leicht ab, liegt aber bei einem vergleichbaren Wert, da die Cu(111)- und Au(111)-Oberfläche ähnliche Wechselwirkungen mit Wasser aufweisen [26].

Die scheinbare Höhe in der STM-Aufnahme hängt von den Tunnelparametern ab und steigt ab einem Spannungsbereich von etwa 2 V nichtlinear an [27], sodass die Literaturwerte mit den gefundenen Werten nur vergleichbar sind, wenn diese Parameter in einem ähnlichen Bereich liegen wie die hier experimentell eingestellten. Der Literaturwert für die Höhe von Wassermonomeren auf Au(111) liegt bei etwa $(0,13 \pm 0,01)$ nm ($U = 74$ mV und $I = 11$ pA) [20], während der für die Höhe dreidimensionaler Cluster auf Cu(111) bei 0,12 nm bis 0,25 nm liegt ($U = 214$ mV und $I = 21$ pA) [25]. Auch hier wieder kann der Wert für Wasser auf Cu(111) nicht direkt übertragen werden, die Größenordnung von etwa 0,1 nm für zweidimensionale Cluster und etwa 0,2 nm für dreidimensionale Cluster sollte aber auf Au(111) ähnlich sein. Messungen der Höhe auf Au(111) durch Stachiola et al. [29] ergaben ähnliche Werte, diese sind aber aufgrund der dort eingesetzten Spannung von etwa 5 V ist nicht mit den hier gemessenen vergleichbar.

Die Höhen und Halbwertsbreiten der Erhöhungen in mehreren Aufnahmen wurden in zwei Histogrammen zusammengefasst (vgl. Abbildungen 6 c) und

d)). 34 % der Erhöhungen haben hier eine Höhe von $(0,10 \pm 0,01)$ nm und 32 % der Erhöhungen haben eine Halbwertsbreite von $(1,2 \pm 0,1)$ nm. Daraus lässt sich folgern, dass bei dieser Bedeckung vornehmlich kleine zwei-dimensionale Wassercluster mit drei oder mehr Wassermolekülen vorliegen.

Die tatsächliche Bedeckung der Oberfläche bei diesen Aufdampfparametern wurde mit der theoretischen verglichen. Es wurde eine Bedeckung von einem Cluster auf einer Fläche von etwa (67 ± 5) nm² bzw. von $(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$ Clustern pro Goldatom erhalten (vgl. Kapitel 3.1.3). Um diese Bedeckung mit der zuvor theoretisch berechneten zu vergleichen, wurde die mittlere Fläche eines Clusters als Fläche eines Kreises mit einem Durchmesser von 1,2 nm genähert. Dadurch wurde eine Bedeckung von 0,016 ML berechnet, die etwa um einen Faktor von 3 von der theoretisch berechneten abweicht. Dies hängt vermutlich damit zusammen, dass nicht alle Moleküle, die auf die Oberfläche auftreffen, dort auch haften bleiben.

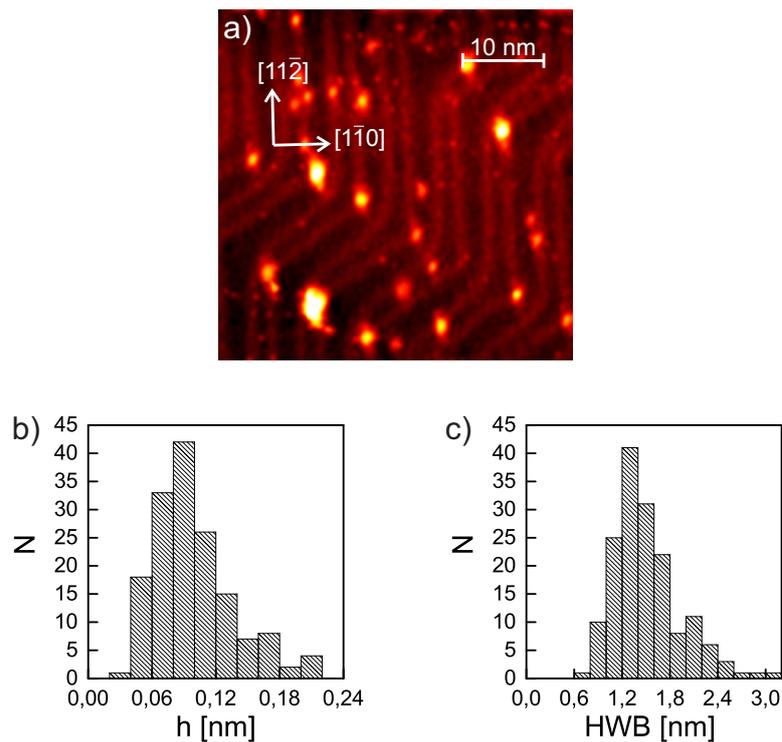


Abbildung 7: Untersuchung der Größen der Adsorbate nach 22 Sekunden Aufdampfzeit des Wassers bei 110 K bis 120 K und $p_{mol} = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar, a) STM-Aufnahme der wasserbedeckten Goldoberfläche bei $I = 70$ pA, $U = 74$ mV, b) Verteilung der Höhen h und c) der Halbwertsbreiten HWB der Cluster auf einer Gesamtfläche von $1,3 \cdot 10^4$ nm².

Um größere Cluster zu erhalten, wurde der Druck in der Molekülaufdampfkammer beim Aufdampfen des Wassers auf $p_{mol} = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar verdoppelt, um die doppelte Bedeckung zu erhalten. Analog zum vorherigen Vorgehen wurden auch hier die Höhen und Halbwertsbreiten der Adsorbate bestimmt und die Bedeckung der Oberfläche ausgewertet. Die Menge der Adsorbate auf der Oberfläche wirkt zunächst ähnlich wie bei der vorherigen Bedeckung (vgl. Abbildungen 6 a) und 7 a)). Die berechnete Bedeckung von einem Cluster auf einer Fläche von (60 ± 10) nm² bzw. von $(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$ Clustern pro Goldatom (unabhängig von der Größe der Cluster) ist nur um einen Faktor von 1,2 größer als bei der vorherigen Bedeckung. Der starke Fehler des Werts zeigt, dass sich die Bedeckung in unterschiedlichen Aufnahmen stark unterscheidet und die Oberfläche somit ungleichmäßig bedeckt ist.

Die Höhenverteilung in Abbildung 7 b) zeigt wider Erwarten eine leichte Verschiebung hin zu niedrigeren Clustern, so haben hier 26 % der Cluster eine Höhe von $(0,09 \pm 0,01)$ nm. Diese Verschiebung ist vermutlich auf eine Änderung der Tunnelspannung zwischen den beiden Messtagen von $U = 89$ mV zu $U = 74$ mV zurückzuführen. Es gibt aber auch mehr Cluster mit größeren Höhen, so finden sich im Histogramm Höhen von bis zu 0,24 nm. Die Verteilung der Halbwertsbreite in Abbildung 7 c) zeigt hingegen eine Zunahme der Clusterbreiten, so haben nun 25 % der Cluster eine Halbwertsbreite von $(1,3 \pm 0,1)$ nm und es gibt insbesondere deutlich mehr Cluster mit Halbwertsbreiten von über 1,8 nm.

Dies deutet darauf hin, dass sich wie zuvor überwiegend zweidimensionale Wassercluster ausbilden, diese aber nun mehr Wassermoleküle enthalten. Zudem deuten die größeren Höhen darauf hin, dass sich nun auch einige dreidimensionale Cluster ausgebildet haben. Die Entstehung dreidimensionaler Cluster hängt mit der Hydrophobie der Goldoberfläche zusammen, aufgrund derer die Anziehungskräfte zwischen den Wasseratomen stärker sind als die zwischen Wasser und der Goldoberfläche [28]. Die Bildung ausgedehnter zweidimensionaler Wassercluster findet deshalb kaum statt, sondern es bilden sich dreidimensionale Cluster, bis die Bedeckung hoch genug ist, um die Goldoberfläche vollständig mit einer sogenannten Doppellage (engl. bilayer) zu benetzen [29].

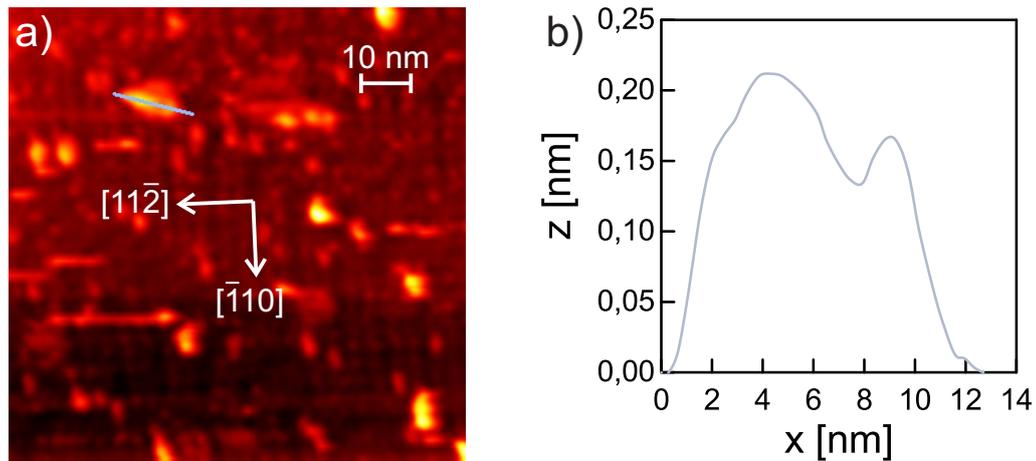


Abbildung 8: Größe eines ovalen Clusters auf einer wasserbedeckten Goldoberfläche nach zweimaliger Aufdampfzeit des Wassers von 22 Sekunden bei 110 K bis 120 K und $p_{mol} = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar, a) STM-Aufnahme bei $I = 50$ pA, $U = 71$ mV, mit Höhenprofil über einem Cluster (blaue Linie), b) Höhenprofil des Clusters aus Abbildung a).

Die Menge des Wassers wurde nun erneut erhöht, indem bei gleichem Druck das Wasser zweimal für jeweils 22 Sekunden zwischen 110 K und 120 K bei $p_{mol} = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar aufgetragen wurde. Die Aufnahmen bei dieser Bedeckung zeigen sehr viele große Cluster (Abbildung 8 a)). Neben weitestgehend runden Clustern finden sich nun auch eher ovale Formen, so beispielsweise der Cluster, über den das Höhenprofil aufgenommen wurde (Abbildung 8 b)). Dieses zeigt zwei Maxima, die darauf hindeuten, dass dieser Cluster durch Zusammenschluss zweier kleinerer Cluster entstanden sein könnte. Die Fischgräten-Rekonstruktion ist durch die hohe Bedeckung zu großen Teilen verdeckt, aber immer noch sichtbar, sodass die Bedeckung niedriger ist als eine Monolage.

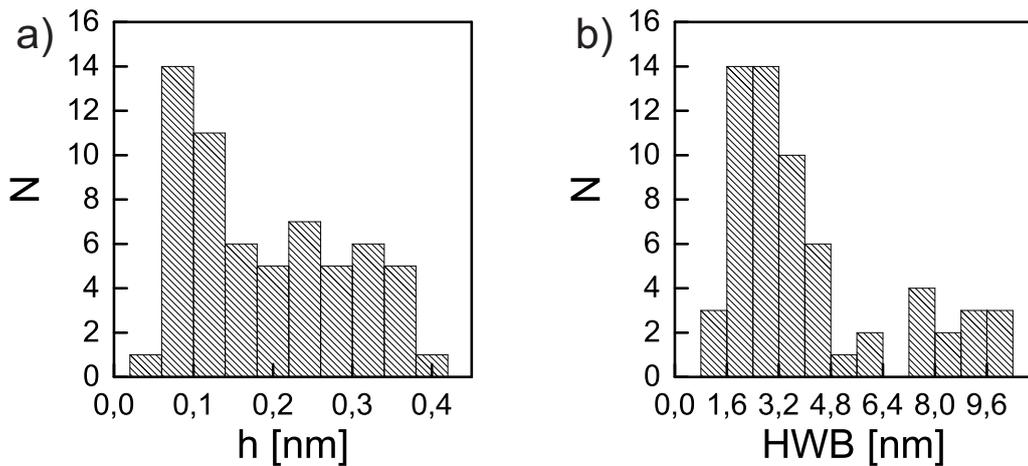


Abbildung 9: Untersuchung der Größen der Adsorbate nach zweimaliger Aufdampfzeit des Wassers von 22 Sekunden bei 110 K bis 120 K und $p_{mol} = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar, a) Verteilung der Höhen h und b) der Halbwertsbreiten HWB der Cluster auf einer Gesamtfläche von $3,9 \cdot 10^6$ nm².

Die Höhe und Halbwertsbreite der Adsorbate wurde durch Höhenprofile untersucht. Aus der Höhenverteilung in Abbildung 9 a) lässt sich ableiten, dass 42 % der untersuchten Cluster mit einer Höhe von bis zu $(0,12 \pm 0,02)$ nm zweidimensional sind, die meisten Cluster jedoch von mehr Lagen Wasser gebildet werden. So haben 11 % eine Höhe von $(0,24 \pm 0,02)$ nm und werden vermutlich von 2 Lagen Wasser gebildet, und es weisen insbesondere 29 % der Cluster eine Höhe von $(0,28 \pm 0,02)$ nm und mehr auf. Solche hohen Cluster wurden bei vorherigen Bedeckungen nur in Einzelfällen gefunden.

Die Verteilung der Halbwertsbreiten in Abbildung 9 b) zeigt, dass nur noch 5 % der untersuchten Cluster eine Breite von $(1,2 \pm 0,4)$ nm aufweisen, die zuvor am häufigsten vertretene Halbwertsbreite. Jeweils 23 % der Cluster haben nun eine Halbwertsbreite von $(2 \pm 0,4)$ nm bzw. $(2,8 \pm 0,4)$ nm, es sind aber auch deutlich breitere Cluster anzutreffen. Durch das zweifache Aufdampfen des Wassers haben sich also sowohl höhere als auch breitere Cluster gebildet.

Die Untersuchung kleiner Cluster war allerdings nicht trivial, da diese durch Wechselwirkungen zwischen Spitze und Wasser häufig verzerrt oder durch Störungen überlagert waren. Es ist also anzunehmen, dass die Anzahl niedriger und schmaler Cluster in dieser Statistik etwas nach unten verfälscht ist.

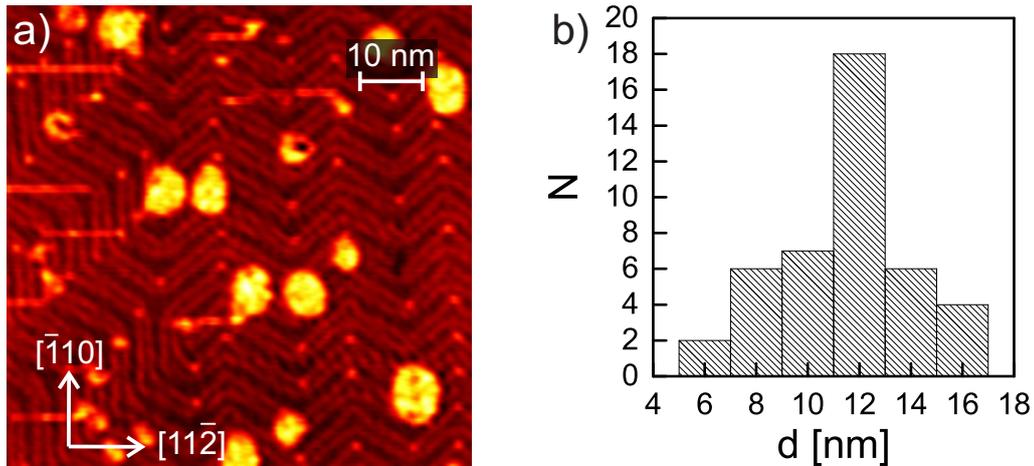


Abbildung 10: Form und Größe von Clustern nach dreimaliger Aufdampfzeit des Wassers von 22 Sekunden bei 110 K bis 120 K und $p_{mol} = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar, a) STM-Aufnahme einer wasserbedeckten Goldoberfläche bei $I = 40$ pA, $U = -71$ mV, b) Verteilung der Durchmesser d der Cluster an der breitesten Stelle auf einer Gesamtfläche von $2,9 \cdot 10^6$ nm².

Es wurde nun untersucht, ob noch größere Cluster erhalten werden können, wenn das Wasser dreimal statt zweimal aufgetragen wird. Abbildung 10 a) zeigt das Resultat dieser Untersuchung. Auf der Oberfläche sind überwiegend sehr große Cluster zu sehen, während in den Ellbogen meist Wassermonomere vorliegen. Im Gegensatz zu den STM-Aufnahmen bei zweimaligem Aufdampfen des Wassers ist hier die Fischgräten-Rekonstruktion deutlich sichtbar. Im Bild sind Wechselwirkungen der Spitze mit dem Wasser zu sehen, und das Innere der Cluster in beiden Bildteilen ist verrauscht. Dies hängt damit zusammen, dass Abbildung 10 a) bei negativer Spannung aufgenommen wurde, wodurch die Wechselwirkungen zwischen Spitze und Wasser sehr stark sind. Die Höhe und Halbwertsbreite der Cluster wurde deshalb nicht ausgewertet.

Stattdessen wurde der Durchmesser der Cluster an der breitesten Stelle (am tiefsten Punkt des Clusters im Höhenprofil) bestimmt, um zu überprüfen, ob diese größer sind als die Cluster bei kleineren Bedeckungen. Das Histogramm in Abbildung 10 b) zeigt, dass 41 % der Cluster einen Durchmesser von (12 ± 1) nm an der breitesten Stelle haben. Der Durchmesser der Cluster ist somit um eine Größenordnung höher, als die Halbwertsbreite der Cluster bei der kleinsten untersuchten Bedeckung in Abbildung 6. Der Durchmesser und die Halbwertsbreite sind zwar nicht äquivalent, es kann daran aber

abgeschätzt werden, dass diese Cluster deutlich größer sind als die Cluster bei der kleinsten untersuchten Bedeckung. Die Clusterflächen wurden durch die Näherung berechnet, dass es sich bei den Clustern um Kreise handelt, deren Durchmesser jeweils bekannt war. Es wurde so auf einer Fläche von $2,9 \cdot 10^4 \text{ nm}^2$ eine Bedeckung von 0,17 ML bestimmt.

Es wurde also nachgewiesen, dass sich durch die Erhöhung der Aufdampfhäufigkeit tatsächlich größere Cluster bilden. Diese sind aber bereits so groß, dass sie sich mit den hier verwendeten Tunnelparametern nur schwierig durch das STM darstellen lassen. Für weitere Untersuchungen insbesondere zusammen mit Lithium könnten kleinere Cluster von Vorteil sein (vgl. Kapitel 4).

3.2.2 Untersuchung von Wasserclustern an Stufenkanten

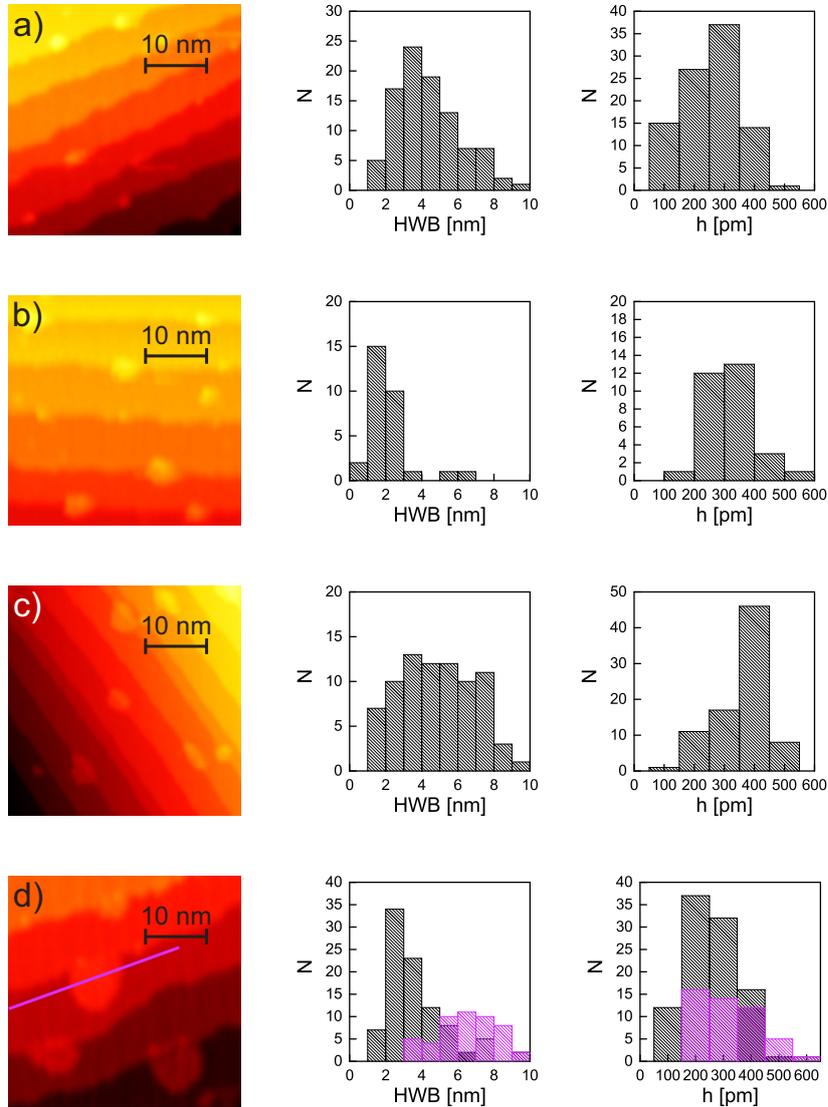


Abbildung 11: Abhängigkeit der Größe von Clustern an Stufenkanten vom Druck in der Molekülaufdampfkammer beim Aufdampfen des Wassers p_{mol} sowie von der Aufdampfhäufigkeit H_A , jeweils Ausschnitt einer STM-Aufnahme von wasserbedeckten Stufenkanten sowie Histogramm der Halbwertsbreiten HWB und Clusterhöhen h , a) $p_{mol} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar, $H_A = 1$, STM-Aufnahme bei $I = 50$ pA, $U = 61$ mV, b) $p_{mol} = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar, $H_A = 1$, STM-Aufnahme bei $I = 90$ pA, $U = -74$ mV, c) $p_{mol} = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar, $H_A = 2$, STM-Aufnahme bei $I = 70$ pA, $U = 69$ mV, d) $p_{mol} = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar, $H_A = 3$, STM-Aufnahme bei $I = 80$ pA, $U = 71$ mV, die violetten Balken in beiden Histogrammen beziehen sich auf Höhenprofile, die an der Unterseite einer Stufenkante aufgenommen wurden (Beispiel s. STM-Aufnahme).

Die vorherigen Untersuchungen von Wasserclustern wurden alle auf Terrassen durchgeführt. Die Goldoberfläche weist aber auch Stufenkanten auf, an denen sich auch bei kleinen Bedeckungen größere Cluster bilden. Es handelt sich dabei um einen kinetischen Prozess, wobei die Energiebarriere für eine Diffusion zu einer Stufenkante hin und auf die Oberseite einer Stufenkante kleiner ist, als die Energiebarriere für die Rückdiffusion. Die konkreten Energiebarrieren auf einer Pt(111)-Oberfläche wurden für Wasser von Árnadóttir et al. [30] theoretisch berechnet, und es kann angenommen werden, dass für Au(111) ein ähnlicher Prozess abläuft, da es sich dabei ebenfalls um ein spätes Übergangsmetall mit hydrophoben Eigenschaften handelt.

Die Größe der Cluster an den Stufenkanten soll im Folgenden für die im vorigen Kapitel diskutierten Bedeckungen untersucht werden. Die Cluster wurden parallel zu den Stufenkanten vermessen, da nur so eine gerade Basislinie unter den Clustern mit hinreichender Genauigkeit ermittelt werden konnte.

Das Resultat in Abbildung 11 zeigt zunächst keinen Zusammenhang zwischen den experimentellen Parametern und der Halbwertsbreite. So haben bei einem kleinen Druck und einmaligem Aufdampfen in a) 25 % der Cluster eine Halbwertsbreite von $(3,5 \pm 0,5)$ nm, bei einem höheren Druck und einmaligem Aufdampfen in b) 33 % der Cluster eine Halbwertsbreite von $(2,5 \pm 0,5)$ nm, bei zweimaligem Aufdampfen in c) 16 % der Cluster eine Halbwertsbreite von $(3,5 \pm 0,5)$ nm und bei dreimaligem Aufdampfen in d) 34 % der Cluster eine Halbwertsbreite von $(2,5 \pm 0,5)$ nm. Das Histogramm in c) zeigt allerdings eine breite Streuung der Daten. Dies lässt einerseits die Schlussfolgerung zu, dass mehr Daten für eine statistisch signifikante Aussage notwendig wären. Andererseits kann dies darauf hindeuten, dass die Halbwertsbreite von der Bedeckung unabhängig ist und im Rahmen der hier untersuchten experimentellen Parameter nur um einen stabilen Wert schwankt. Dies muss eventuell mit anderen experimentellen Parametern und einer größeren Datenmenge untersucht werden.

Hingegen korreliert die untersuchte Höhe mit der Bedeckung zumindest für die ersten drei Werte. Die Cluster haben bei den experimentellen Parametern in Abbildung 11 a) zu 39 % eine Höhe von (300 ± 50) pm, in b) zu 43 % eine Höhe von (350 ± 50) pm und in c) zu 55 % eine Höhe von (400 ± 50) pm. Bei dreimaligem Aufdampfen des Wassers in Abbildung d) sind die Cluster

wieder deutlich kleiner, 37 % haben hier eine Höhe von (200 ± 50) pm.

Gleichzeitig tritt beim dreifachen Aufdampfen des Wassers eine neue Form der Clusterbildung an den Stufenkanten auf. Bei einigen Clustern lagert sich das Wasser nicht primär an der Oberseite der Stufenkante an, sondern der größte Anteil der Clusterfläche bildet sich auf der Unterseite der Stufenkante aus. Die Höhe dieser Cluster wurde durch Messung an der Unterseite der Stufenkanten bestimmt (vgl. violette Linie in Abbildung 11 d)).

In den Histogrammen in Abbildung 11 d) sind violett die Höhen und Halbwertsbreiten dieser Cluster eingezeichnet. Die Höhen sind ähnlich wie die der Cluster an den Oberseiten der Stufenkanten, so haben hier 33 % der Cluster eine Höhe von (200 ± 50) pm. Die Halbwertsbreite ist hingegen höher als die der Cluster bei allen anderen Bedeckungen, so haben hier 22 % der Cluster eine Halbwertsbreite von $(6,5 \pm 0,5)$ nm. In Zusammenhang damit, dass die Höhen der Cluster bei dreimaligem Aufdampfen des Wassers im Vergleich zum zweimaligen Aufdampfen wieder gesunken sind, kann vermutet werden, dass es eine kritische Bedeckung gibt, ab der das Wachstum der Cluster in die Horizontale und über Stufenkanten hinweg günstiger ist, als das Höhenwachstum. Diese These kann überprüft werden, indem bei Bedeckungen zwischen denen in Abbildung 11 c) und d) Cluster an Stufenkanten auf einen Zusammenhang zwischen der Clusterhöhe und dem Auftreten breiter Cluster an der Unterseite von Stufenkanten untersucht werden.

3.3 Lithium auf Gold

3.3.1 Größe und Form der Lithiumadsorbate

Beim zweiten untersuchten Adsorbat handelt es sich um Lithium. In diesem Kapitel soll dieses anhand seiner Größe und Form charakterisiert werden.

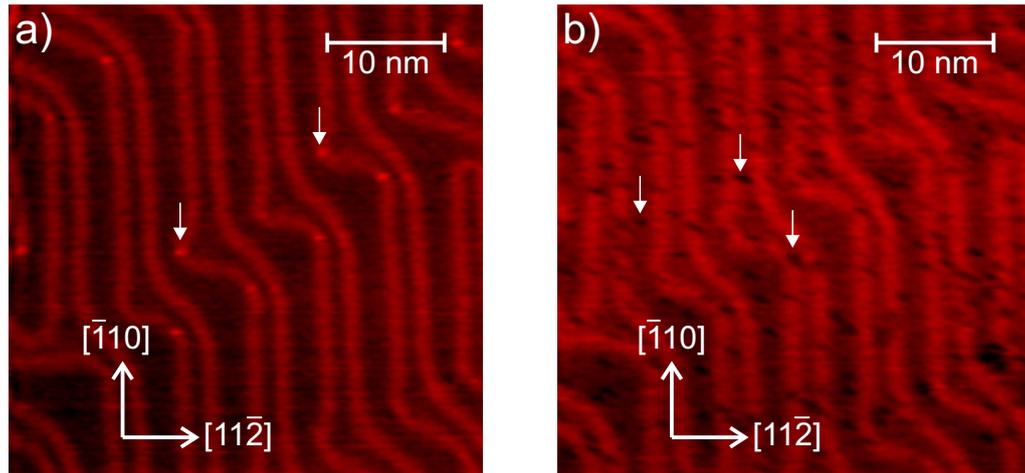


Abbildung 12: Abhängigkeit der STM-Aufnahme einer lithiumbedeckten Goldoberfläche von den Tunnelparametern, Aufdampfzeit von 4 Minuten bei $T_{ads} = 298$ K, einige Adsorbate sind in beiden Aufnahmen jeweils durch weiße Pfeile markiert, a) $I = 340$ pA, $U = -91$ mV, b) $I = 270$ pA, $U = -110$ mV.

Lithium wurde zunächst bei Raumtemperatur ($T_{ads} = 298$ K) auf die Goldoberfläche aufgedampft. Bei Tunnelspannungen von $|U| \geq 110$ mV waren nur Erhöhungen in den Ellbogen der Fischgräten-Rekonstruktion zu beobachten (Pfeile in Abbildung 12 a)). Bei Tunnelspannungen von $|U| \leq 91$ mV wurden viele dunkle Vertiefungen sichtbar (Pfeile in Abbildung 12 b)), die die Goldoberfläche scheinbar unselektiv bedeckten. Darauf hatte die Richtung des Stromflusses, also das Vorzeichen der Tunnelspannung, keinen Einfluss, ebenso wenig wie die Stromstärke I . Bei den Erhöhungen handelt es sich vermutlich um Fremdadsorbate, da auch bei Aufnahmen der reinen Goldoberfläche solche Erhöhungen in kleiner Anzahl vorhanden sind (vgl. Kapitel 3.1.1).

Da die Vertiefungen hingegen erst nach dem Aufdampfen von Lithium auftreten und in großer Zahl vorhanden sind (vgl. Kapitel 3.3.3), kann angenommen werden, dass es sich dabei um Lithium handelt. Atome auf der

Oberfläche können durchaus als Vertiefungen dargestellt werden, da STM-Aufnahmen nicht die tatsächliche Oberflächentopographie abbilden, sondern die lokale elektronische Zustandsdichte. Wird diese durch die Präsenz eines elektronegativen Atoms (beispielsweise Sauerstoff) verringert, so wird das Atom als Vertiefung angezeigt [31]. Li^+ -Ionen sind Elektronenakzeptoren und können die lokale elektronische Zustandsdichte herabsenken, es scheint also plausibel, dass sie als Vertiefungen dargestellt werden.

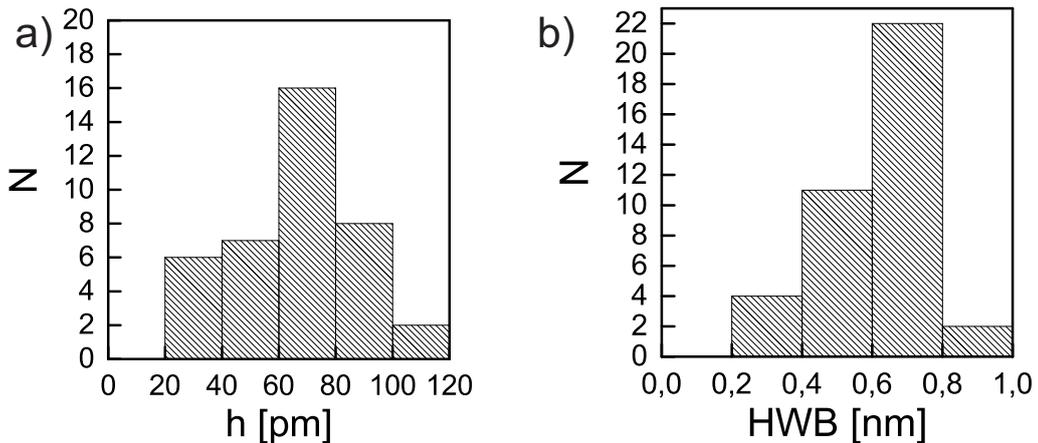


Abbildung 13: Größe der als Vertiefungen angezeigten Lithiumatome, a) Verteilung der Höhen h und b) der Halbwertsbreiten HWB der Lithiumatome auf einer Gesamtfläche von 438 nm^2 .

Die Größe der Vertiefungen wurde bestimmt (Abbildung 13). Demnach haben 40 % der Vertiefungen eine Tiefe von $(70 \pm 10) \text{ pm}$ und 55 % eine Halbwertsbreite von $(0,7 \pm 0,1) \text{ nm}$. Diese Werte erscheinen für Lithiumionen zunächst sinnvoll, da sie somit deutlich kleiner sind als kleine Moleküle (vgl. Kapitel 3.2.1). Ein Vergleich mit Literaturwerten ist allerdings nur bedingt möglich, da keine Quellen mit einer vergleichbaren Versuchsdurchführung vorliegen. Simic-Milosevic et al. [32] fanden zwar nach Aufdampfen von Lithium auf $\text{Ag}(001)$ bei 8 K ähnliche Werte für Lithiummonomere ($h = 45 \text{ pm}$, $HWB = 0,6 \text{ nm}$), dort wurden die Lithiumatome aber bei $U = 300 \text{ mV}$ und $I = 50 \text{ pA}$ untersucht und bei diesen Tunnelparametern als Erhöhungen dargestellt.

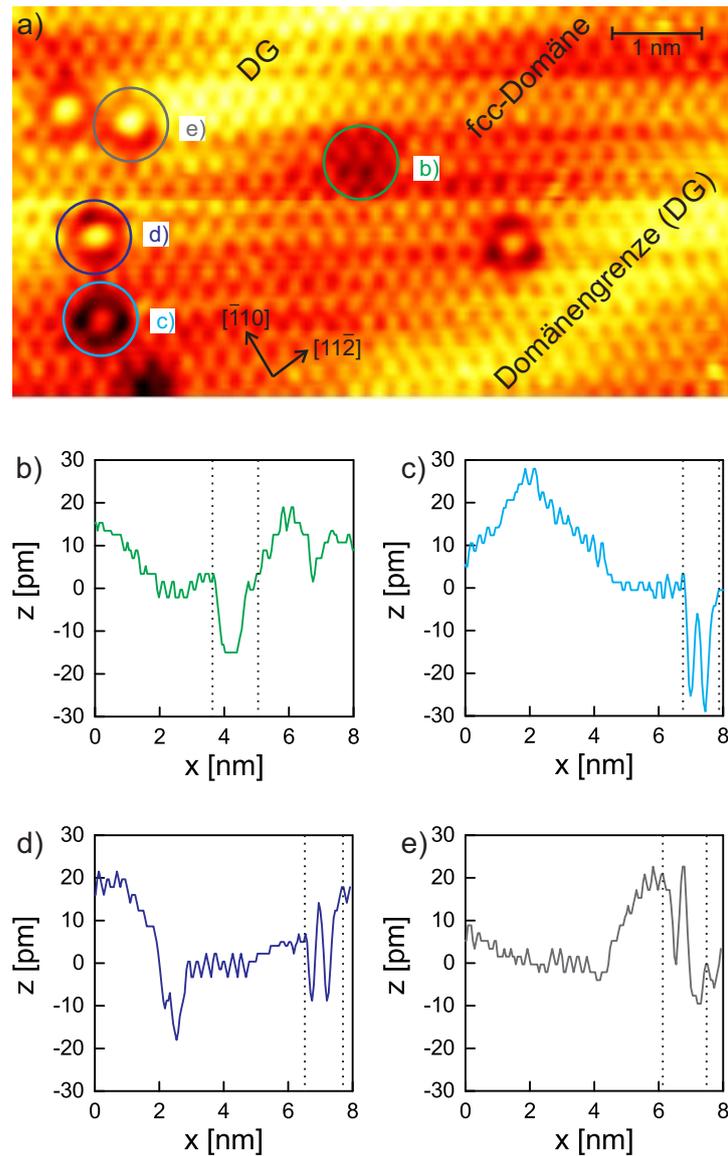


Abbildung 14: Größenbestimmung von Lithiummonomeren mit charakteristischer sombreroformiger Gestalt nach einer Aufdampfzeit von 4 Minuten bei $T_{ads} = 298$ K, a) STM-Aufnahme bei $I = 210$ pA, $U = -91$ mV, mit einem dunklen Bereich (fcc-Domäne) und zwei hellen Bereichen (Domänengrenzen), b-e) Höhenprofile der in der Aufnahme markierten Adsorbate, b) Adsorbat in fcc-Domäne, c) Adsorbat neben Domänengrenze, d) Adsorbat seitlich auf Domänengrenze, e) Adsorbat mittig auf Domänengrenze, jeweils mit angedeuteten Grenzen des jeweiligen Adsorbats (gestrichelte Linien), die Höhe der fcc-Domäne wurde jeweils als Nullpunkt gesetzt.

In einigen Fällen wurden auch Adsorbate auf der Oberfläche gefunden, die nicht als Vertiefungen dargestellt wurden. Vermutlich wurde die Form dabei durch die Spitzenbeschaffenheit beeinflusst, da kein Zusammenhang zu Tunnelparametern oder Position auf der Oberfläche bestand. Sie wiesen eine charakteristische sombreroartige Gestalt auf, bei der eine ringförmige Mulde eine kreisförmige Erhöhung umgibt (Abbildung 14 a)). Die atomare Struktur der Goldoberfläche ist unter der Adsorbatstruktur zu sehen, was damit zusammenhängt, dass in der Aufnahme die elektronische Zustandsdichte des Adsorbats dargestellt wird. Diese beeinflusst zwar die lokale elektronische Zustandsdichte, löscht die darunterliegende Zustandsdichte des Goldes aber nicht vollständig aus.

Höhenprofile über den Adsorbaten in dieser Aufnahme (Abbildungen 14 b-e)) wurden aufgenommen, um die Größe der Adsorbate zu untersuchen. Hierbei zeigt Abbildung 14 b) ein Adsorbat, das vollständig in einer fcc-Domäne liegt, c) ein Adsorbat in der Nähe der Domänengrenze und d) und e) jeweils ein Adsorbat auf der Domänengrenze, wobei d) am Rand der Grenze liegt. Die Grenzen der Adsorbate wurden in den Höhenprofilen markiert.

Im Gegensatz zu den anderen Adsorbaten im Bild weist das Adsorbat in der fcc-Domäne (Abbildung 14 b)) keine Erhöhung in der Mitte auf. Möglicherweise befindet sich dieses Lithiumatom nicht auf der Goldoberfläche, sondern in einer oberflächennahen Lage, da zum einen das Gold in diesem Bereich vollständig atomar aufgelöst ist und sich zum anderen das Zentrum genau auf einem Gitterplatz von Gold befindet. Dieses Adsorbat wurde deshalb in der folgenden Auswertung der Größen nicht berücksichtigt.

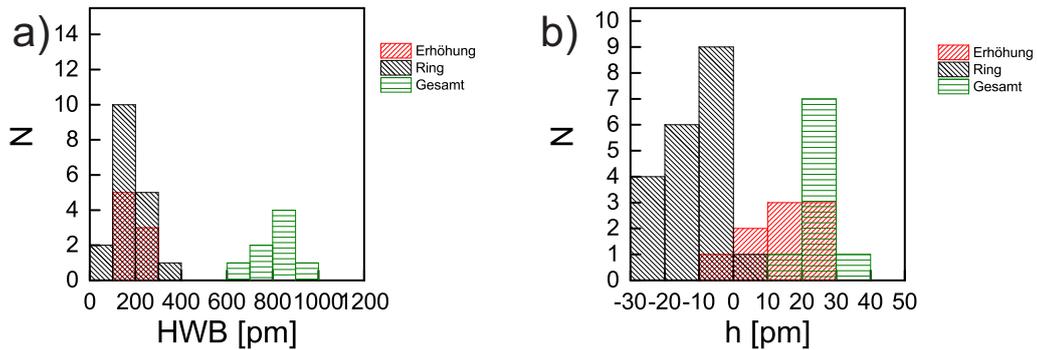


Abbildung 15: Größe der sombrero-förmigen Lithiumatome (grün) sowie separat Größen der ringförmigen Mulden (schwarz) und der Erhöhungen in der Mitte (rot), a) Verteilung der Halbwertsbreiten HWB und b) der Höhen h auf einer Fläche von 63 nm^2 .

In den Histogrammen in Abbildung 15 a) und b) finden sich separat die Tiefen und Halbwertsbreiten der ringförmigen Mulden (schwarze Balken) sowie die Höhen und Halbwertsbreiten der Erhöhungen in der Mitte (rote Balken). Die Höhe der fcc-Domäne der Goldoberfläche (vgl. Abbildung 14 a)) wurde dabei als Referenzpunkt für Höhenmessungen auf einen Wert von 0 gesetzt, deshalb sind die Höhen der Vertiefungen negativ. Die Halbwertsbreite eines gesamten Adsorbats (grüne Balken in Abbildung 15 a)) wurde auf der halben Höhe der Erhöhung in der Mitte bestimmt. Um die Gesamthöhe der Adsorbate (grüne Balken in Abbildung 15 b)) zu berechnen, wurde von der Höhe einer Erhöhung die mittlere Tiefe der Ringe zu beiden Seiten davon subtrahiert.

Die Ringe haben zu etwa 60 % eine Halbwertsbreite von $(150 \pm 50) \text{ pm}$ und zu etwa 50 % eine Tiefe von $(5 \pm 4) \text{ pm}$. Die Erhöhungen haben zu etwa 60 % eine Halbwertsbreite von $(150 \pm 50) \text{ pm}$ und zu je etwa 30 % eine Höhe von $(15 \pm 5) \text{ pm}$ beziehungsweise $(25 \pm 5) \text{ pm}$. Die gesamten Adsorbate haben zu etwa 40 % eine Höhe von $(850 \pm 50) \text{ pm}$ und zu etwa 80 % eine Höhe von $(25 \pm 5) \text{ pm}$. Die Statistik ist jedoch ungenau, da nur wenige Werte dafür vorliegen.

Die Erhöhungen liegen demnach nur wenig über der fcc-Domäne. Das Adsorbat in Abbildung 14 c) zeigt ein Adsorbat, dessen Mittelpunkt sogar tiefer liegt, als die umgebende Goldoberfläche. In den Abbildungen 14 d) und e) ist sichtbar, dass die Höhe der Erhöhung sowie die Tiefe des Rings stark von der darunterliegenden Goldoberfläche beeinflusst wird und so-

mit Adsorbate auf einer Domänengrenze (Abbildung 14 e)) höher sind, als Adsorbate neben (Abbildung 14 c)) oder auf der Seite (Abbildung 14 d)) einer Domänengrenze. Dadurch kommt in der Verteilung der Höhen (Abbildung 15 b)) für die Erhöhungen sowie die Vertiefungen eine recht starke Streuung zustande. Da in der Gesamthöhe hingegen die Höhe der Goldoberfläche unter dem Adsorbat durch Subtraktion wegfällt, ist die Streuung dort geringer. Demnach hängt die Höhe der Adsorbate vom tiefsten Punkt der ringförmigen Vertiefung bis zum höchsten Punkt der Erhöhung in der Mitte nicht von der Position des Adsorbats auf der Goldoberfläche ab.

Insgesamt sind die sombrero-förmigen Adsorbate niedriger und breiter als die als Vertiefungen angezeigten Adsorbate. Die Änderung der Spitzenbeschaffenheit kann demnach sowohl eine Änderung der Form, als auch eine Größenänderung der Lithiumadsorbate verursachen. Sollen also Lithium und Wasser gemeinsam aufgebracht werden, so muss eine ausführlichere Statistik der unterschiedlichen in STM-Aufnahmen vorkommenden Formen von Lithium erfolgen, damit in jedem Fall nur die Wechselwirkungen von Wasser und Lithium und nicht von Spitze und Lithium beobachtet werden.

3.3.2 Position des Lithiums auf dem Goldgitter

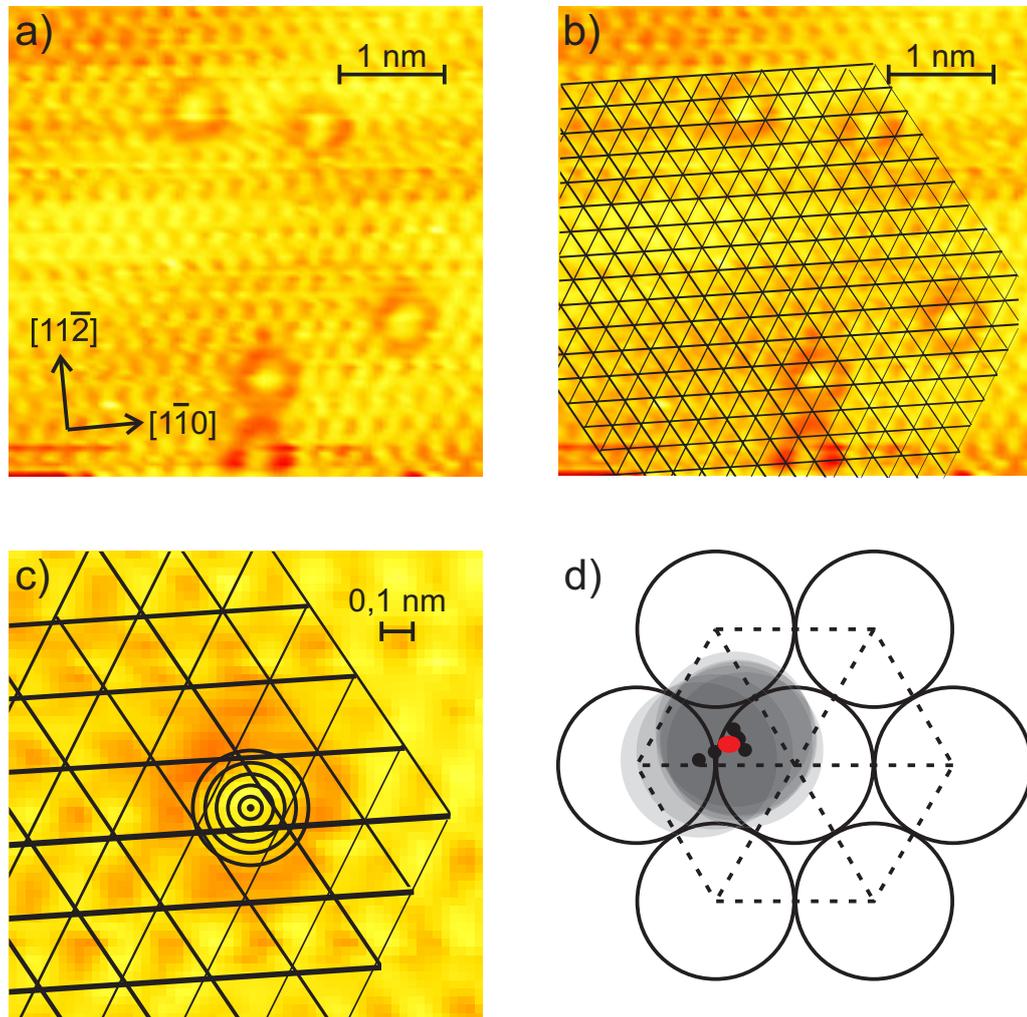


Abbildung 16: Bestimmung der Position der Lithiumatome auf dem Goldgitter bei $T_{ads} = 298$ K, a) STM-Aufnahme bei $I = 210$ pA, $U = -91$ mV, Ausschnitt der Oberfläche mit atomarer Auflösung des Goldgitters, b) Ausschnitt der Oberfläche mit darübergelegtem hexagonalem Gitternetz, c) kreisförmige Näherung der Position eines Lithiumatoms, d) Lage mehrerer Lithiumatome (schwarz, halbtransparent) mit eingezeichneten Ladungsschwerpunkten (kleine Punkte) und mittlerer Position der Ladungsschwerpunkte (roter Punkt) auf den hexagonal angeordneten Goldatomen (schwarz umrandete Kreise).

Anhand der STM-Aufnahmen der Goldoberfläche mit atomarer Auflösung wurde die Frage untersucht, ob das Lithium auf atomarer Ebene einen bevorzugten Adsorptionsplatz aufweist. Dazu wurde in einer STM-Aufnahme (Abbildung 16 a)) ein hexagonales Gitter über die Goldatome platziert (Ab-

bildung 16 b)). Über ein Lithiumatom wurde anschließend ein Kreis platziert und dessen Mittelpunkt, der dem Ladungsschwerpunkt des Lithiums entspricht, ermittelt (Abbildung 16 c)). Die Lage der Ladungsschwerpunkte mehrerer Lithiumatome wurden anschließend auf eine hexagonale Elementarzelle des Goldes übertragen (Abbildung 16 d)). Über die Positionen der Lithiumatome wurde ein Mittelwert gebildet und an der entsprechenden Position ein rotes Oval platziert, dessen Breite und Höhe die Standardabweichung der Positionen in beide Richtungen repräsentiert.

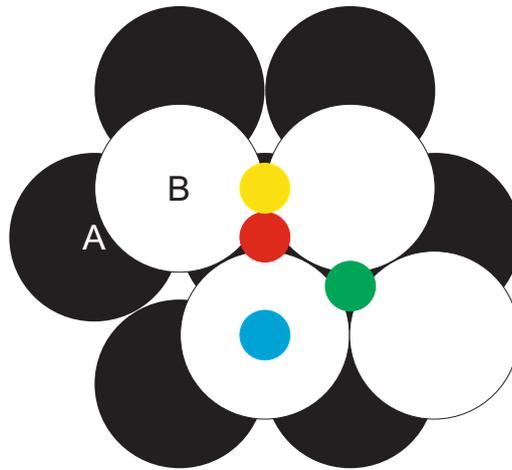


Abbildung 17: Vier unterscheidbare Adsorptionsplätze auf einer hexagonalen Oberfläche mit zwei Atomschichten (Schicht B auf Schicht A): Brückenplatz (gelb), Topplatz (blau) sowie zwei Muldenplätze: über einem Atom in Schicht A (rot, hcp) und über einer Lücke in Schicht A (grün, fcc).

Es ist zu erkennen, dass die Adsorptionsplätze des Lithiums nahe beieinander liegen. Sie befinden sich scheinbar auf keinem Adsorptionsplatz des Goldgitters. Hätten sie jedoch keinen konkreten Adsorptionsplatz, so wäre vermutlich eine größere Streuung der Positionen zu beobachten. Würde es sich hingegen um einen Adsorptionsplatz an der Brückenposition handeln (Abbildung 17, gelber Punkt), so müssten die Atome aufgrund der Symmetrie dieser Position in der Nähe jeder Brückenposition zu finden sein. Es ist daher anzunehmen, dass das Lithium einen definierten Adsorptionsplatz hat, entweder einen Top- oder einen Muldenplatz, wobei die mittlere Position der Atome (rotes Oval in Abbildung 16 d)) eher in Nachbarschaft zu einem Muldenplatz liegt. Es kann hierbei nicht bestimmt werden, ob es sich um einen fcc- oder hcp-Platz handelt, da die Struktur der oberflächennahen Goldatomschicht unbekannt ist (Abbildung 17, A). Die zu beobachtende

Verschiebung der meisten Ladungsschwerpunkte nach rechts vom Muldenplatz aus ist vermutlich auf einen Spitzeneffekt zurückzuführen. Um ein sicheres Ergebnis zu erhalten, müsste die Auswertung an mehreren nicht verzerrten STM-Aufnahmen wiederholt werden.

Dieses Ergebnis ist das Gegenteil der Resultate von Simic-Milosevic et al. [32], die eine unselektive Adsorption auf der Ag(001)-Oberfläche nachgewiesen haben. Allerdings haben sie vor dem Aufdampfen des Lithiums, um eine Legierungsbildung zwischen Silber und Lithium zu vermeiden, die Silberoberfläche auf 8 K heruntergekühlt. Das hier vorliegende Ergebnis kann also einerseits auf einen Unterschied zwischen der Ag(001)- und der Au(111)-Oberfläche zurückzuführen sein, es ist aber andererseits möglich, dass das Lithium bei Raumtemperatur eine Legierung mit der Goldoberfläche gebildet hat. Dabei müsste jedoch das Lithium ein Goldatom substituieren und somit einen Gitterplatz von Gold annehmen. Die Bildung einer Legierung mit Lithium wurde für Al(111)-Oberflächen bei Raumtemperatur beobachtet [33] und könnte für die Au(111)-Oberfläche ebenfalls stattfinden, da sich Gold und Aluminium in Bezug auf die Mischbarkeit mit Lithium ähnlich verhalten [34].

Da die Legierungsbildung von Metallen mit Lithium überwiegend bei Temperaturen über Raumtemperatur beobachtet wird, müsste die Goldoberfläche vor dem Aufdampfen gekühlt werden, um zu untersuchen, ob dies Form oder Positionen der Lithiumatome beeinflusst. Für die Untersuchung der Wechselwirkungen von Lithium mit Wasser sind einlegierte Lithiumatome eher ungeeignet, da diese durch die starken Wechselwirkungen mit der umgebenden Metalloberfläche beeinflusst werden. Sollte also eine Legierungsbildung bei Raumtemperatur nachgewiesen werden, so sollte das Lithium für weitere Untersuchungen bei niedrigeren Temperaturen aufgebracht werden.

3.3.3 Bedeckung der Oberfläche

Im Folgenden wurde die Bedeckung der Oberfläche bei verschiedenen Aufdampfzeiten ermittelt.

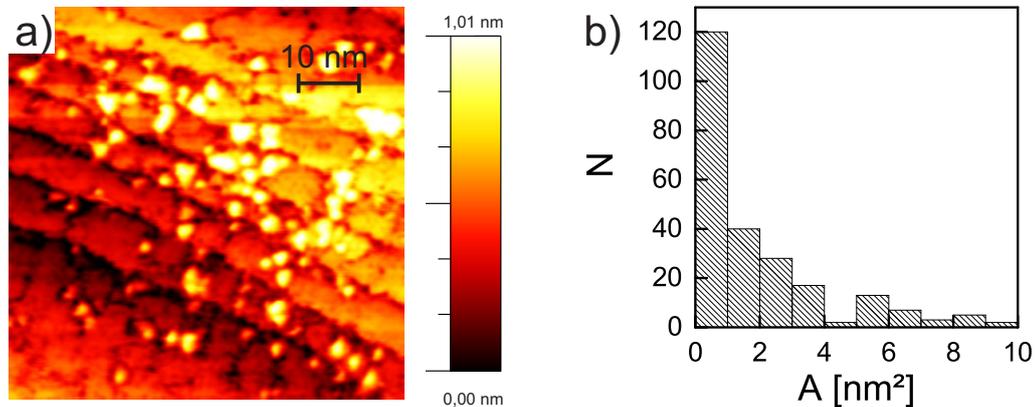


Abbildung 18: Bedeckung der Goldoberfläche nach einer Aufdampfzeit von 2×10 Minuten bei $T_{ads} = 298 \text{ K}$, a) STM-Aufnahme einer lithiumbedeckten Goldoberfläche bei $I = 170 \text{ pA}$, $U = 3,3 \text{ V}$, b) Verteilung der Clusterflächen A auf einer Fläche von insgesamt 87 nm^2 .

Nach einer Aufdampfzeit von 2×10 Minuten bei Raumtemperatur war die Oberfläche mit vielen großen Clustern bedeckt. Aufgrund der hohen Bedeckung ist die Fischgräten-Rekonstruktion nicht mehr sichtbar (Abbildung 18 a)). Die Verteilung der Clusterflächen bei dieser Aufdampfzeit ist in Abbildung 18 b) gezeigt. Auf einer Fläche von insgesamt 87 nm^2 finden sich 250 Cluster, von denen 48 % eine Fläche von $(0,5 \pm 0,5) \text{ nm}^2$ haben, einige aber auch größere Flächen von bis zu 39 nm^2 . Die Höhen der Cluster wurden mit exemplarischen Höhenprofilen auf etwa 320 pm bis etwa 1270 pm bestimmt, sie sind also wesentlich höher als Lithiummonomere und somit aus mehreren Schichten von Lithiumatomen aufgebaut.

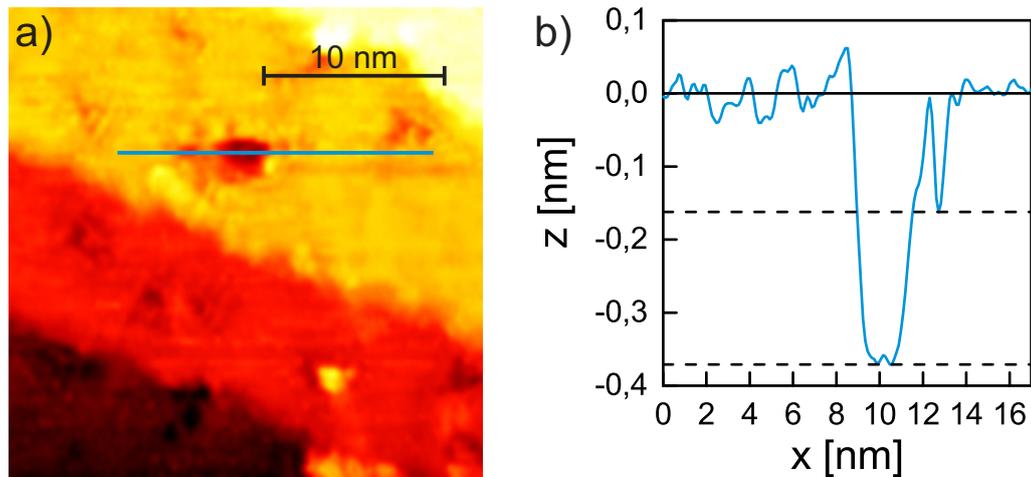


Abbildung 19: a) Aufnahme einer lithiumbedeckten Goldoberfläche bei $I = 140 \text{ pA}$, $U = 1,6 \text{ V}$, Aufdampfzeit von 2×10 Minuten bei $T_{ads} = 298 \text{ K}$, mit Höhenprofil (blaue Linie), b) Höhenprofil der lithiumbedeckten Goldoberfläche mit zwei eingezeichneten Stufen (gestrichelte Linien).

In anderen Aufnahmen bei gleicher Aufdampfzeit (Abbildung 19 a)) sind Vertiefungen in der Oberfläche sichtbar. Ein Höhenprofil über einer solchen Vertiefung (Abbildung 19 b)) zeigt, dass diese etwa 370 pm tief ist und zwei Stufen aufweist (gestrichelte Linien), wobei der Abstand von der Basislinie (durchgezogene Linie) zur ersten Stufe etwa 160 pm beträgt und von der ersten Stufe zum untersten Punkt der Vertiefung etwa 210 pm . Bei diesen Vertiefungen handelt es sich vermutlich um Löcher in der Lithiumschicht, die durch die sehr hohe Spannung von etwa $3,3 \text{ V}$ (vgl. Abbildung 18) verursacht wurden. Der Stufenverlauf kann dann so gedeutet werden, dass unter der obersten Lithiumschicht mindestens eine weitere Lithiumschicht ist, in der ebenfalls ein Loch entstanden ist. Diese Annahme wird durch die Abwesenheit der Fischgräten-Struktur unterstützt, die auf eine Bedeckung von mehr als einer Monolage hindeutet.

Nach einer Aufdampfzeit von 4 Minuten bei Raumtemperatur wurden Lithiummonomere gefunden, ihre Größe wurde in Kapitel 3.3.1 ausgewertet. Ähnliche Adsorbate wurden auch bei einer Messung nach einer Aufdampfzeit von 1 Minute bei einer Temperatur von 220 K bis 240 K gefunden (Daten nicht gezeigt).

An dieser Stelle wird angenommen, dass ein Monolagenäquivalent Lithium einer Bedeckung von einem Lithium pro Goldatom (zur Berechnung da-

von s. Kapitel 3.1.3) entspricht. Für 4 Minuten wurde eine Bedeckung von einem Lithiumatom pro $(8 \pm 1) \text{ nm}^2$ gefunden, was $(0,010 \pm 0,002)$ Monolagenäquivalenten entspricht, für 1 Minute eine Bedeckung von etwa einem Lithiumatom pro 20 nm^2 , dies entspricht etwa 0,004 Monolagenäquivalenten. Bei 4 Minuten ist die Bedeckung demnach um einen Faktor von $2,6 \pm 0,7$ größer als bei 1 Minute, zu erwarten wäre ein Faktor von 4 gewesen. Dabei muss aber berücksichtigt werden, dass einerseits die verwendeten Korrekturfaktoren nicht exakt waren (vgl. Kapitel 3.1). Andererseits standen für die Ermittlung der Bedeckung bei 1 Minute nur zwei Aufnahmen mit hinreichend guter Auflösung zum Zählen der Adsorbate zur Verfügung. Für eine statistisch signifikante Aussage werden mehr Aufnahmen benötigt.

Möglicherweise hätte auch die Kühlung vor dem Aufbringen des Lithiums eine Auswirkung auf die Menge oder Struktur der Lithiumatome. So ein Zusammenhang konnte aber bei der vorliegenden kleinen Datenmenge nicht hergestellt werden. In diesem Fall war kein direkter Vergleich zwischen Aufnahmen bei unterschiedlichen Temperaturen möglich.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Wasser und Lithium wurden separat bei unterschiedlichen experimentellen Parametern auf eine Au(111)-Oberfläche aufgedampft und mittels STM untersucht. Dabei wurden jeweils ihre Anzahl, Größe, Form und Position auf der Au(111)-Oberfläche charakterisiert.

Es wurde beobachtet, dass Wasser bei einer Temperatur von 110 K bis 120 K auf Terrassen und Stufenkanten der Au(111)-Oberfläche Cluster ausbildet, die je nach Bedeckung unterschiedlich groß sind. Auf den Terrassen adsorbiert das Wasser bei niedrigen Bedeckungen von 0,016 ML bevorzugt an die Ellbogen der Fischgräten-Rekonstruktion und bildet dort kleine zweidimensionale Cluster, die sich vermutlich aus mehr als drei Wassermolekülen zusammensetzen. Bei höheren Bedeckungen finden sich auch Cluster an anderen Positionen der Au(111)-Oberfläche und die Clusterbreite sowie -höhe nimmt zu. Bei der höchsten untersuchten Bedeckung von 0,17 ML erreichen die Cluster eine Größe, die bei den verwendeten Tunnelparametern nur noch schwer durch das STM aufgelöst werden kann.

Die Breite der Wassercluster an den Oberseiten der Stufenkanten hängt nur wenig von der Bedeckung ab, bei der höchsten Bedeckung (0,17 ML) finden sich allerdings sehr breite Cluster, deren größter Flächenanteil auf der Unterseite der Stufenkanten zu finden ist. Die Höhe der Cluster steigt mit der Bedeckung an, sinkt aber beim Auftreten dieser über zwei Stufen reichenden Cluster wieder. Ein Zusammenhang zwischen den Clusterhöhen und dem Auftreten dieser Clusterform könnte untersucht werden, indem die Bedeckung in kleineren Abständen variiert wird. Es wird vermutet, dass es eine kritische Bedeckung gibt, ab der das Wachstum der Cluster in die Horizontale und über Stufenkanten hinweg günstiger ist, als das Höhenwachstum.

Bei einer Aufdampfzeit des Lithiums von 2×10 Minuten bei Raumtemperatur war die Oberfläche mit mindestens zwei Lagen Lithium bedeckt, darauf wurden große Lithiumcluster gefunden. Bei einer Aufdampfzeit von 4 Minuten wurden hingegen Vertiefungen auf der Oberfläche gefunden, aus deren Größe und Anzahl gefolgert wurde, dass es sich dabei um Lithiummonomere handelt. Abhängig von der Spitzenbeschaffenheit wurden auch sombreroartige Lithiummonomere gefunden, die niedriger und breiter sind, als die als

Vertiefungen dargestellten Adsorbate.

Es wurde untersucht, ob die Lithiummonomere einen festen Adsorptionsplatz aufweisen, anhand der zur Verfügung stehenden Daten ist aber keine sichere Aussage möglich. Es wird angenommen, dass Lithium bevorzugt auf einem Top- oder Muldenplatz adsorbiert, hier sind aber weitere Untersuchungen anhand von STM-Aufnahmen mit atomarer Auflösung notwendig. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass Lithium bei Raumtemperatur eine Legierung mit der Au(111)-Oberfläche gebildet hat. Weiterführend sollte überprüft werden, ob sich Form oder Position der Lithiummonomere ändert, wenn Lithium bei niedrigen Temperaturen auf die Oberfläche aufgedampft wird. Um die Wechselwirkungen von Lithium mit Wasser unverfälscht zu untersuchen, sollte das Lithium nicht in einer Legierung vorliegen.

Zudem sollte die Probe dafür eine Temperatur von 110 K bis 120 K haben, damit das Wasser optimal dargestellt wird. Lithium sollte deshalb im Vorfeld alleine bei diesen Temperaturen mikroskopiert werden, um eine Temperaturabhängigkeit der Darstellung des Lithiums in STM-Aufnahmen auszuschließen.

Im Anschluss an diese Untersuchungen können Lithium und Wasser auf die Oberfläche aufgebracht werden, um den Lösungsprozess zu simulieren. Da das Lithium deutlich stärker als Wasser mit der Au(111)-Oberfläche interagiert, bietet es sich an, erst Lithium aufdampfen, dann die Probe auf etwa 110 K herunterzukühlen und schließlich Wasser aufzubringen. Dabei sollte für Lithium eine Aufdampfzeit von 4 Minuten oder weniger gewählt werden, um die Bildung einer Monolage zu vermeiden. Für Wasser bietet sich eine Aufdampfzeit von 2×22 Sekunden bei einem Druck in der Molekülaufdampfkammer von $p_{mol} = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar an, da bei diesen Parametern viele kleinere Wassercluster auf der Oberfläche gefunden wurden. Um einen Lösungsvorgang zu simulieren, sollten die Bedeckungen von Lithium und Wasser relativ zueinander variiert werden, um ein optimales Verhältnis zu ermitteln.

Literatur

- [1] Ito, M. *Surface Science Reports* **2008**, *63*, 329–389.
- [2] Henderson, M. *Surface Science Reports* **2002**, *46*, 1–308.
- [3] Rohrer, H.; Binnig, G., *Helvetica Physica Acta* **1982**, *55*, 726–735.
- [4] Fowler, R. H.; Nordheim, L. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1928**, *119*, 173–181.
- [5] Frenkel, J. *Phys. Rev.* **1930**, *36*, 1604–1618.
- [6] Schmid, M.; Pietrzakn, G. Schematische Zeichnung eines Rastertunnelmikroskops. <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=2155537>, TU Wien, 2005; Zugriff: 12.08.2016.
- [7] Morgenstern, K.; Nieminen, J. *The Journal of Chemical Physics* **2004**, *120*, 10786–10791.
- [8] Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E. *Physical Review Letters* **1982**, *49*, 57–61.
- [9] Offizielle Website von Specs mit Beschreibung des STM Aarhus 150. http://www.specs.de/cms/front_content.php?idcat=242, Zugriff: 12.08.2016.
- [10] Morgenstern, K. *Surface science* **2002**, *504*, 293–300.
- [11] Morgenstern, K. *physica status solidi (b)* **2005**, *242*, 773–796.
- [12] Yamarura, Y.; Tawara, H. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **1996**, *62*, 149–253.
- [13] Morita, E.; Takayanagi, K.; Kobayashi, K.; Yagi, K.; Honjo, G. *Japanese Journal of Applied Physics* **1980**, *19*, 1981–1994.
- [14] Broschüre des Lithiumverdampfers von SAES. https://www.saesgetters.com/sites/default/files/AMD%20Brochure_0.pdf, Zugriff: 15.08.2016.
- [15] P. della Porta,; Emili, C.; Hellier, S. J. Alkali Metal Generation and

- Gas Evolution from Alkali Metal Dispensers. Ninth IEEE Conference on Tube Techniques. New York City, 1968.
- [16] Chen, W.; Madhavan, V.; Jamneala, T.; Crommie, M. F. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 1469–1472.
- [17] Reinert, F.; Nicolay, G. *Applied Physics A* **2004**, *78*, 817–821.
- [18] Barth, J. V.; Brune, H.; Ertl, G.; Behm, R. J. *Physical Review B* **1990**, *42*, 9307.
- [19] Voigtländer, B.; Meyer, G.; Amer, N. M. *Physical Review B* **1991**, *44*, 10354.
- [20] Gawronski, H.; Morgenstern, K.; Rieder, K.-H. *The European Physical Journal D* **2005**, *35*, 349–353.
- [21] Schubert, K. *Acta Crystallographica Section B* **1974**, *30*, 193–204.
- [22] Rousset, S.; Repain, V.; Baudot, G.; Garreau, Y.; Lecoœur, J. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2003**, *15*, S3363.
- [23] Scott Smith, R.; Huang, C.; Wong, E.; Kay, B. D. *Surface Science* **1996**, *367*, L13–L18.
- [24] Morgenstern, K.; Rieder, K.-H. *Chemical Physics Letters* **2002**, *358*, 250–256.
- [25] Morgenstern, K.; Rieder, K.-H. *The Journal of Chemical Physics* **2002**, *116*, 5746–5752.
- [26] Hodgson, A.; Haq, S. *Surface Science Reports* **2009**, *64*, 381–451.
- [27] Mehlhorn, M.; Morgenstern, K. *New Journal of Physics* **2009**, *11*, 093015.
- [28] Ibach, H. *Surface Science* **2012**, *606*, 1534–1541.
- [29] Stacchiola, D.; Park, J. B.; Liu, P.; Ma, S.; Yang, F.; Starr, D. E.; Muller, E.; Sutter, P.; Hrbek, J. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 15102–15105.
- [30] Árnadóttir, L.; Stuve, E. M.; Jónsson, H. *Surface Science* **2010**, *604*, 1978–1986.

- [31] Schintke, S.; Messerli, S.; Morgenstern, K.; Nieminen, J.; Schneider, W.-D. *Journal of Chemical Physics* **2001**, *114*.
- [32] Simic-Milosevic, V.; Heyde, M.; Nilius, N.; Nowicki, M.; Rust, H.-P.; Freund, H.-J. *Physical Review B* **2007**, *75*, 195416.
- [33] Nielsen, M. M.; Christensen, S. V.; Adams, D. L. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 17902–17909.
- [34] Yan, K.; Lu, Z.; Lee, H.-W.; Xiong, F.; Hsu, P.-C.; Li, Y.; Zhao, J.; Chu, S.; Cui, Y. *Nature Energy* **2016**, *1*, 16010.

Danksagung

Ich bedanke mich herzlich bei der Gerhard C. Starck Stiftung, die mein Studium finanziell unterstützte und es mir somit ermöglicht hat, mich vollständig auf die wissenschaftliche Arbeit, darunter auch die vorliegende Bachelorarbeit, zu konzentrieren. Der interdisziplinäre Austausch sowie die spannenden Vorträge während der Stipendiatentreffen haben mich zudem persönlich bereichert.