

**Lokale Untersuchung der Dissoziation von
Sauerstoff auf Silber(100)
durch elektroneninduzierte Prozesse und
thermische Anregung**

Diplomarbeit

von

Carsten Sprodowski

Angefertigt am
Institut für Festkörperphysik, Abteilung Oberflächen
der Leibniz Universität Hannover

April 2008

Referent: Prof. Dr. Karina Morgenstern

Korreferent: Prof. Dr. Herbert Pfnür

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1. Das Rastertunnelmikroskop	9
1.1 Das Meßprinzip	9
1.2 Theoretische Grundlagen des Tunneleffekts	11
1.2.1 Der Tunneleffekt in einer Dimension	11
1.2.2 Ansatz von Bardeen	12
1.2.3 Tersoff-Hamann-Theorie	13
1.2.4 Der Greens-Funktionen-Ansatz	14
1.3 Spektroskopie	16
1.4 Elektroneninduzierte Manipulation	17
Kapitel 2. Experimenteller Aufbau	21
2.1 Die Messapparatur	21
2.1.1 Die Ladekammer	21
2.1.2 Der Moleküleinlaß	23
2.1.3 Die Präparationskammer	23
2.1.4 Die STM-Kammer mit Badkryostaten	24
2.1.5 Der Messkopf	25
2.2 Messvorbereitungen	26
2.2.1 Installation einer Infrarothheizung	26
2.2.2 Aufbau des Ag(100)-Probenhalters	29
2.2.3 Ätzen der STM-Spitze	30
2.2.4 Aufbau eines Spitzenlängenjustierungstools	30
Kapitel 3. Das System: Sauerstoff auf Silber-(100)	33
3.1 Die Oberfläche	33

3.1.1	Präparation der reinen Silberprobe	34
3.2	Sauerstoff	35
3.2.1	Aufbringen von Sauerstoff	36
3.2.2	Kontrastunterschiede im STM-Bild:	39
Kapitel 4. Elektroneninduzierte Prozesse		43
4.1	Dissoziation durch Injektion von Elektronen	45
4.1.1	Strom-Zeit-Verlauf:	45
4.1.2	Bestimmung des Zeitpunktes der Dissoziation:	47
4.1.3	Bestimmung des Dissoziationsprozesses:	50
4.1.4	Abstände der dissoziierten Atome:	52
Kapitel 5. Thermisch induzierte Dissoziation		59
5.1	Thermische Aktivierung der Dissoziation	60
Kapitel 6. Spektroskopie des Sauerstoffs		65
6.1	Molekülspektren	66
6.2	Atomare Spektren	68
Kapitel 7. Zusammenfassung		73

Einleitung

Katalysatoren spielen bei vielen chemischen Reaktionen eine wichtige Rolle. In der Geschichte waren es vor über 5000 Jahren die Assyrer, die vermutlich erstmals einen Katalysator für die Gärung von Alkohol einsetzten. J. J. Berzelius kam 1835 zu dem Schluss, dass viele chemische Reaktionen erst dann erfolgen, wenn ein weiterer Stoff während der Reaktion verfügbar ist, der selbst aber nicht umgesetzt wird. Er prägte die Bezeichnung Katalysatoren. In der Folgezeit wurde das Verständnis über Katalysatoren stetig weiterentwickelt. W. Ostwald erhielt im Jahr 1909 für seine Arbeiten im Bereich der Katalyse den Nobelpreis für Chemie.

Heute werden 80% aller industriellen chemischen Reaktionen mit Katalysatoren gesteuert. Katalysatoren beschleunigen die Reaktionsgeschwindigkeit, verringern die Aktivierungsenergie und unterstützen selektiv spezielle Reaktionen. Sie liegen nach der Reaktion aber unverändert vor. Eine wichtige katalytische Reaktion ist die Epoxidation von Ethylen. Das Reaktionsprodukt Ethylenoxid ist ein wichtiges Zwischenprodukt für viele Chemikalien. Bei der Reaktion wirkt Silber als Katalysator, um molekularen Sauerstoff zu spalten.



Die Dissoziationsenergie von Sauerstoff von $(5,4 \pm 0,002)eV^{1,2}$ ist in der Gasphase verhältnismäßig hoch. Bei Verwendung von Silber als Katalysator gelingt es jedoch schon bei niedrigeren Energien, Sauerstoff zu dissoziieren. Wegen ihrer katalytischen Bedeutung zieht die Kombination von Sauerstoff und Silber innerhalb der Wissenschaft viel Aufmerksamkeit auf sich. Die katalytische Epoxidation von Ethylen ist bis heute nicht vollständig verstanden.³

Eine grundlegende Frage zum Verständnis des Systems ist die Art des Adsorptionsplatzes der Sauerstoffmoleküle. Es wurden einige Experimente durchgeführt, bei denen mit Hilfe von hochauflösender Elektronenenergieverlustspektroskopie die Schwingungsfrequenzen der Sauerstoffmoleküle vermessen wurden. Dabei stellte sich heraus, dass es für chemisorbierte Moleküle zwei mögliche Adsorptionsplätze auf der Silber-(110)-^{4,5} und Silber-(100)-Oberfläche⁶ gibt. Es ist jedoch nicht endgültig geklärt, ob die Präferenz eines Adsorptionsplatzes von der Bedeckung⁶ oder der Adsorptionstemperatur abhängt.⁴

Für die (110)-Oberfläche wurde festgestellt, dass sich Moleküle nur aus einem bestimmten Adsorptionsplatz heraus thermisch dissoziieren lassen.⁴ Die Dissoziation von Sauerstoff auf der (100)-Oberfläche wurde bislang wenig untersucht. S. Schintke⁷ führte ein Experiment auf der Silber-(100)-Oberfläche durch, bei dem sie Sauerstoff unterhalb der Dissoziationstemperatur von 130K⁸ aufbrachte und mit einem Rastertunnelmikroskop atomar aufgelöst die Adsorptionsplätze bestimmte. Weiterhin brachte sie Sauerstoff oberhalb der Dissoziationstemperatur auf und stellte Häufungen in der Abstandsverteilung der dissoziierten Sauerstoffatome fest.

Die vorliegende Arbeit vergleicht diese thermisch induzierte Dissoziation von Sauerstoffmolekülen auf der Silber-(100)-Oberfläche mit der elektroneninduzierten Dissoziation. Für die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wird ein Tieftemperaturrastertunnelmikroskop verwendet, um die Moleküle abzubilden und mit inelastisch tunnelnden Elektronen zu manipulieren. Aufgrund seiner guten räumlichen Auflösung hat sich das STM als ein sehr nützliches Werkzeug etabliert, um Manipulationen⁹ von Adsorbaten auf Oberflächen durchzuführen. Um den Prozess mit der thermisch induzierten Dissoziation vergleichen zu können, wird eine Heizserie über die Dissoziationstemperatur von 130K hinaus durchgeführt und die Dissoziationsrate mit dem Rastertunnelmikroskop ausgewertet. Darüberhinaus werden Schwingungsmoden der Moleküle und Atome mit dem Rastertunnelmikroskop vermessen und mit den bekannten Werten verglichen.

Die Diplomarbeit gliedert sich in sechs Kapitel. Die Kapitel 1 bis 3 führen in das Messverfahren ein und stellen das System Sauerstoff und Silber vor. Kapitel 4 behandelt elektroneninduzierte Prozesse und beschreibt die Dissoziation durch Elektronenanlagerung. Demgegenüber steht die thermisch induzierte Dissoziation. Diese wird in Kapitel 5 beschrieben. Zur Unterscheidung von atomaren und molekularen Sauerstoff wird in Kapitel 6 die Detektion von molekularen und atomaren Schwingungen vorgestellt. Die Ergebnisse dieser Arbeit werden in Kapitel 7 zusammengefasst und es wird ein Ausblick auf weitere aus meinen Messungen resultierende Experimente gegeben.

KAPITEL 1

Das Rastertunnelmikroskop

Im folgenden Kapitel wird das Meßprinzip des Rastertunnelmikroskops (engl.: *Scanning Tunneling Microscope*, kurz: STM) vorgestellt und die theoretischen Grundlagen erläutert.

1.1 Das Meßprinzip

Das Rastertunnelmikroskop nutzt zur Charakterisierung von Oberflächen einen abstandsabhängigen Tunnelstrom. Bereits in früheren Arbeiten Ende der 60er Jahre wurde ein Tunnelstrom von Russel Young, John Ward und Fredric Scire¹⁰ demonstriert, aber technische Schwierigkeiten wie zum Beispiel Vibrationen verhinderten die experimentelle Anwendung. Für die erste erfolgreiche Umsetzung und die atomare Abbildung einer Goldoberfläche¹¹ erhielten die Physiker Gerd Binnig und Heinrich Rohrer im Jahr 1986 den Nobelpreis für Physik. Mit dem Durchbruch von Gerd Binnig und Heinrich Rohrer wurde der Grundstein für viele verschiedene Arten von Rastersondentechniken gelegt. Mit ihnen können Objekte von kleinerer Größe als der Lichtwellenlänge im Ortsraum untersucht und manipuliert¹² werden.

Das STM arbeitet mit einer sehr scharfen, möglichst monoatomaren, Spitze als Sonde. Diese rastert zeilenweise, im Abstand von wenigen Zehntel Nanometern, die Probenoberfläche ab. Abbildung 1.1 zeigt das Energiediagramm, wie es im STM zwischen Spitze und Probe vorliegt. Die schraffierten Bereiche geben die Höhe der Fermienergie von Spitze (rot) und Probe (blau) an. Legt man eine Spannung zwischen Spitze und Probe an, verschiebt man deren Fermienergien gegeneinander. Trotz des fehlenden elektrischen Kontakts, dargestellt als Potentialbarriere der Höhe ϕ mit Breite D , fließt ein Strom, der *Tunnelstrom*. Die Elektronen tunneln dabei aus besetzten Zuständen der Spitze in unbesetzte Zustände der Probe. Kehrt man die Polarität der Spannung um, tunneln die Elektronen in umgekehrter Richtung. Die Größe des Tunnelstromes hängt von der elektronischen Zustandsdichte der beiden Elektroden ab und nimmt exponentiell mit dem Abstand ab.

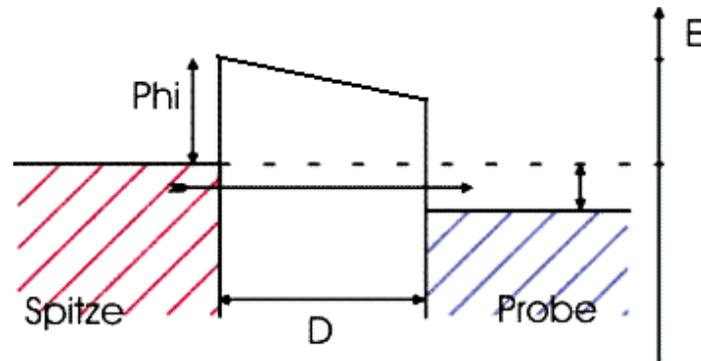


Abbildung 1.1. Schematische Skizze des Tunneleffekts. Entnommen aus http://www.tu-darmstadt.de/fb/ms/fg/ofl/methoden/AFM/stm_theorie.tud.

Das Messprinzip ist in Abbildung 1.2 skizziert. Die STM-Spitze kann mit Hilfe von Piezoelementen, die sich beim Anlegen einer Spannung ausdehnen, in alle drei Raumrichtungen über die Probe bewegt werden. Das Signal des Tunnelstroms im Bereich von Nano- und Pikoampere wird in einem Verstärker aufbereitet und an die Elektronik zur Abstandsregelung und Rastersteuerung weitergegeben. Im „Konstant-Strom-Modus“ regelt die Elektronik den Spitzenabstand zur Probe so, dass der Tunnelstrom konstant bleibt. Das Regelsignal für die Spitzenhöhe wird an einen Computer weitergegeben. Dieser stellt das erhaltene Signal in Echtzeit als Graustufenbild dar.

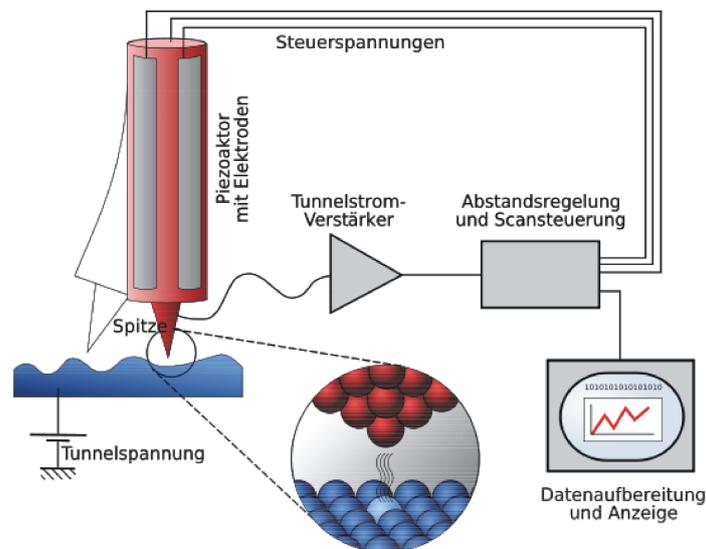


Abbildung 1.2. Schematische Funktionsweise des STMs. Entnommen aus http://en.wikipedia.org/wiki/Image:ScanningTunnelingMicroscope_schematic.png.

1.2 Theoretische Grundlagen des Tunneleffekts

Um den Prozess des Tunnels zu beschreiben, gibt es in der Quantenmechanik mehrere Modelle. Da es bis heute nicht möglich ist, das komplexe System aus STM-Spitze und Probenoberfläche mit ggf. Adsorbaten auf der Oberfläche exakt zu beschreiben, werden je nach Modell verschiedene Näherungen eingeführt. In den folgenden Abschnitten werden die heute üblichen Verfahren vorgestellt. Zunächst wird der einfachste Fall des Tunneleffekts in einer Dimension behandelt. Anschließend werden nacheinander die Einflüsse der Spitzenannäherung an die Probe und die Spitzengeometrie beschrieben, um schließlich mit der Beschreibung von interferierenden Tunnelkanälen, wie sie beim Tunneln durch ein Adsorbat auftreten können, fortzufahren.

1.2.1 Der Tunneleffekt in einer Dimension

Beim Tunneleffekt durchdringt ein Elektron mit der Energie E eine Potenzialbarriere mit der Energie $E_{pot} > E$ (siehe Abb. 1.3). Die rote Kurve – eine ebene Welle – skizziert das Tunnelverhalten eines Elektrons, welches von links mit der Energie E auf eine Potentialbarriere E_{pot} trifft. Innerhalb der Potentialbarriere nimmt die Amplitude der Wellenfunktion exponentiell ab. Nach Verlassen der Barriere läuft die Wellenfunktion mit geänderter Amplitude und Wellenlänge weiter.

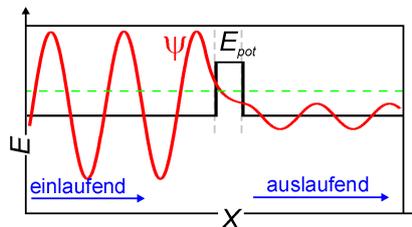


Abbildung 1.3. Skizze des Tunneleffekts mit rechteckiger Potenzialbarriere in einer Dimension. Entnommen aus [http : //www.ieap.uni - kiel.de/plasma/ag - stroth/lehre/physik/HTML/f2006.html](http://www.ieap.uni-kiel.de/plasma/ag-stroth/lehre/physik/HTML/f2006.html).

Dieses Verhalten ist im klassischen Bild nicht erklärbar. Es lässt sich jedoch quantenmechanisch mit der eindimensionalen stationären Schrödingergleichung beschreiben:

$$H\Psi(\vec{x}) = E\Psi(\vec{x}) , \text{ mit dem Hamiltonoperator } H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + E_{pot}(\vec{x}). \quad (1.1)$$

Stellt man, wie in der Quantenmechanik üblich, das Elektron mit Hilfe von Wel-

lenfunktionen mit stetigen Anschlußbedingungen an den Mediengrenzen dar, erhält man die Transmissionswahrscheinlichkeit $T(E)$:

$$T(E) = \frac{1}{1 + \frac{(k^2 + \kappa^2)^2 \sinh(\kappa h)}{4k^2 \kappa^2}}, \quad E < E_{pot} \quad (1.2)$$

mit Wellenzahlen $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ für $x \notin [0, h]$ und $\kappa = \frac{\sqrt{2m(E_{pot} - E)}}{\hbar}$ für $x \in [0, h]$ und $(E_{pot} - E)$ als Höhe der Potentialbarriere. Für eine hohe Barriere ($E_{pot} \gg E$) erhält man:

$$T = \frac{16k^2 \kappa^2}{k^2 + \kappa^2} e^{-2\kappa s} \quad (1.3)$$

mit s als Barrierenbreite.

Die Lösung dieses Ansatzes zeigt die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms von der Entfernung zwischen Spitze und Probe.

1.2.2 Ansatz von Bardeen

Im Jahr 1961 entwickelte Bardeen eine Gleichung zur Berechnung der Tunnelwahrscheinlichkeit.¹³ Dabei verwendete er die zeitabhängige Störungstheorie, um den Einfluß der Spitzenannäherung an die Probe zu beschreiben.

Darin wird die Schrödingergleichung für die Systeme Spitze und Probe separat gelöst und mit Hilfe von Fermis Goldener Regel die Tunnelrate ausgerechnet:

$$\omega = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\mu\nu}|^2 \rho(E_\nu) \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (1.4)$$

mit der Energie E_μ des Zustandes μ in der Spitze und der Energie E_ν des Zustandes ν in der Probe. Die Energieerhaltung wird durch die δ -Funktion dargestellt. Demzufolge berücksichtigt Bardeen nur elastisches Tunneln. Ein wichtiger Bestandteil der Gleichung ist das Übergangsmatrixelement $M_{\mu\nu}$, auch Bardeen-Integral genannt. Dieses wird über eine beliebige Fläche A in der Tunnelregion ausgeführt:

$$M_{\mu\nu} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_A \vec{n} dA (\Psi_\mu^* \nabla \Psi_\nu - \Psi_\nu \nabla \Psi_\mu^*) \quad (1.5)$$

mit Ψ_μ und Ψ_ν als Wellenfunktionen der Zustände μ und ν und \vec{n} als Normalenvektor der Fläche A zwischen Spitze und Probe. Dabei bezeichnet man den Bereich, welcher Spitze und Probe voneinander trennt, als Tunnelregion. Der Tunnelstrom ergibt sich aus der Summe über alle möglichen Zustände. Übergänge können nur von besetzten in unbesetzte Zustände erfolgen. Elektronen sind Fermionen und deren Besetzung der Zustände wird mit der Fermiverteilung $f(E)$ beschrieben. Somit

erhält man für den Tunnelstrom:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu\nu} \{f(E_\mu) [1 - f(E_\nu + eU)] - f(E_\nu + eU) [1 - f(E_\mu)]\} \cdot |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (1.6)$$

mit U als Tunnelspannung.

1.2.3 Tersoff-Hamann-Theorie

Tersoff und Hamann^{14,15} entwickelten Bardeens allgemeine Theorie für Tunnelvorgänge weiter und spezialisierten diese für den Tunneleffekt im STM mit einer kugelförmigen Spitzengeometrie und für niedrige Tunnelspannungen. Da die angelegte Tunnelspannung im STM klein ist ($U \rightarrow 0$), geben nur Zustände nahe der Fermikante einen Beitrag zum Tunnelstrom. Bei tiefen Temperaturen ($T \rightarrow 0$) lässt sich die Fermiverteilung durch eine Stufenfunktion nähern. Somit ergibt sich Gleichung 1.6 zu:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_F) \delta(E_\nu - E_F). \quad (1.7)$$

Tersoff und Hamann nahmen eine kugelförmige Endung der Spitze an und stellten dafür kugelsymmetrische Wellenfunktionen der Elektronen auf (vgl. Abb. 1.4).

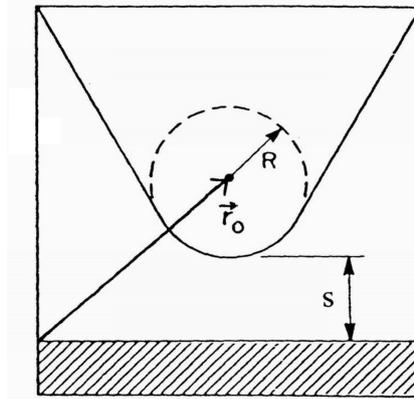


Abbildung 1.4. Tersoff und Hamann nahmen ein kugelförmiges Ende der Spitze mit Radius R an. Die Spitzenposition bezüglich der Oberfläche ist durch den Vektor \vec{r}_0 gegeben, s bezeichnet den Abstand zwischen Spitze und Probe.

Für die Probe rechneten sie mit zur Oberfläche parallelen ungedämpften Wellenfunktionen, die senkrecht zur Probe exponentiell abfallen. Unter der Annahme, dass die Austrittsarbeiten aus Spitze und Probe gleich groß sind, lässt sich mit den Glei-

chungen 1.5 und 1.7 die Gleichung für den Tunnelstrom weiter ausführen:

$$I = \frac{32\pi^3 e^2 \Phi^2 R^2 e^{2kR}}{\hbar^2 \kappa^4} \cdot U \cdot D_S(E_F) \cdot \sum_{\nu} |\Psi_{\nu}(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_{\nu} - E_F) \quad (1.8)$$

mit $\kappa = \sqrt{2m\Phi/\hbar^2}$ als Abklinglänge infolge der Austrittsarbeit Φ und $D_S(E_F)$ als Zustandsdichte der Spitze pro Volumen (engl.: *local density of states*). Der Summenterm in Gleichung 1.8 stellt die lokale Zustandsdichte (LDOS) der Probe dar und wird durch $\rho(\vec{r}_0, E_F)$ bezeichnet:

$$\rho(\vec{r}_0, E_F) = \sum_{\nu} |\Psi_{\nu}(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_{\nu} - E_F) \quad (1.9)$$

Somit bildet das STM im Modus des konstanten Stroms die Kontur gleicher lokaler Zustandsdichten der Probe unter der Annahme einer konstanten Zustandsdichte der Spitze ab.

Bardeens Näherung nimmt an, dass die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe schwach ist. Daher gilt sie nur für große Abstände s .

1.2.4 Der Greens-Funktionen-Ansatz

Die Theorie nach Tersoff-Hamann enthält zwei unrealistische Annahmen: Die Spitze ist in der Regel nicht kugelförmig und die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe ist nicht schwach, ansonsten wären Manipulationsexperimente mit dem STM nicht möglich. Neue Theorien basieren daher nicht mehr auf störungstheoretischen Ansätzen, sondern stellen den Hamiltonoperator für das gesamte Tunnelregime auf. Im Gesamtsystem von Spitze, Probe und Adsorbat kommt es zu einer Symmetriebrechung, so dass das einfallende Elektron elastisch gestreut wird. Dieses Verfahren trägt den englischen Namen *Elastic Scattering Quantum Chemistry (ESQC)*.^{16,17} Die Wellenfunktion des Elektrons kann beispielsweise mit der Hartree-Fock-Näherung oder der Dichte-Funktionaltheorie (DFT) aufgestellt werden. Ein anderer Ansatz basiert auf den *Greenschen Nichtgleichgewichtsfunktionen* von Keldysh et. al.¹⁸

Aus der Näherung von Todorov¹⁹ und Pendry²⁰ erhält man mit einem Greens-Funktionen-Ansatz die Tunnelstromdichte:

$$j = \frac{2\pi e}{\hbar} \int [f(E) - f(E + eV)] \cdot Tr[\rho_{\sigma\sigma'}^0(E) M_{\sigma\tau}(E) \rho_{\tau\tau'}^0(E) M_{\tau'\sigma'}^+(E)] dE \quad (1.10)$$

mit ρ_0 als Zustandsdichtematrix des Systems ohne Adsorbat; σ beschreibt die Zustände auf der Seite des Substrates und τ auf der Spitzenseite. Ähnlich zu dem

Ansatz von Bardeen wird auch hierbei ein Übergangsmatrixelement M verwendet. Rechnet man mit einer lokalisierten Basis, z. B. einer „tight-binding-Basis“, lässt sich die Matrix in drei Terme aufspalten:

$$M_{\sigma\tau} = H_{\sigma\tau} + H_{\tau\mu}G_{\mu\sigma'}^+H_{\sigma'\tau} + H_{\sigma\mu}G_{\mu\nu}^+H_{\nu\tau} \quad (1.11)$$

mit dem Hamiltonoperator H , G^+ als Greensche Funktion des Systems mit Adsorbat sowie μ und ν als Adsorbatzustände. Die Dreiteilung der Matrix lässt sich durch das

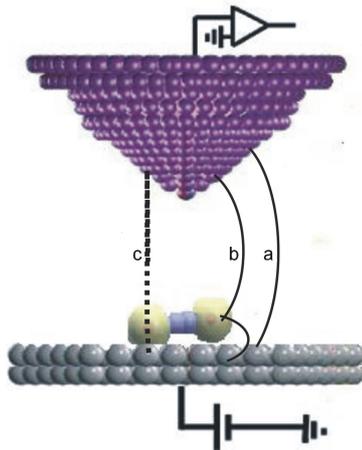


Abbildung 1.5. Drei Tunnelkanäle: (a) direkt von der Spitze in das Substrat, (b) Streuung am Adsorbat, (c) Tunneln von der Spitze durch das Adsorbat in das Substrat.

Konzept unterschiedlicher Tunnelkanäle beschreiben. Der erste Term entspricht dem direktem Tunneln aus der Spitze durch das Vakuum in das Substrat (Abb. 1.5(a)), der mittlere Term gibt das Tunneln mit einer Streuung am Adsorbat wieder (Abb. 1.5(b)) und der letzte Teil stellt das Tunneln von der Spitze durch das Adsorbat in die Probe (Abb. 1.5(c)) dar. Je nach beteiligten Molekülorbitalen kann man den dritten Term der Übergangsmatrix weiter unterteilen. Die Übergangsmatrix ist komplex, daher setzt sich der Tunnelstrom aus den einzelnen Summanden mit deren Amplituden und Phasen zusammen. Dabei müssen Interferenzphänomene der jeweiligen Kanäle berücksichtigt werden. So können beispielsweise Kanäle mit gleicher Amplitude, aber unterschiedlicher Phase aufgrund teilweise destruktiver Interferenz eine Vertiefung im STM-Bild hervorrufen. Die einzelnen Kanäle hängen vom Adsorptionsplatz sowie von der Adsorptionsgeometrie und von der Umgebung des Moleküls ab. Mit dem Greens-Funktionen-Ansatz lassen sich für kleine Moleküle scheinbare Höhen in STM-Bildern gut erklären. Speziell für Kohlenstoffmonoxid konnte berechnet werden, dass auf einer Cu-(111)-Oberfläche die CO-Monomere als Vertiefung

gezeigt werden, während die CO-Dimere und CO-Trimere teilweise als Erhöhung erscheinen.^{21,22}

In dieser Arbeit werden Sauerstoffatome und -moleküle auf einer Silber-(100)-Oberfläche untersucht. Dabei werden die Moleküle als Erhöhung, die Atome je nach Tunnelspannung als Erhöhung oder Vertiefung abgebildet. Eine ausführlichere Betrachtung der Kontraste in den STM-Bildern wird im Kapitel (3.2.2) vorgestellt.

1.3 Spektroskopie

Die elektronische Struktur der Probenoberfläche sowie der Adsorbate lässt sich mit Hilfe der Tunnelspektroskopie vermessen. Dabei positioniert man die Spitze in einem definierten Abstand über der gewünschten Stelle zur Probe, schaltet den Regelkreis aus und addiert zur angelegten Tunnelspannung eine bekannte Wechselspannung $U \cdot \cos\omega$. Variiert man nun die Tunnelspannung und misst mit einem Lock-In-Verstärker die Amplitude des mit der gleichen Frequenz modulierten Tunnelstroms, dann ist für kleine Modulationsspannungen die Modulationsamplitude proportional zur Ableitung des Tunnelstroms nach der Tunnelspannung (dI/dU). Bei positiven Tunnelspannungen werden die unbesetzten Zustände der Probe, bei negativer Spannung die besetzten Zustände der Probe spektroskopiert. Die Ableitung, auch differentielle Leitfähigkeit genannt, lässt sich, wenn man vereinfachend von einer mittleren konstanten Übergangswahrscheinlichkeit $M(E, U)$ ausgeht und die Zustandsdichte der Spitze D_S als konstant annimmt, aus der Gleichung 1.5 an der Stelle U_0 bestimmen:

$$\frac{dI(U_0)}{dU} = \frac{2\pi e^2}{\hbar} D_P(E_F + eU_0) D_S(E_F) M. \quad (1.12)$$

Man sieht, dass das ausgegebene Signal des Lock-In-Verstärkers proportional zur lokalen Zustandsdichte der Probe bei der Energie eU_0 ist. Die Gleichung 1.12 lässt sich als Taylorreihe entwickeln:

$$I(U_0 + U_{mod} \cdot \cos(\omega t)) = I_0 + \frac{dI(U_0)}{dU} \cdot U_{mod} \cdot \cos(\omega t) + \frac{d^2I(U_0)}{2dU^2} \cdot U_{mod}^2 \cdot \cos^2(\omega t) + \dots \quad (1.13)$$

Der erste Summand beschreibt die differentielle Leitfähigkeit (dI/dV). Der Term mit der zweiten Ableitung des Stroms nach der Zeit wird genutzt, um in der inelastischen Tunnelspektroskopie Schwingungen des Substrates und von Adsorbaten zu vermessen. Liegt bei der vorgegebenen Energie eine Molekülschwingung $\hbar\omega$, öffnet sich ein inelastischer Tunnelkanal, d.h. die tunnelnden Elektronen wechselwirken

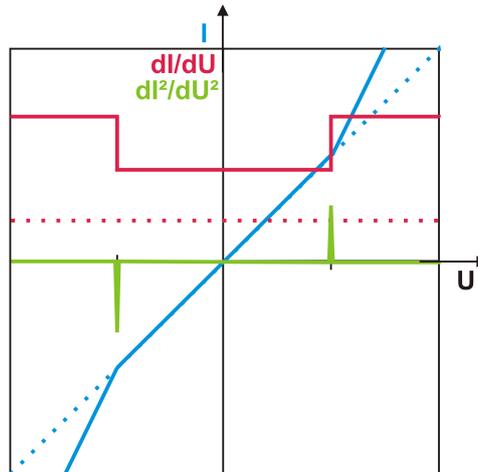


Abbildung 1.6. Spektroskopie von Schwingungen durch inelastisch tunnelnde Elektronen. Die gepunkteten Kurven zeigen den Verlauf für elastisches Tunneln, die durchgezogenen Kurven für elastisches und inelastisches Tunneln. Blau: Strom-Spannungs-Verlauf. Rot: Erste Ableitung des Stromes nach der Spannung. Grün: Die zweite Ableitung des Stromes nach der Spannung.

mit dem Molekül und regen eine Schwingung an. Daher steigt die Anzahl der tunnelnden Elektronen und damit auch der Tunnelstrom. Die dI/dU -Kurve zeigt an dieser Stelle eine Stufe, die dI^2/dU^2 -Kurve ein lokales Extremum (vgl. Abb. 1.6). Mit geeigneten numerischen Analyseprogrammen lassen sich die Positionen der Schwingungen auf der Energieskala bestimmen.

1.4 Elektroneninduzierte Manipulation

Untersucht man Adsorbate auf Oberflächen, kann man mit dem STM unter bestimmten Voraussetzungen Adsorbatreaktionen mit Hilfe von Elektronen induzieren. Diese Reaktionen können in den Feldemissionsbereich und den Bereich des inelastischen Tunnelns (engl.: *inelastic electron tunneling*, kurz IET) eingeteilt werden. Im Feldemissionsbereich nutzt man hohe Energien oberhalb der Austrittsarbeit aus Metallen, auch *Fowler-Nordheim-Tunneln* genannt, während im IET-Bereich mit niedrigeren Tunnelspannungen für eine bessere räumliche Auflösung aufgrund des geringeren Spitzenabstandes gearbeitet wird.

Manipulation mit inelastisch tunnelnden Elektronen: Inelastisch tunnelnde Elektronen sind ein kleiner Anteil (ca. 1/1000) des gesamten Tunnelstroms. Bei ausreichender Energie im Bereich der Molekülresonanz transportieren sie Energie zum

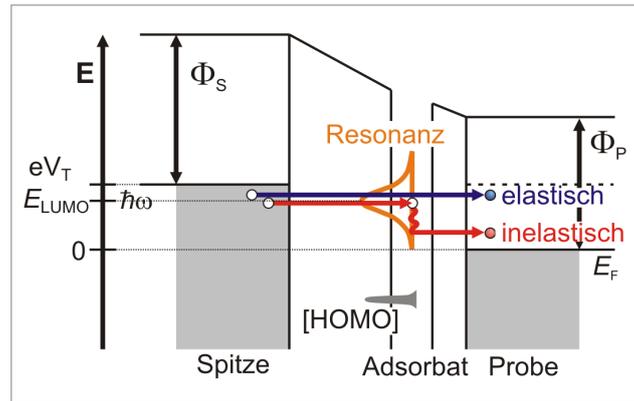


Abbildung 1.7. Energieschema für elektroneninduzierte Manipulation. Durch die angelegte Tunnelspannung sind die Fermienergien von Spitze und Probe gegeneinander verschoben. Der größte Teil der Elektronen tunnelt elastisch (blau eingezeichnet), einige tunnelt inelastisch und regen dabei Schwingungen an ($\hbar\omega$) oder besetzen ein Molekülorbital (E_{LUMO}).

Adsorbat, indem sie ein elektronisch angeregten Zustand besetzen und nach der Relaxation das Adsorbat in einen schwingungsangeregten Zustand überführen. Andererseits können Schwingungsmoden auch direkt durch die Tunnelelektronen angeregt werden (vgl. Abb. 1.7). Nach dem resonanten Tunneln dissipieren die Elektronen in das Substrat. Die Schwingungsanregung kann zu Reaktionen wie Diffusion,²³ Desorption,²³ Dissoziation,²⁴ Rotation,²⁵ Konformitätsänderungen²⁶ und chemischen Reaktionen²⁷ führen. In der vorliegenden Arbeit verwende ich Manipulationen im elektronisch angeregten Bereich, um molekularen Sauerstoff zu dissoziieren. Adsorbatschwingungen haben eine Lebensdauer im Bereich von einigen Femtosekunden. Da die Schwingungsmoden des Moleküls stark gekoppelt sind, ist die Schwingungsenergie nach kurzer Zeit wieder gleichverteilt. Bei Metallen liegt der induzierte Resonanzzustand nahe des Fermi-niveaus. Die Lebensdauer der Schwingungszustände wird hauptsächlich durch die Elektron-Loch-Paar-Anregung bestimmt und ist in der Größenordnung von einigen *ps*. Typische Tunnelströme während der IET-Manipulation sind in der Größenordnung von wenigen *nA* bis ca. 100 *nA*. Durch die gute räumliche Auflösung des STMs von bis zu 10pm sind gezielte Anregungen von bestimmten Molekülbereichen möglich. Die erreichbaren Reaktionsraten hängen stark vom Adsorptionsplatz und von der Anzahl der Nachbarmoleküle ab. Beides kann mit dem STM gut bestimmt werden. Durch die scharfe STM-Spitze werden hohe Stromdichten von bis zu $10^{10} \frac{A}{m^2}$ erreicht. Trotzdem wird das Substrat nur geringfügig aufgeheizt, da die Injektionsfläche sehr klein ist.

Der experimentelle Ablauf: Zur Bestimmung der Ausgangslage wird zunächst ein Bild aufgenommen. Daraufhin bringt man die STM-Spitze je nach angelegter Tunnelspannung und gewähltem Tunnelstrom in einer bestimmten Höhe über dem gewünschten Ort in Position. Der Regelkreis wird ausgeschaltet und die Strom- und Spannungswerte werden von den Abbildungsparametern auf die Manipulationsparameter geändert. Abhängig von der nun gewählten Polarität der Tunnelspannung tunneln die Elektronen von der Spitze zur Probe oder umgekehrt. Während des Manipulationsvorganges zeichnet man die Tunnelstromwerte in Abhängigkeit der Zeit auf. Am Anfang der Manipulation erhält man einen Stromwert, der mit der elektronischen Struktur des Adsorbatmoleküls korrespondiert. Plötzliche Änderungen zeigen eine Reaktion an. Dabei kann es sich um räumliche Sprünge oder Änderungen des Adsorptionsplatzes handeln. Mit Hilfe der aufgezeichneten Zeit mit einer Auflösung von einigen $10\mu s$ kann die Reaktionsrate berechnet werden. Abschließend verifiziert man die erfolgreiche Manipulation durch Aufnahme eines neuen Bildes.

Quantitative Auswertung: Wenn die Reaktionswahrscheinlichkeit über die Zeit konstant ist, sind die Zeitintervalle bis zum Reaktionsanfang exponentiell verteilt. Für konstante Ströme und Spannungen lassen sich die Reaktionsrate R und die Reaktionsausbeute Y bestimmen:

$$R = \frac{1}{\tau} \quad \text{und} \quad Y = \frac{e}{I \cdot \tau}. \quad (1.14)$$

Die Reaktionsrate befindet sich meist im niedrigen Bereich von 10^{-8} /Elektron, da der Anteil der inelastisch tunnelnden Elektronen sehr niedrig ist und die Reaktionsrate für eine bestimmte Reaktion mit anderen Prozessen konkurriert.

Desweiteren können die Anregungen in *kohärente und inkohärente Prozesse* eingeteilt werden:

1. Wenn die Energie $e \cdot V_{bias} > E_{Barriere}$ ist, kann die Reaktionsbarriere mit genau einem Streuprozess überwunden werden. Dieser Ein-Stufen-Prozess dominiert für Relaxationszeiten τ_{relax} , die viel größer als die durchschnittlichen Zeitintervalle zwischen den einzelnen tunnelnden Elektronen $\Delta t_{electron}$ sind. Daraus folgt eine lineare Abhängigkeit von Strom und Reaktionsausbeute:

$$Y \propto I. \quad (1.15)$$

Dieser Prozeß wird als *kohärent* bezeichnet.

2. Für den Fall $e \cdot V_{bias} < E_{Barriere}$ treibt jeder Streuprozess das Molekül in einen höheren Schwingungszustand ohne zwischenzeitliche Abregung zum Grund-

zustand. Wegen der meist sehr kurzen Lebensdauern der angeregten Zustände dominieren Prozesse mit der kleinstmöglichen Anzahl an erlaubten Zwischenzuständen. Daraus folgt eine exponentielle Abhängigkeit von Reaktionsrate und der Zahl N der zur Induzierung der Reaktion benötigten Elektronen bzgl. des Stromes:

$$R \propto I^N. \quad (1.16)$$

Diese Form der Anregung wird als *inkohärent* bezeichnet.

Ein gutes Unterscheidungsmerkmal der kohärenten/inkohärenten Prozesse ist die Schwingungsrelaxationsrate γ in Abhängigkeit des Tunnelstromes I . Hauptsächlich kohärente Anregung findet bei niedrigen Tunnelströmen statt ($\tau_{relax} \gg \Delta t_{electron}$), während inkohärente Anregungen bei höheren Tunnelströmen bestimmend sind.

Eine charakteristische Größe bei Manipulationsexperimenten ist die Schwellenenergie. Sie lässt sich für eine Reaktion durch das Messen der Reaktionsrate R als Funktion der Tunnelspannung U bei konstantem Strom bestimmen. Vergleicht man die Schwellenwerte für unterschiedliche Polaritäten, kann man Aussagen über die Anregungsart treffen:

- *asymmetrische Verteilung*: Hierbei handelt es sich um einen elektronischen Mechanismus. Die Energie liegt im Bereich von einigen eV .
- *symmetrische Verteilung*: In diesem Fall liegt eine Schwingungsanregung vor. Der Energiebereich erstreckt sich von einigen 10 meV bis einige 100 meV .

Für beide Fälle sind die Reaktionsausbeuten Y , aufgrund der Änderung der Tunnelwahrscheinlichkeit für Elektronen, die vor dem Tunnelprozess Energie verlieren, im negativen Spannungsbereich geringer.

KAPITEL 2

Experimenteller Aufbau

Die Messungen für meine Diplomarbeit fanden an einem in unserer Gruppe aufgebauten Tieftemperatur-STM statt.^{28,29} Bei tiefen Temperaturen wird der Zustand des Systems „eingefroren“ und kann zeitlich konstant vermessen werden. Um Verunreinigungen zu vermeiden, wird zusätzlich im Ultrahochvakuum (UHV) mit Drücken $p < 10^{-10} \text{ mbar}$ gearbeitet. Im Folgenden stelle ich zunächst die hauptsächlichen Komponenten der Meßapparatur vor und beschreibe die notwendigen Meßvorbereitungen.

2.1 Die Messapparatur

Das Tieftemperatur-STM besteht aus mehreren UHV-Komponenten (vgl. Abb. 2.1). Die Elemente sind:

- die Ladekammer,
- der Moleküleinlaß mit zwei Gasleitungen,
- die Präparationskammer,
- die STM-Kammer mit dem Kryostaten und
- der Messkopf.

2.1.1 Die Ladekammer

Die Ladekammer ermöglicht das Aus- und Einschleusen von Proben und Spitzen, ohne das UHV in den übrigen Teilen der UHV-Apparatur brechen zu müssen. In ihrem Inneren befindet sich eine Halterung zur Spitzen- und Probenaufnahme, die sich mit Hilfe eines Transferstabes durch ein geöffnetes Plattenventil in die Präparationskammer hinein schieben läßt.

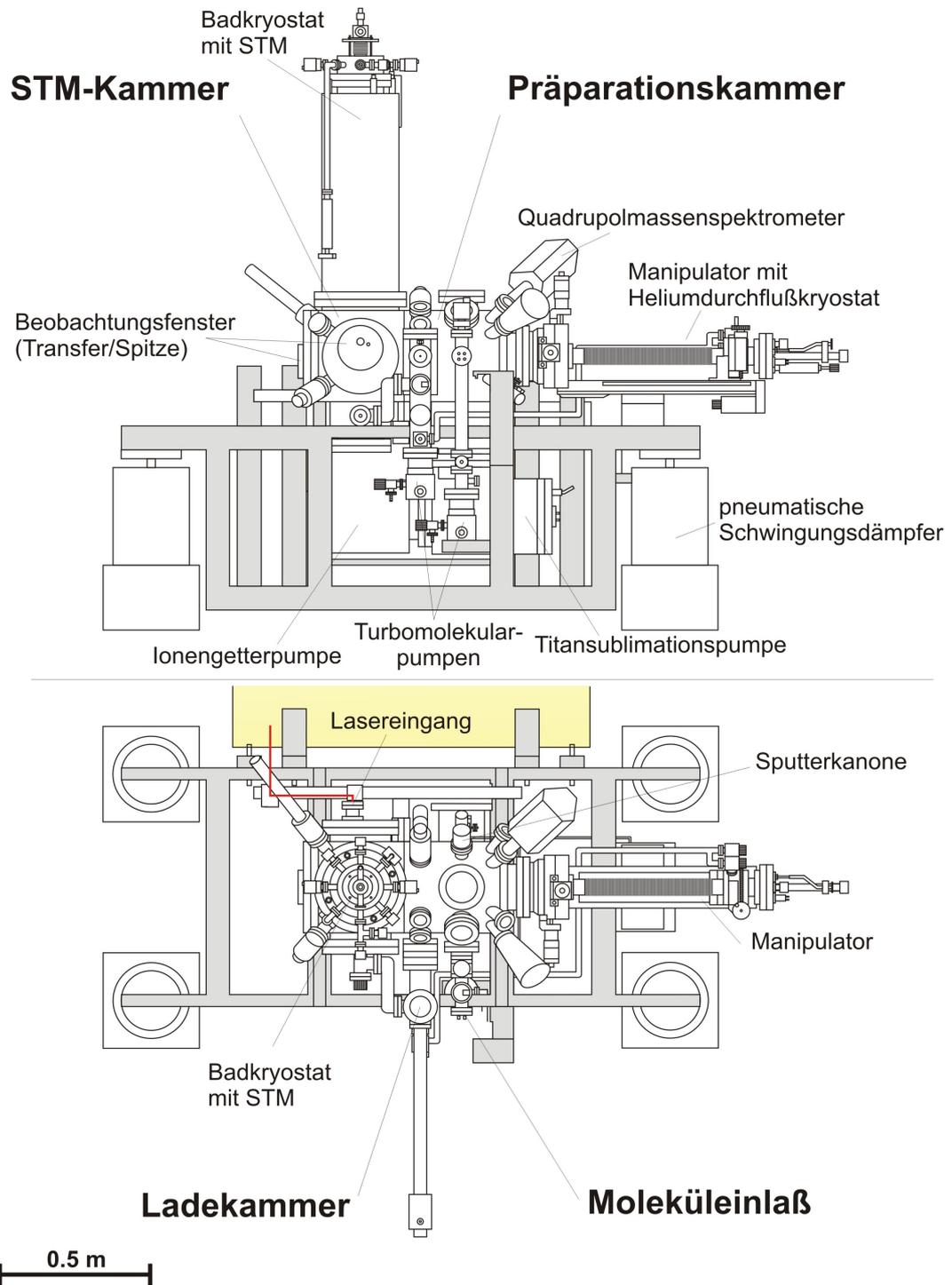


Abbildung 2.1. Zeichnung der UHV-Anlage als Frontansicht (oben) und Aufsicht (unten). Es wird ein Lasereingang gezeigt, der für meine Messungen aber nicht gebraucht wurde.

Die Ladekammer wird über eine Turbomolekularpumpe und eine Scrollpumpe zur Erzeugung des Vorvakuums evakuiert. Schon nach einer Nacht werden durch das Pumpen mit gleichzeitigem Ausheizen (siehe 2.2.1) Drücke von weniger als $5 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ erreicht. Darüberhinaus besitzt sie verschlossene Verbindungen, um wahlweise die STM-Kammer, die Gasleitungen oder den Manipulator pumpen zu können. Die Druckmessung im UHV-Bereich erfolgt über eine Kaltkathode, im Vorvakuumbereich über ein Piranimanometer.

2.1.2 Der Moleküleinlaß

Der Moleküleinlaß wird ebenfalls mit einem System aus einer Turbomolekularpumpe und einer Scrollpumpe evakuiert. Der minimale erreichbare Druck beträgt ebenfalls weniger als $5 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$. Es befindet sich eine z-Verschiebung im Kammerinneren, die sich aus dem Moleküleinlaß in Richtung Präparationskammer bewegen läßt, um Flüssigkeiten aus einem Reagenzglas durch eine Edelstahlkanüle auf eine Probe in der Präparationskammer aufdampfen zu können. Möchte man Gase auf einer Probe deponieren, nutzt man eine der zwei über Edelstahlleitungen angeschlossenen Druckgasflaschen, um im Moleküleinlaß mit Hilfe eines Feindosierventils den gewünschten stabilen Gasdruck („*steady state*“) einzustellen und öffnet dann das Ventil zur Präparationskammer. Zur Überprüfung der Reinheit des Aufdampfmaterials ist an der Kammer ein Quadrupolmassenspektrometer installiert. Die Druckmessung erfolgt auf die gleiche Art wie in der Ladekammer.

2.1.3 Die Präparationskammer

Die Präparationskammer dient der Präparation von Proben und bietet die Möglichkeit zum Ionenätzen und der Aufnahme von Massenspektren. Auch das Heizen der Proben sowie das Einkühlen vor dem Transfer in die STM-Kammer findet in der Präparationskammer statt. In der Kammer befindet sich ein Manipulator, mit dessen Hilfe Probenträger und Spitzen aus der Ladekammer in die STM-Kammer und umgekehrt transferiert werden können. Dazu ist der Manipulator in die drei Raumrichtungen sowie um seine eigene Achse beweglich. Der optische Zugang wird durch Glasfenster ermöglicht.

Am Manipulator sind vier Heizleitungen und eine Temperaturdiode installiert, um ggf. die Probe oder den Manipulator aufheizen und deren Temperatur messen zu können. Außerdem ist er mittels Kühlleitungen mit flüssigem Helium oder flüssigem Stickstoff im Durchfluß kühlbar. Es können minimale Temperaturen von 17 K erreicht werden.

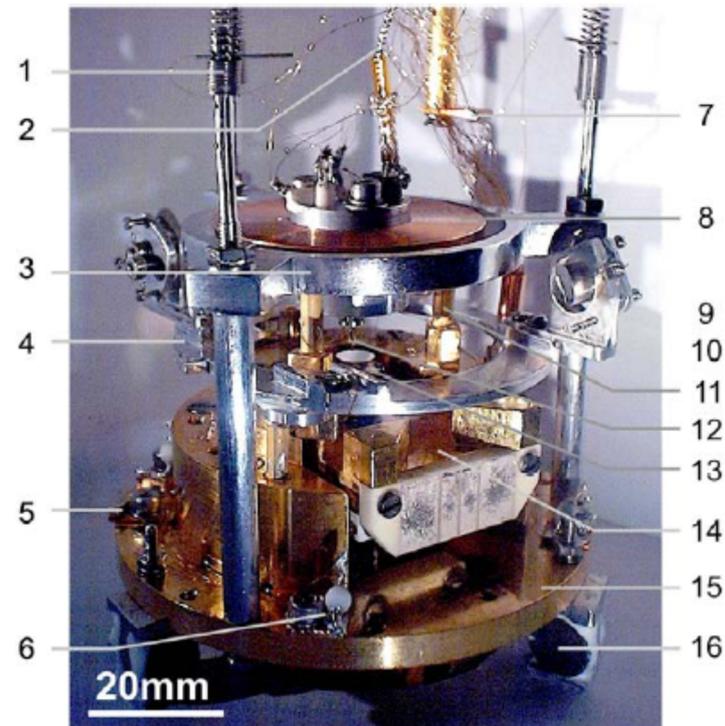
Damit ein zügiger Wechsel von Proben und Spitzen ohne aufwendiges Ein- und Ausschleusen aus dem UHV-System möglich ist, besitzt die Präparationskammer eine Proben- und Spitzengarage. Es können bis zu drei Proben und fünf Spitzen gleichzeitig gelagert werden.

Zur Gewährleistung des UHVs in der Präparationskammer wird sie wahlweise über die Ladekammer, den Moleküleinlaß oder mit einer der beiden eigenen Pumpen evakuiert. Dabei handelt es sich um eine Ionengetterpumpe und eine Titansublimationspumpe (TSP). Die TSP ist zusätzlich kühlbar und kann daher auch als Kryopumpe verwendet werden. Der Druck wird mit einer Heißkathode gemessen. Bei Raumtemperatur werden Drücke von ca. $1 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ erreicht, mit eingekühlter TSP gelangt man in den oberen Bereich von 10^{-10} mbar und im Falle eines mit Helium eingekühlten Manipulators wie bei Aufdampfprozessen und Probentransfers üblich fällt der Druck unter die Meßbarkeitsgrenze von 10^{-10} mbar .

2.1.4 Die STM-Kammer mit Badkryostaten

Das STM wird mit einem Heliumbadkryostaten gekühlt. Der Badkryostat besteht aus einem inneren und einem äußeren Tank. Der innere Tank (Inhalt 4l) kann wahlweise mit flüssigem Stickstoff oder Helium gefüllt werden. So werden Temperaturen von 77K bzw. 4K erreicht. Zur Verbesserung der Isolierung gegenüber der Laborumgebung wird der äußere Tank (Inhalt 15l) mit flüssigem Stickstoff gefüllt. Beide Tanks sind über abgasgekühlte Kaltschilde voneinander getrennt. Mit der Kühlkombination aus Helium- und Stickstoffkühlung werden Standzeiten von 60 Stunden realisiert. Der Badkryostat dient mit seinen Kaltschilden gleichzeitig als Kryopumpe. Die Druckmessung in der STM-Kammer erfolgt über eine Heißkathode. Im eingekühlten Zustand bei Heliumtemperatur ist der Druck außerhalb der Kaltschilde unterhalb der Meßbarkeitsgrenze von 10^{-11} mbar , innerhalb der Schilde ist er um ca. 3–4 Größenordnungen tiefer. Falls nötig, kann die Kammer zusätzlich mit einer eigenen TSP, über eine Verbindung zur Ladekammer oder bei geöffnetem Plattenventil über die Präparationskammer gepumpt werden.

Innerhalb der Kaltschilde unterhalb der Tanks befindet sich der Meßkopf. Zur Schwingungsdämpfung ist er an Federn aufgehängt und enthält im unteren Teil eine Wirbelstromdämpfung. Die STM-Kammer besitzt drei Fenster, eines für die Lasereinkopplung, die übrigen zwei zur Kontrolle von Proben- und Spitzentransfers. In Kombination mit Spiegeln, die einen Blick aus der Richtung der Präparationskammer in die Transferebene erlauben, sind gute Sichtverhältnisse gewährleistet.



1	Edelstahlfedern	10	Zentralpiezo
2	Tunnelstromzuleitung	11	Rasterpiezo
3	Lauftringbegrenzung	12	Tunnelspitze
4	Optikring	13	Probe
5	Temperaturdiode	14	Probenhalter
6	Zenerdiode	15	Grundplatte
7	zusätzliche Kühllitze	16	Deltamagnet
8	Laufring	17	Spitzenhalterung
9	Saphirkugel	18	Schirmung

Abbildung 2.2. Fotografie des STM-Messkopfes.

2.1.5 Der Messkopf

Der Messkopf beinhaltet die zentrale Messeinheit des Rastertunnelmikroskops. Er ist ein für eine mögliche Lasereinkopplung modifizierter Messkopf des Besocke-Typs mit hoher Stabilität und guten thermischen Eigenschaften. Der Messkopf besteht im Wesentlichen aus einer Grundplatte, äußeren und inneren Piezoelementen, einer Rampe und der STM-Spitze (siehe Abb. 2.2). Die zu untersuchende Probe wird mit dem Probenträger gegen die Grundplatte gedrückt. Auf dieser Grundplatte sind drei segmentierte Piezokeramiken montiert.

In Piezokeramiken sind Ladungen räumlich getrennt, aber symmetrisch verteilt, so dass der Körper nach außen elektrisch neutral ist. Wird Druck ausgeübt, richten sich die Ladungen asymmetrisch aus und es kann eine Spannung detektiert wer-

den (Elektrostriktion). Umgekehrt werden die Piezoelemente in der STM-Steuerung benutzt: Legt man eine Spannung an, dehnen sich die Piezoelemente aus. Die hier verwendeten Piezokeramiken sind segmentiert, so dass je nach angelegter Spannung die Piezoelemente in vier Raumrichtungen gebogen werden können.

Oberhalb der drei röhrenförmigen Piezos befinden sich Saphirkugeln, die einen segmentierten, gefrästen Laufring aus Kupfer halten. Jedes Ringsegment besteht aus einer um 2 Grad geneigten Ebene. Die Bewegung der Rampen erfolgt durch das Anlegen einer Sägezahnspannung. Dabei wird der Laufring in eine Richtung von den sich langsam krümmenden Piezos mitgenommen, beim plötzlichen Abfall der Spannung bewegt sich der Ring aufgrund seines Trägheitsmomentes jedoch nicht mit den Piezos mit. Somit wird durch Drehung des Laufrings eine maximale Hubhöhe der mittig befestigten STM-Spitze von 0,8 mm ermöglicht. Die Bewegung in x- und y-Richtung wird durch eine Laufringbegrenzung auf 6 mm limitiert. Die STM-Spitze ist im Zentrum des Laufrings an einem vierten Piezo mit einer Nickelhalterung und einem Magneten befestigt. Der Zentralpiezo ist ebenfalls segmentiert und ermöglicht das Abrastern der Probe und das Annähern und Zurückziehen der Spitze im nm-Bereich. Durch die magnetische Spitzenhalterung ist ein Spitzentausch ohne Belüften der STM-Kammer, also *in situ*, möglich.

2.2 Messvorbereitungen

2.2.1 Installation einer Infrarotheizung

Bei Normalbedingungen ist jede Edelmetalloberfläche mit einer Wasserschicht überzogen. Will man einen Druck im UHV erreichen, verhindert der Dampfdruck des Wassers dies. Das Wasser desorbiert einerseits zu langsam, um in vertretbaren Zeiten abgepumpt werden zu können. Andererseits verdampft es zu schnell, um niedrige Drücke im UHV-Bereich zu erreichen. Die Bindungsenergie einer ersten Wasserschicht an Edelmetall liegt in der Größenordnung von 80 kJ/mol . Die Desorptionswahrscheinlichkeit ν eines Moleküls pro Sekunde entspricht:

$$\nu = \nu_0 \cdot \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (2.1)$$

mit ν_0 als maximale Desorptionswahrscheinlichkeit pro Sekunde. Man sieht, dass bei Raumtemperatur von 300K nur sehr niedrige Desorptionswahrscheinlichkeiten erreicht werden, während sie beim Ausheizen bei einer Temperatur wie bei diesem STM üblich von 420K wesentlich höher sind.

Standardmäßig werden die Nebenkammern der UHV-Anlage mit Heizbändern aus-

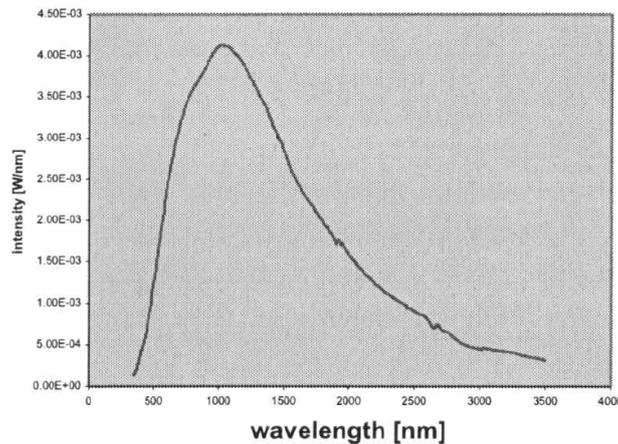


Abbildung 2.3. Spektrum der Quarzlampe, Typ 14516 von Philips.

geheizt. Dieser Vorgang sollte in kurzer Zeit, möglichst während einer Nacht, möglich sein. Das Ausheizen des Moleküleinlasses ist aber problematisch: Im Inneren der z-Verschiebung befindet sich eine Edelstahlkanüle zum Aufdampfen von Flüssigkeiten. Edelstahl ist ein sehr schlechter Wärmeleiter und darüberhinaus befindet sich die Kanüle in einem evakuierten Bereich. Daher ist das Erwärmen der Kanüle mit Heizbändern am Kammeräußeren nicht effektiv, die erreichten Temperaturen an der Kanüle sind nach mehreren Stunden deutlich unter 100°C .

Um die erreichbaren Temperaturen der Edelstahlkanüle zu messen, wurde ein Parallelaufbau an der UHV-Testkammer unserer Arbeitsgruppe installiert. Mit einem Punktschweißgerät wurden an der Kanüle drei Typ K(NiCr-Ni)-Thermopaare angeschweißt, mit vakuumtauglichem Überzugsmaterial isoliert und über drei Thermoelementdurchführungen nach außen geführt. Als Infrarotheizung wurde eine Quarzlampe der Firma Philips, Typ 14515 mit einer Leistung von 150W, installiert, die vorwiegend im UV-Bereich abstrahlt (vgl. Abb. 2.3).

Ausheizen mit Heizbändern und Quarzlampe: Bereits nach 20 Minuten war der Kanülenteil im Bereich der Lampe 105°C heiß, die Temperatur des gegenüberliegenden Endes war mit 93°C ungefähr gleich hoch (siehe Abb. 2.4). Die Quarzlampenparameter waren $I = 5\text{A}$; $U = 7,4\text{V}$. Nach 40 Minuten betrug die Temperatur am der wärmsten Stelle 213°C , im mittleren Teil 188°C und am gegenüberliegenden Ende 175°C bei einer Heizleistung von $I = 4,5\text{A}$; $U = 6,2\text{V}$.

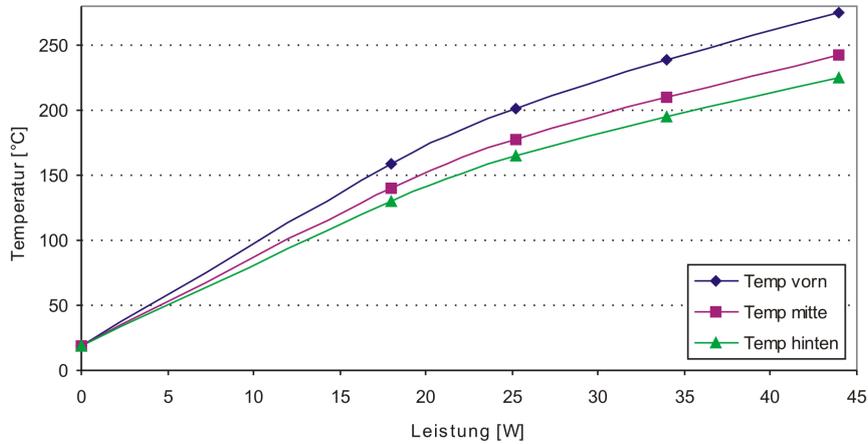


Abbildung 2.4. Ausheizen des Moleküleinlasses mit Heizbändern ($T = 120^{\circ}\text{C}$) und Quarzlampe: Temperatur der Edelstahlkanüle als Funktion der Heizleistung der Quarzlampe

Der Betrieb der Quarzlampe zusätzlich zu den Heizbändern sorgt somit für ein schnelles Erreichen der Ausheiztemperatur und eine gleichmäßige Temperaturverteilung entlang der Edelstahlkanüle. Um einzuschätzen, wann der Moleküleinlaß abgekühlt und das nächste Experiment vorbereitet werden kann, wurde das Abkühlen als Funktion der Zeit gemessen (siehe Abb. 2.5). Vier Stunden nach Beenden des Ausheizens liegt die Temperatur unter 50°C . Bei dieser Temperatur kann bereits das Quadrupol-Massenspektrometer ausgegast werden.

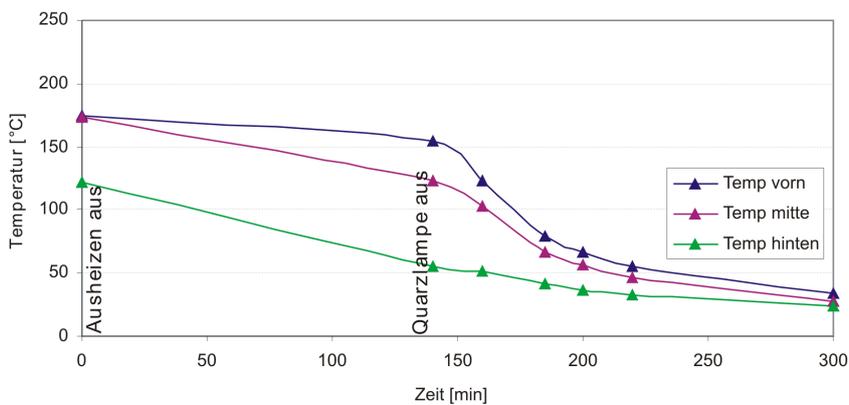


Abbildung 2.5. Temperatur als Funktion der Zeit während der Abkühlphase: Zuerst werden die Heizbänder ausgeschaltet, danach die Quarzlampe.

2.2.2 Aufbau des Ag(100)-Probenhalters

Eine Ag-Probe mit (100)-Orientierung gab es in unserer Arbeitsgruppe bisher nicht. Meine Aufgabe war daher zunächst die Installation der Probe auf dem Probenhalter. Der Probenhalter wird vom Manipulator durch ein verstellbares T-Stück gehalten. An die Kontaktfläche ist eine Kontaktplatte aus Keramik mit aufgedampfter Metallbeschichtung geschraubt. So werden zwei Heizkontakte und zwei Kontakte für die Temperaturmessung mit dem Manipulator kontaktiert (siehe. Abb. 2.6).

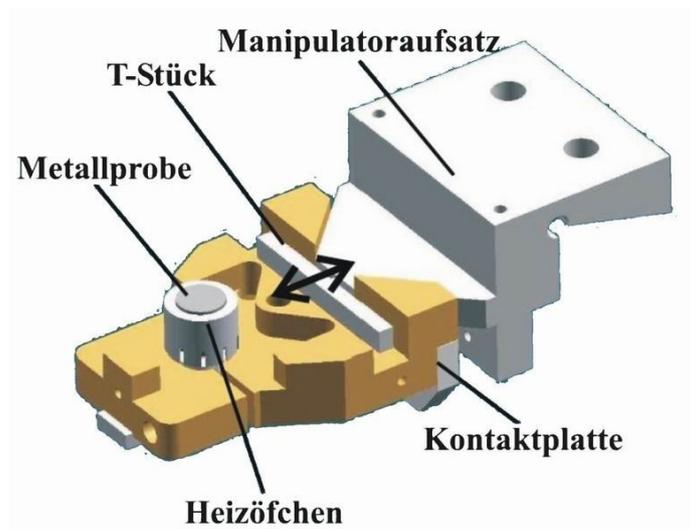


Abbildung 2.6. Schematische Zeichnung des Probenträgers.

Auf dem vergoldeten Grundträger wird der Probenofen mit seinem Fuß in die Klemmvorrichtung des Halters eingesetzt und mit zwei Saphirhalbschalen zur elektrischen Isolation fixiert. Zur elektrischen Kontaktierung wird ein Tantalblech in die Halterung eingeklemmt. Es stellt den Kontakt vom Ofenfuß über die Heizleitung zum Manipulatorkontakt her. Eine Heizleitung führt vom Ofenfuß über das Tantalblech, welches an eine aufgequetschte Edelstahlkanüle angepunktet wird, über einen Heizdraht durch eingeklebte Keramikdurchführungen zum unteren Ende des Probenhalters, wo es mit Silberlot und Phosphorsäure als Flußmittel gelötet ist. Die zweite Heizleitung führt aus dem Öfchen heraus, wird ebenfalls mit einer Edelstahlkanüle auf die Leitung gequetscht, die durch Keramikdurchführungen zu einer anderen aufgedampften Kontaktfläche auf der Keramikkontaktplatte führt. Die Probe selbst wird mit einer Tantal-Klemme auf dem Ofen fixiert. Zur Temperaturmessung wird ein Typ K(NiCr-Ni)-Thermoelement mit dem Durchmesser 0,03mm von der Keramikkontaktplatte durch die Keramikdurchführungen verlegt und an der Probenklemme

festgepunktet.

2.2.3 Ätzen der STM-Spitze

Die zweite wichtige Komponente beim Tunneln ist die STM-Spitze. Sie besteht aus einem 0,25mm starken Wolframdraht, der mit Hilfe von Natronlauge und Ringelektrode elektrochemisch geätzt wird.³⁰ Unter einem Lichtmikroskop wird das makroskopische Aussehen der Spitze überprüft und dann mit dem Gerät zur Spitzenlängenjustierung im Spitzenhalter befestigt.

2.2.4 Aufbau eines Spitzenlängenjustierungstools

Aufgrund des geringen maximalen Hubes der STM-Spitze von 0,8mm ist es nicht nur wichtig, dass die Proben in der gleichen bestimmten Höhe auf dem Probenhalter installiert werden, sondern die STM-Spitzen müssen ebenfalls jeweils gleich lang sein. Um den Wolframdraht der Spitze im Spitzenhalter in einen bestimmten Abstand zu installieren und zu fixieren, habe ich im Rahmen der Diplomarbeit ein einfaches Werkzeug entworfen und aufgebaut.

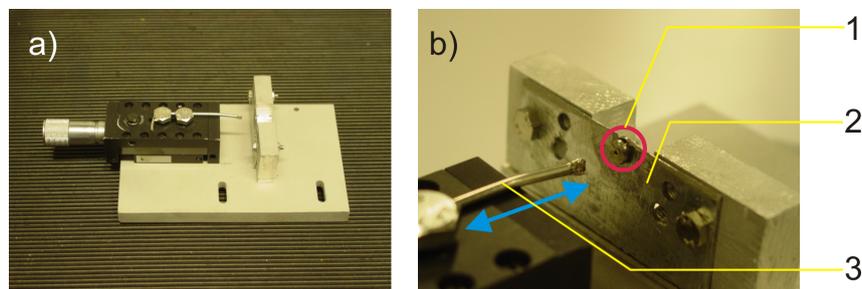


Abbildung 2.7. Gerät zur STM-Spitzenvermessung. (a): Übersichtsbild. (b): Detailaufnahme mit Beschriftung der funktionellen Komponenten: 1-Spitzenhalterung, 2-Klemme zur Fixierung des Spitzenhalters und 3-verschiebbarer Dorn.

Aufbau und Funktionsweise: Das Spitzenlängenjustierungstool (kurz:SLJT) besteht aus einem Lichtmikroskop mit 30-facher Vergrößerung und einem Verschiebetisch (siehe Abb. 2.7). In einem Okular wurde eine klare Linse durch eine selbst eingepasste Linse mit geätzter Meßskala ausgetauscht. Auf der Grundplatte des Mikroskopes wurde eine Aluminiumplatte mit einer Klemmvorrichtung für den Spitzenhalter verschiebbar installiert. Die Platte kann mit Hilfe von Langlöchern unter

dem Mikroskop ausgerichtet und mit zwei Flügelmuttern am Mikroskopfuß einfach fixiert werden. Auf der Platte wurde eine Linearverschiebung befestigt. Mit deren Hilfe kann mit einem daran befestigten Dorn die Spitze durch den Spitzenhalter hindurchgeschoben werden. Gleichzeitig beobachtet man durch das Mikroskop die momentane Spitzenlänge. Ist der gewünschte Wert erreicht, wird die Spitze durch Quetschen der Tülle am Spitzenhalter dauerhaft befestigt.

Mit diesem Werkzeug kann die Spitzenlänge auf $25\mu\text{m}$ genau vermessen und die Spitzenlänge reproduzierbar eingestellt werden. Im Vergleich zum vorigen Verfahren, bei dem die Spitze manuell durch die Halterung geschoben wurde, ist dies ein deutlicher Fortschritt.

KAPITEL 3

Das System: Sauerstoff auf Silber-(100)

Das Verhalten von Sauerstoff auf Silberoberflächen ist sowohl in der Grundlagenforschung als auch in anwendungsorientierten Bereichen von großem Interesse. Auf der einen Seite bietet dieses einfache Modellsystem die Möglichkeit, die grundlegenden Prozesse bei der Wechselwirkung von Molekülen mit Festkörperoberflächen zu verstehen. Andererseits ist es häufiger Bestandteil bei industriell wichtigen, chemischen Reaktionen wie zum Beispiel bei der Epoxidation von Ethylen.^{31,32} Bisher wurde Sauerstoff auf Silber-(110)-³³ und (111)-Oberflächen³⁴ in Bezug auf Adsorptionsplätze, Schwingungsmoden und Desorptionstemperaturen ausführlich untersucht, der (100)-Oberfläche wurde weniger Beachtung geschenkt. Die Reaktion von Sauerstoff auf dieser Oberfläche wird nun im Rahmen der vorliegenden Diplomarbeit ausführlich betrachtet.

Dieses Kapitel stellt zunächst die Oberfläche vor und beschreibt die Präparation der Probe (Abschnitt 3.1). Dabei wird Sauerstoff bei Temperaturen zwischen 60K und 110K adsorbiert (Abschnitt 3.2). Weiterhin wird die Abbildung der Sauerstoffmoleküle und -atome mit dem STM beschrieben und Kontraständerungen im Bild bezüglich der Tunnelspannung diskutiert (siehe Abschnitt 3.2.2).

3.1 Die Oberfläche

Silber bildet einen fcc-Kristall mit der Gitterkonstante $a = 0,4018nm$. Die (100)-Schnittebene kann durch ein Würfelmodell (siehe Abb. 3.1) dargestellt werden. Dabei befinden sich auf den acht Ecken und aufgrund der fcc-Struktur jeweils im Schnittpunkt der Flächendiagonalen ein Atom. Die (100)-Schnittebene ist beige eingefärbt. Dies gibt im STM-Bild eine atomare Auflösung wie in Abbildung 3.1 gezeigt.

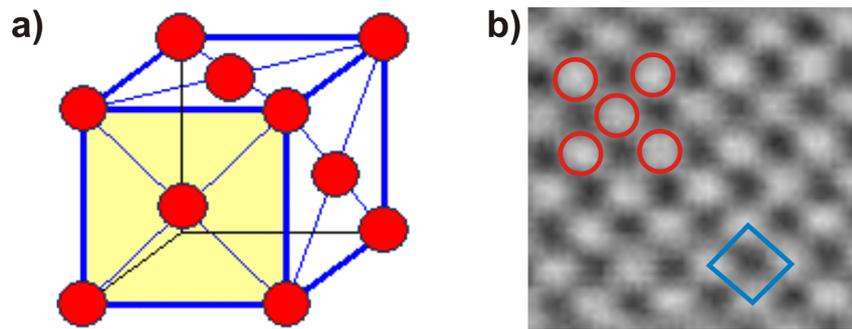


Abbildung 3.1. (a): Würfelmodell der Gitterstruktur des Silber-fcc-Kristalls. Die Schnittenebene (100) entspricht der beige eingefärbten Frontfläche des Würfels. (b): STM-Bild der (100)-Silber-Oberfläche mit atomarer Auflösung ($I=4,6\text{nA}$, $U=-9\text{mV}$). Die fcc-Struktur ist deutlich erkennbar (markiert mit roten Kreisen), der blaue Kasten markiert die quadratische Einheitszelle mit der Kantenlänge 290pm .

3.1.1 Präparation der reinen Silberprobe

Um sämtliche Adsorbate von der Probe zu entfernen und somit eine reine Oberfläche zu erhalten, wird die Probe mit mehreren Ionenätz- und Heizzyklen in der Präparationskammer vorbereitet. Für das Ionenätzen verwendet man Edelgase; im vorliegenden Fall wurde Argon gewählt. Das Ionenätzen geschieht hierbei im Durchfluss bei einem Partialdruck von $2,5 \cdot 10^{-5} \text{mbar}$. Für die Ionenquelle in der Präparationskammer wählt man eine Beschleunigungsspannung von einigen eV, so dass die Argonatome ionisiert und in Richtung der Probe beschleunigt werden. Treffen die Argonionen auf die Probe, entfernen sie die obersten Oberflächenschichten. Nach Beendigung des Ätzyklus erhält man eine Probe mit entsprechender Rauigkeit. Um die Oberfläche für die STM-Messung zu glätten, wird die Probe geheizt. Dieser Vorgang wird auch als Ausheilen bezeichnet. Dabei wird den Silberatomen thermisch Energie zugeführt, um ihnen eine ausreichende Mobilität zu ermöglichen. Beendet man das Heizen schnell, sinkt die Mobilität der Silberatome sehr schnell und es bilden sich auf der Oberfläche regelmäßige atomare Stufenkanten mit kleinen Terrassenflächen. Bei langsamem Abkühlen laufen die Stufenkanten zu Stufenbündeln zusammen und man erhält große Terrassen, auf denen man mit dem STM gut arbeiten kann. Mit den folgenden Präparationsschritten wurden Terrassenbreiten erreicht, die weiträumiger als der größte von mir gewählte Rasterbereich von $170\text{nm} \times 170\text{nm}$ waren.

Zur Herstellung einer reinen Silberprobenoberfläche wurden zwei Zyklen aus Ionenätzen mit Ar^+ -Ionen und anschließendem Heizen angewandt.

- *Ionenätzen*: Dies geschah bei einem Ar-Partialdruck von $\approx 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$. Das Ionenätzen erfolgte mit einer Beschleunigungsspannung von 550 eV über 25 Minuten. Dabei wurden typische Ionenätzströme von $I_{\text{Ionenätzen}} \approx 3 \mu\text{A}$ erreicht.
- *Heizen*: Die Probe wurde langsam erhitzt und für 5 Minuten oberhalb einer Temperatur von 630° gehalten. Der Druck betrug dabei etwa $p_{\text{Heizen}} \approx 5 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$.
- *zweites Ionenätzen*: Um oberste Schichten der Oberfläche abzutragen, wurde noch einmal ein kurzer Ätzyklus mit den vorangegangenen Parametern angewandt (für 3 Minuten).
- *schnelles kurzzeitiges Heizen*: Um möglichst wenige Verunreinigungen aus den unteren Schichten der Probe zur Oberfläche diffundieren zu lassen, wurde die Probe sehr schnell auf eine Temperatur von 530° erwärmt und diese Temperatur für 1,5 Minuten konstant gehalten. Danach wurde die Heizvorgang innerhalb von wenigen 10 Sekunden beendet.

3.2 Sauerstoff

Sauerstoff kommt unter Normalbedingungen als zweiatomiges molekulares Gas vor. Die Bindung lässt sich als Linearkombination von Atomorbitalen (engl.: *Linear Combination of Molecular Orbitals*, kurz: LCAO) beschreiben (siehe Abb. 3.2): Die 1s- und 2s-Orbitale der einzelnen Atome werden beim Molekül zu bindenden und antibindenden Molekülorbitalen σ_s und σ_{s^*} zusammengefasst. Beide sind vollständig gefüllt und tragen nicht zur Bindung bei. Aus den 2p-Orbitalen werden die bindenden und antibindenden Molekülorbitale σ_p, π_x, π_y und $\sigma_{p^*}, \pi_{x^*}, \pi_{y^*}$ gebildet. Dabei füllen sechs p-Elektronen die bindenden Molekülorbitale und nur zwei das antibindende π^* -Orbital. Somit besitzt molekularer Sauerstoff in der Gasphase eine Bindungsordnung (bo) als Differenz der bindenden und antibindenden Elektronen von $bo = 2$. Die Bindungsordnung ist eine wichtige Größe, um in den folgenden Kapiteln die Bindung der Sauerstoffmoleküle an die Silberoberfläche zu diskutieren. Im Grundzustand sind die Spins der beiden Valenzelektronen parallel zueinander ausgerichtet. Daher haben die Sauerstoffmoleküle im Grundzustand einen paramagnetischen Charakter. Zusätzlich gibt es zwei angeregte Zustände des Sauerstoffs,

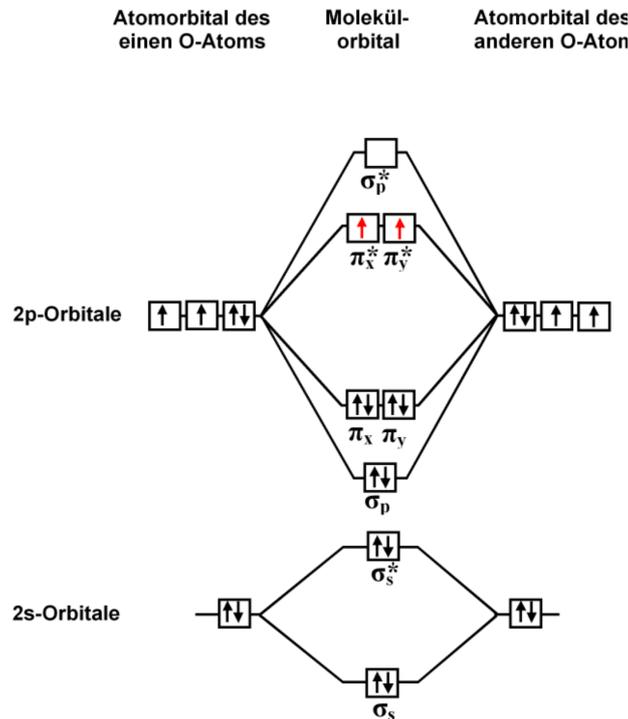


Abbildung 3.2. Molekülorbitalschema des Sauerstoffs. Entnommen aus [http : //de.wikipedia.org/wiki/Bild : Molek%C3%BClorbital - Sauerstoff.png](http://de.wikipedia.org/wiki/Bild:Molek%C3%BClorbital-Sauerstoff.png).

die beiden Singulett-Zustände. Dabei sind die Spins der Valenzelektronen antiparallel ausgerichtet und sorgen somit für ein diamagnetisches Verhalten.

3.2.1 Aufbringen von Sauerstoff

Um für die jeweilige Messung die optimale Bedeckung zu erhalten, wurden bei der Deposition von Sauerstoff auf der Silber-(100)-Oberfläche verschiedene Parameter getestet. Die erste Präparation erfolgte bei $(60 \pm 5)K$. Dabei wurde im Moleküleinlass ein Druck von $p_{depos} = 1 \cdot 10^{-7} mbar$ eingestellt und daraufhin das Ventil zur Präparationskammer für 10s geöffnet. Es gelangte nur wenig Sauerstoff auf die in senkrechter Position vor dem Ventil befindliche Probe. Auf der Probe bildeten die Sauerstoffmoleküle Cluster mit einer Molekülanzahl zwischen 1 und 10 (vgl. Abb. 3.3). Sehr selten entstanden auch größere Inseln. Innerhalb der Cluster treten Kontrastunterschiede auf, d.h. die Moleküle sind nicht planar auf der Oberfläche angeordnet, sondern bilden amorphe Cluster. Um geordnetere Cluster zu erhalten, wurde die Präparationstemperatur stufenweise auf bis zu 110K erhöht. Gleichzeitig wurden höhere Aufdampfzeiten von bis zu 2,5 Minuten und Depositionsdrücke von bis zu $p_{depos} = 5 \cdot 10^{-5} mbar$ im Moleküleinlass gewählt, um die Bedeckung zu

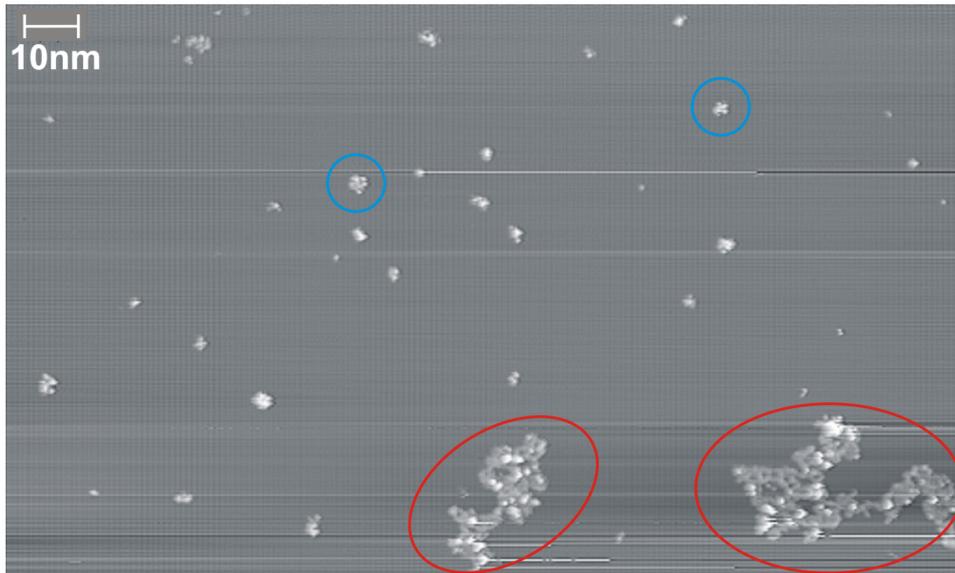


Abbildung 3.3. STM-Übersichtsbild der Präparation bei 60K ($I = 50\text{pA}$; $U = 340\text{mV}$). Es zeigt viele kleine Cluster (Beispiele mit blauen Kreisen markiert) und nur wenige große Inseln (markiert mit roten Ellipsen).

erhöhen. Vergleicht man die Übersichtsbilder der Präparation bei etwa 60K (Abb. 3.3) mit der Präparation bei 100K (Abb. 3.4(a)), sieht man sehr deutlich eine höhere Anzahl von größeren Molekülinseln. Ein Beispiel für einen Cluster wird in Abb. 3.4(b) gezeigt. Die Sauerstoffmoleküle bilden bei ausreichender Bedeckung eine $c(2 \times 4)$ -Überstruktur.⁷ Dabei ordnen sich die Moleküle in (110)-Richtung oder um 90° gedreht dazu an (vgl. Abb. 3.4(c)). Vergleicht man die Fläche der Einheitszelle der Überstruktur mit der Fläche des aufgenommenen STM-Bildes, lässt sich die Bedeckung in Monolagen (ML) ausrechnen. Wenn die gesamte Oberfläche mit der Sauerstoffüberstruktur, bestehend aus einer Lage, bedeckt ist, entspricht dies einer Bedeckung von 1ML. Durch die Variation der Aufddampfzeit von 10s auf 2,5min und einem fünffach höheren Druck während der Präparation konnte die Bedeckung von 0,023ML auf 0,19ML gesteigert werden.

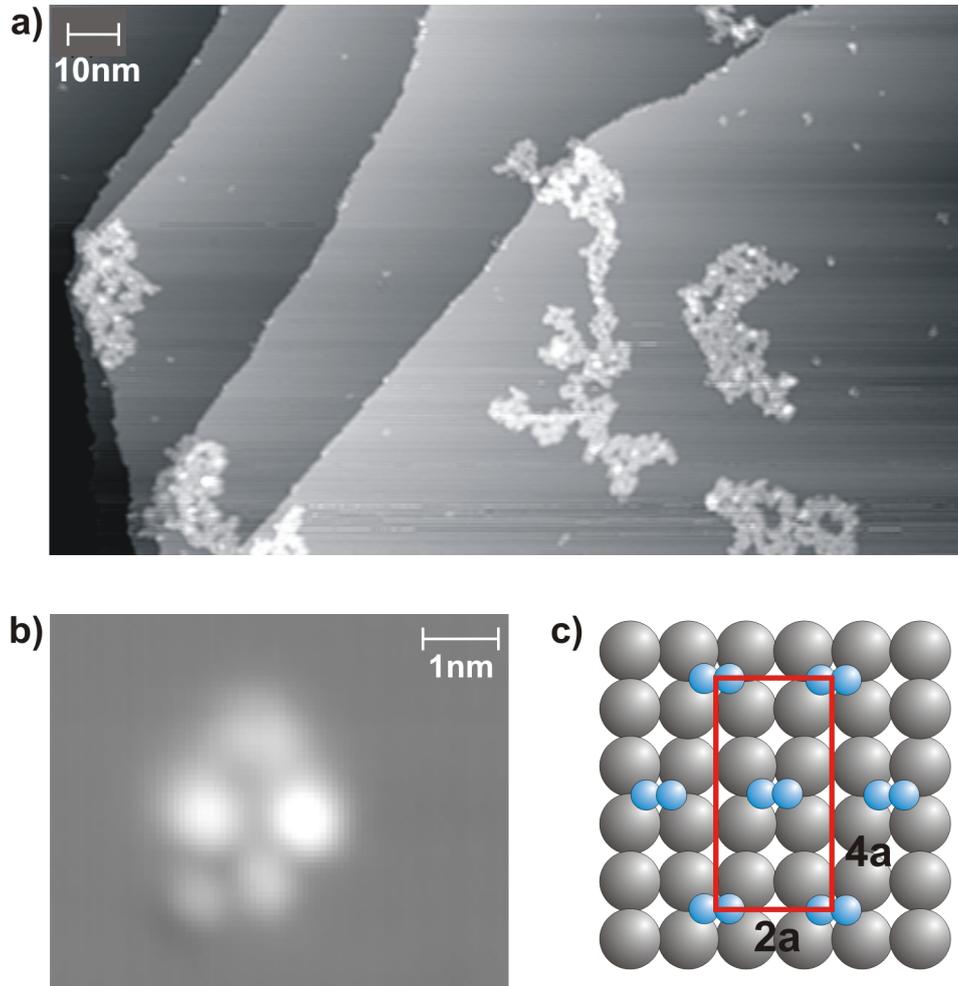


Abbildung 3.4. (a): STM-Übersichtsbild der Präparation bei 100K ($I = 8\text{pA}$; $U = -1\text{V}$). (b): Beispielbild für einen molekularen Cluster ($I = 1,7\text{nA}$; $U = 90\text{mV}$). Die Helligkeitsunterschiede können auf unterschiedliche Adsorptionsplätze deuten. (c): Modell der $c(2 \times 4)$ Überstruktur: Graue Kreise stellen die Silberatome dar, blaue Kreise die Sauerstoffatome. Die Abkürzung a bezeichnet die Gitterkonstante der Silbereinheit zelle von 290pm.

3.2.2 Kontrastunterschiede im STM-Bild:

Sauerstoffmoleküle und einzelne Atome können mit dem STM relativ gut unterschieden werden. Die Moleküle werden prinzipiell als Erhöhung abgebildet, die Atome je nach Tunnelspannung als Erhöhung oder Vertiefung.³⁵ Dabei hängt die Darstellung der einzelnen Atome stark vom jeweiligen Adsorptionsplatz ab. Die wahrscheinlichsten Adsorptionsplätze wurden von J. Nieminen³⁶ mit Hilfe von Molekulardynamik-Simulationen (engl.: *molecular dynamics*, kurz:MD) berechnet. Dabei ergaben sich der in Abbildung Abb. 3.5 gezeigte vierfach koordinierte Muldenplatz und ein metastabiler Brückenplatz als energetisch am günstigsten.

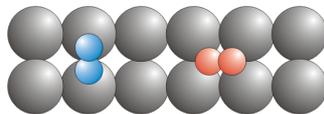


Abbildung 3.5. Mit MD-Simulationen von J. Nieminen errechnete wahrscheinlichste Adsorptionsplätze von molekularem Sauerstoff auf einer Silber-(100)-Oberfläche. Das blaue Molekül zeigt den Brückenplatz, das rote Molekül den vierfach koordinierten Muldenplatz.

Im vierfach koordinierten Muldenplatz zeigt die Achse der beiden Sauerstoffatome in (110)-Richtung. Die Bindungslänge beträgt zwischen 0,13nm und 0,15nm. Als Höhe des Moleküles oberhalb der ersten Lage des Substrates wurde von S. P. Mehandru³⁷ 0,15nm errechnet. Gegenüber einem freien Molekül wird die Doppelbindung auf eine Stärke von $bo \approx 1,3$ bei Adsorption auf der Silber-(100)-Oberfläche reduziert. Diese Schwächung tritt durch die Hybridisierung des bindenden π - und des antibindenden π^* -Orbitals durch die Wellenfunktionen des Substrates auf (vgl. Abb. 3.6). Das bindende π -Orbital stellt hierbei die Elektronen bereit. Der Überlapp mit den s-Orbitalen der Silberatome verbreitert diesen Zustand. Er verschiebt sich somit über die Fermienergie E_F . Als Resultat daraus spaltet sich das antibindende π^* -Orbital auf. Es verbreitert sich zum größten Teil in den Bereich unterhalb der Fermienergie und nimmt so Elektronen des Substrates auf.

Befindet sich das Molekül auf dem metastabilen zweifach koordinierten Brückenplatz, beträgt die Bindungslänge etwa 0,14nm und die Bindungsordnung $bo \approx 1,6$. Die Zustandsdichte ist ähnlich wie im Muldenplatz: Der Überlapp der π -Orbitale mit den Orbitalen des Substrates führt zu einer Verbreiterung der π -Orbitale. Hier sind mehr antibindende Zustände über der Fermienergie und das bindende π -Orbital ist gegenüber der Fermienergie verschoben.

Durch das Anheben der Entartung der π -Orbitale über die Fermieenergie werden

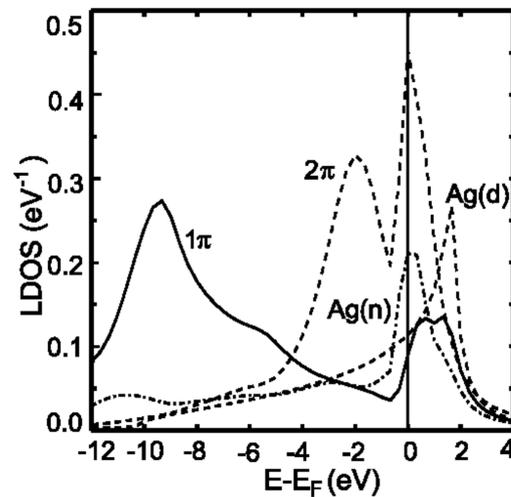


Abbildung 3.6. Berechnete lokale Zustandsdichten der Molekülorbitale bzgl. der Fermienergie für den vierfach koordinierten Muldenplatz. Die Hybridisierung der 1π - und 2π -Orbitale mit den Wellenfunktionen des Substrates ist gut zu erkennen. Ag(n) gibt die Zustandsdichte des s-Orbitals für Silberatome nahe des Moleküles an, Ag(d) für weit entfernte Atome. (Entnommen aus⁷)

die Sauerstoffmoleküle mit dem STM als Erhöhung abgebildet. Atomarer Sauerstoff wird auf Silber-(100) je nach Tunnelspannung mit Sombrero-Form, als Vertiefung oder Erhöhung abgebildet.⁷ MD-Simulationen gehen von einem vierfach koordinierten Muldenplatz als Adsorptionsplatz aus. In der Dissertation von S. Schintke³⁵ werden ergänzend zwei metastabile Adsorptionsplätze genannt: der on-top-Platz und der Brückenplatz. Berechnete Bilder zeigen für den Muldenplatz bei Tunnelspannungen zwischen -1,5V und +1V den Sombrero-Kontrast. Oberhalb von +1,6V ergibt sich eine Vertiefung, oberhalb von +2,0V wieder eine Erhöhung. Dieses Verhalten lässt sich wieder mit der Zustandsdichte erklären. Das p_z -Orbital hat eine niedrige Zustandsdichte um den Bereich der Fermienergie. Deshalb fließt in diesem Bereich nur ein geringer Tunnelstrom und das Bild zeigt eine Vertiefung. Weiterhin gibt es eine starke Resonanz zwischen diesem und dem s-Orbital des Substrates. Daher ergibt sich der Sombrero-Kontrast für einige Tunnelspannungsbereiche. Für den on-top-Platz wurde ein heller Kontrast berechnet, für den Brückenplatz bei negativen Spannungen eine schwache Erhebung mit zwei dunklen Flecken an gegenüberliegenden Seiten.

Anhand zweier Spannungsreihen lassen sich die Kontraständerungen im positiven und negativen Bereich beobachten.

Abbildung 3.7 zeigt eine Bilderserie mit einem einzelnen Sauerstoffatom bei positiven Tunnelspannungen. Bei 300mV sieht man einen dunklen Außenbereich mit einem hellen Bereich in der Mitte, dieser verschwindet bei 600mV. Das mit 2,6V aufgenommene Bild (c) zeigt nun ein weiteres Atom, das vermutlich von der Spitze gefallen ist. Ab 3V beginnen sich die scheinbaren Höhen von positiv auf negativ zu ändern. Die vorgestellten Rechnungen sagten dies schon für 2V voraus. Das Atom wird bei 4,1V am hellsten abgebildet (siehe Bild f) und ändert sein Erscheinungsbild bei 4,3V wieder von hell zu dunkel. Bei 4,8V erfolgt wieder eine Änderung von dunkel zu hell. Über den Bereich oberhalb von 2,5V wurde in den bereits erwähnten MD-Simulationen³⁶ nichts ausgesagt.

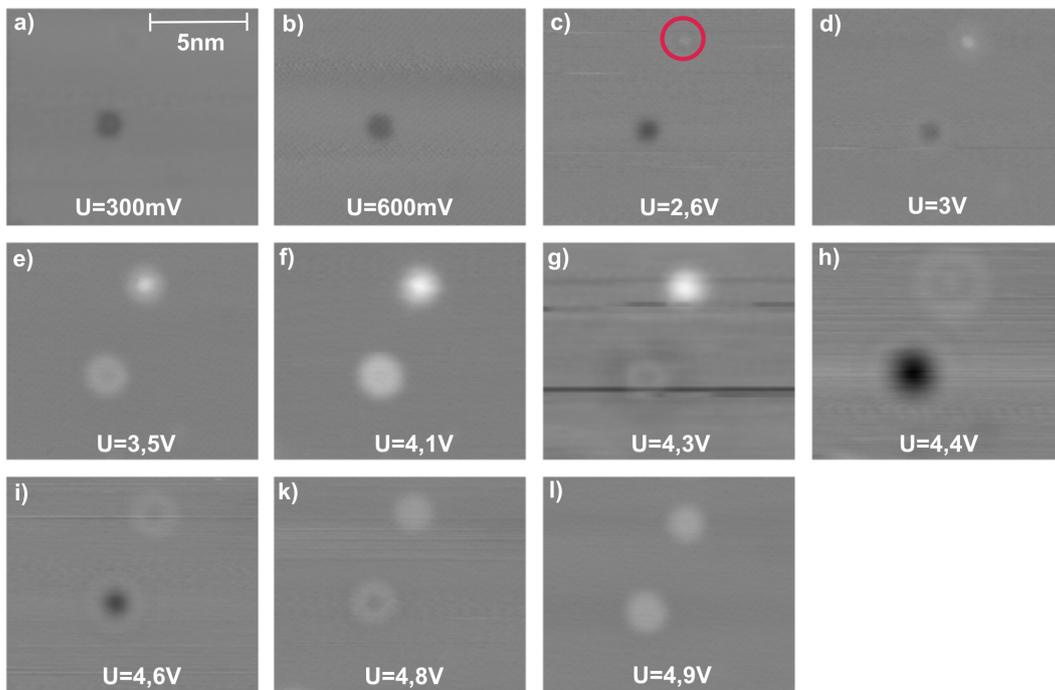


Abbildung 3.7. Bilderserie mit positiver Tunnelspannung und einem Tunnelstrom von $I = 8\text{pA}$. In Bild (c) und folgenden ist ein zusätzliches Atom zu sehen (rot eingekreist), welches vermutlich von der Spitze gefallen ist.

Abbildung 3.8 zeigt eine Bilderserie mit negativer Spannung. Im oberen Bereich des Bildes (a) befinden sich zwei einzelne Sauerstoffatome, das linke zeigt eine Sombrero-Form, das rechte eine dunkle Färbung. Ein möglicher Grund für die unterschiedliche Abbildung bei gleicher Tunnelspannung ist die Lage auf unterschiedlichen Adsorptionsplätzen. Bei Variation der Spannung im negativen Bereich fällt auf, dass sich der Kontrast bis -2V nahezu nicht ändert. Bei niedrigeren Spannungen von -2V verschwindet die Sombrero-Form und zeigt sich als heller Punkt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den MD-Simulationen, diese sagten ein Verschwinden der Sombrero-Form bei einer Spannung unterhalb von $-1,5\text{V}$ voraus. Die berechnete Form für den Brückenplatz habe ich experimentell nicht zeigen können. Dabei bleibt es offen, ob der Brückenplatz in meiner Präparation selten vorkommt oder die Berechnungen mit dem Experiment nicht gut übereinstimmen.

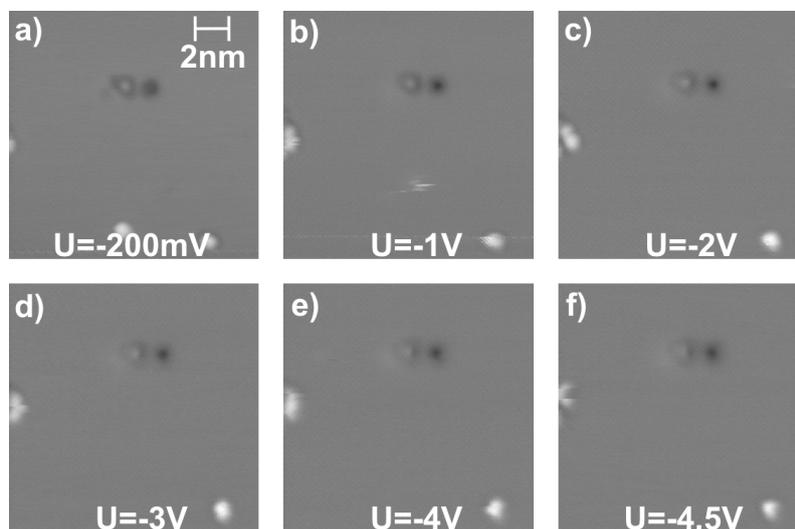


Abbildung 3.8. Bilderserie mit negativer Spannung und den Tunnelparametern $I=8\text{pA}$, Tunnelspannungen siehe Bilder. Der Sombrero-Kontrast des Atoms im Bild (A) links oben ist bis -2V (Bild C) gut zu erkennen. Für niedrigere Spannungen (Bilder D-F) verschwindet er.

In der vorliegenden Arbeit wurden die meisten Bilder bei Tunnelspannungen von -1V aufgenommen. Da die Sauerstoffmoleküle nur sehr schwach an die Oberfläche gebunden sind und bei geringem Spitzenabstand von ihr aufgesammelt werden, wählte ich mit Hilfe der Tunnelspannung diesen größeren Tunnelabstand. Daher sind die einzelnen Sauerstoffatome in den gezeigten STM-Bildern meist als Vertiefung zu erkennen. Einige wenige Bilder wurden bei Spannungen im Bereich von -300mV bis $+100\text{mV}$ aufgenommen. Diese zeigen die Atome in der Sombrero-Form.

KAPITEL 4

Elektroneninduzierte Prozesse

In diesem Kapitel wird die Manipulation der Sauerstoffmoleküle mit inelastisch tunnelnden Elektronen beschrieben. Die Theorie und der experimentelle Ablauf hierzu wurden bereits im Kapitel 1.4 vorgestellt. Während der Manipulation ist die Anregung verschiedener Prozesse möglich. So werden beispielsweise Umordnungen der Moleküle und Atome innerhalb der Cluster durch Diffusion und Rotation beobachtet. Das STM-Bild in Abbildung 4.1(a) zeigt einen Cluster, bestehend aus drei Sauerstoffmolekülen, die als Erhöhung abgebildet werden und mit einem „M“ bezeichnet sind. Ein einzeln liegendes Molekül ist mit einem rot gepunkteten Kreis markiert, unterhalb davon liegen zwei Moleküle dicht beieinander und sind als ovale Erhebung dargestellt. Zwei als Vertiefung abgebildete Atome sind mit „A“ beschriftet. An der mit einem Kreuz markierten Position werden Elektronen mit einer Energie von 3,5eV injiziert. Vergleicht man Vorher- (a) und Nachherbild (b), stellt man fest, dass das rot eingekreiste Molekül diffundiert ist. Im Bild (b) sind nun das einzelne Molekül mit einem roten Kreis und die beiden dicht aneinander liegenden, oval abgebildeten, Moleküle mit einer blauen Ellipse markiert. Um eine Rotation sichtbar zu machen, wurde eine Achse durch die Ellipse gelegt. Nach erneuter Manipulation mit einer Energie von 3,5eV ist im Bild (c) gezeigt, dass die Moleküle in Uhrzeigersinn rotiert sind. Außerdem ist ein Sauerstoffatom (grün markiert) diffundiert. Während der Manipulation wird der Tunnelstrom in Abhängigkeit der Zeit aufgezeichnet. Ein typischer Verlauf ist in der Abbildung 4.2(a) gezeigt. Die plötzlichen Stromänderungen zeigen die Umordnungen des manipulierten Clusters an.

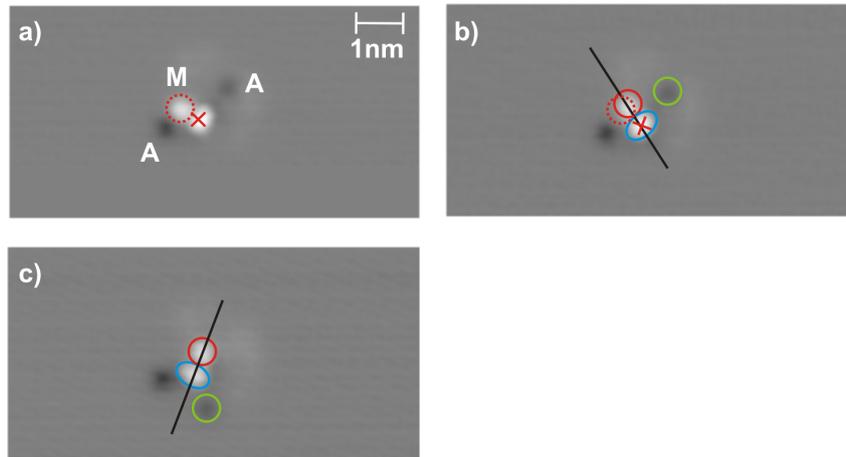


Abbildung 4.1. Manipulationsserie mit 3,5V (Tunnelparameter: $I = 10\text{nA}$; $U = -1\text{V}$): (a) vor der Manipulation, (b) nach der Elektroneninjektion mit 3,5eV am markierten Ort, (c) nach zweitem Manipulationsschritt mit einer Anregungsenergie von 3,5eV.

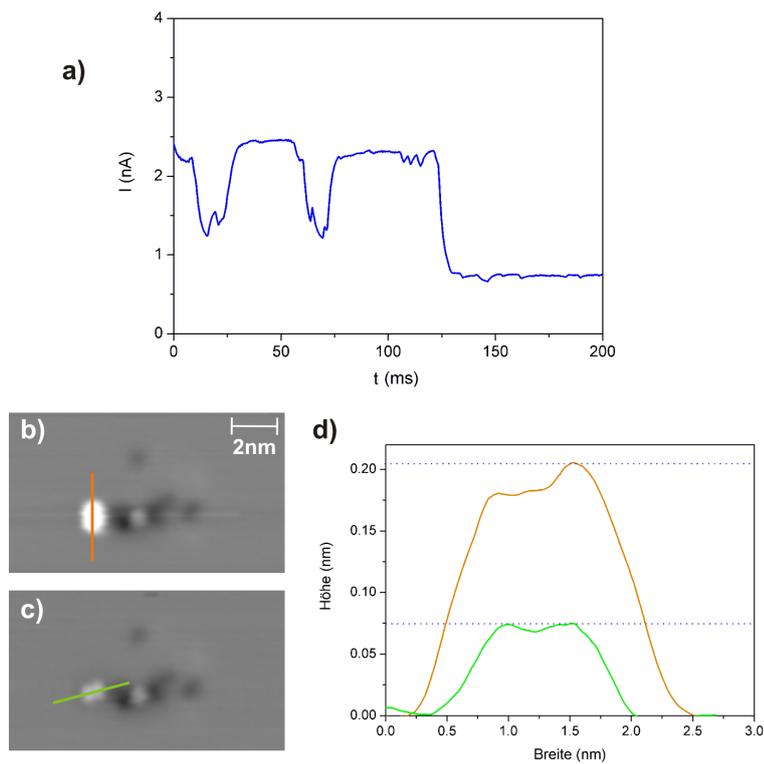


Abbildung 4.2. (a): Typisches Strom-Zeit-Diagramm für elektroneninduzierte Clusterumordnungen. (b): STM-Bild eines Clusters aus einzelnen Atomen und Molekülen ($I = 10\text{pA}$; $U = -1\text{V}$) vor der Manipulation mit 4,5V. Entlang der orangefarbene Linie wurde ein Höhenprofil der beiden darunterliegenden Moleküle aufgenommen. (c): STM-Bild nach der Manipulation ($I = 10\text{pA}$; $U = -1\text{V}$). Ein weiteres Höhenprofil wurde entlang der grünen Linie aufgenommen. (d): Höhenprofile der markierten Moleküle vor (orange) und nach (grün) der Manipulation.

Dabei wurden zwei Moleküle manipuliert, die vorher eine scheinbare Höhe von 0,2nm aufwiesen (vgl. Abb. 4.2(b),(c)). Der Strom schwankt zu Beginn der Manipulation zwischen 2,5nA und 1,5nA, während die Moleküle ihre Lage auf der Oberfläche mehrfach ändern. Ist eine stabile Anordnung erreicht worden, bleibt der Strom für Zeiten größer $t=125\text{ms}$ konstant bei etwa 0,8nA. Die STM-Aufnahme nach der Manipulation (Abb. 4.2(c)) zeigt, dass die beiden Moleküle nun in einer anderen Position auf der Oberfläche liegen. Die geringere Höhe nach der Manipulation ist ebenfalls im Höhenprofil (Abb. 4.2(d)) deutlich zu erkennen. Sie beträgt nur etwa die Hälfte der Ausgangshöhe der Moleküle.

Neben Umordnungen der Cluster können durch die elektroneninduzierte Manipulation Dissoziationen der Moleküle ausgelöst werden. Damit die dissoziierten Atome mit dem STM gemessen werden können und nicht unterhalb von ungeordneten Clustern verschwinden, werden die Moleküle zunächst mit Manipulationsspannungen zwischen 1,5V und 3V planar auf der Oberfläche angeordnet. Im folgenden Abschnitt wird die elektroneninduzierte Dissoziation ausführlich vorgestellt.

4.1 Dissoziation durch Injektion von Elektronen

Durch inelastisch tunnelnde Elektronen können Dissoziationsprozesse der Sauerstoffmoleküle induziert werden. Es wurden hierfür 136 Dissoziationen ausgewertet. Durch die schwache Bindung der Sauerstoffmoleküle an die Oberfläche ließen sich auf den Terrassen in Clustern angeordnete Moleküle mit einer Mindestanzahl von zwei Molekülen dissoziieren. Einzelmoleküle diffundierten während der Manipulation, so dass eine Dissoziation nicht möglich war. An Stufenkanten ist die Bindung der Moleküle zur Oberfläche stärker. Bei 35 Manipulationen von Einzelmolekülen an Stufenkanten kam es trotzdem meist zur Diffusion, zweimal desorbierte ein Molekül und einmal konnte eine Dissoziation beobachtet werden. Daher werden in diesem Abschnitt nur Manipulationen vorgestellt, die innerhalb von molekularen Clustern durchgeführt wurden.

4.1.1 Strom-Zeit-Verlauf:

Die Abbildung 4.3(a) zeigt ein STM-Bild, auf dem zwei Sauerstoffmoleküle abgebildet sind, vor der Manipulation bei einer Energie von 3,5eV. Während der Manipulation wird der Strom in Abhängigkeit der Zeit aufgezeichnet. Die Strom-Zeit-Kurve verläuft bei vielen Dissoziationen ähnlich. Die experimentelle Kurve im Bild 4.3(b) zeigt den typischen Verlauf: Zunächst fallen drei Plateaus auf. Das erste Plateau, im

Bild grün nachgezeichnet, stellt sich nach Beginn der Manipulation im Zeitintervall von $t=0$ und $t=35\text{ms}$ entsprechend des Abstands und der elektronischen Struktur des Moleküls ein. Nach einiger Zeit (hier bei etwa 35ms) steigt der Strom auf ein zweites Maximum bei 10nA (rot markiert) an und verharrt dort eine Zeit lang, bis er nach ungefähr 50ms auf etwa $1,8\text{nA}$ zurückgeht. Der Unterschied zwischen dem ersten und dem zweiten Plateau ist bei einer Dissoziation wesentlich größer als bei Umordnungen. Bei Umordnungen schwankt der Strom um etwa $1,5\text{nA}$, während er sich bei Dissoziation um mehr als 3nA ändert. Vergleicht man die STM-Bilder vor und nach der Manipulation (vgl. Abb. 4.3(a), (c)), stellt man fest, dass ein Molekül dissoziiert ist. Da die größte Stromänderung von $5,5\text{nA}$ auf 10nA in der Zeitspanne zwischen 35ms und 50ms geschah, ist es wahrscheinlich, dass die Dissoziation in diesem Zeitraum stattgefunden hat.

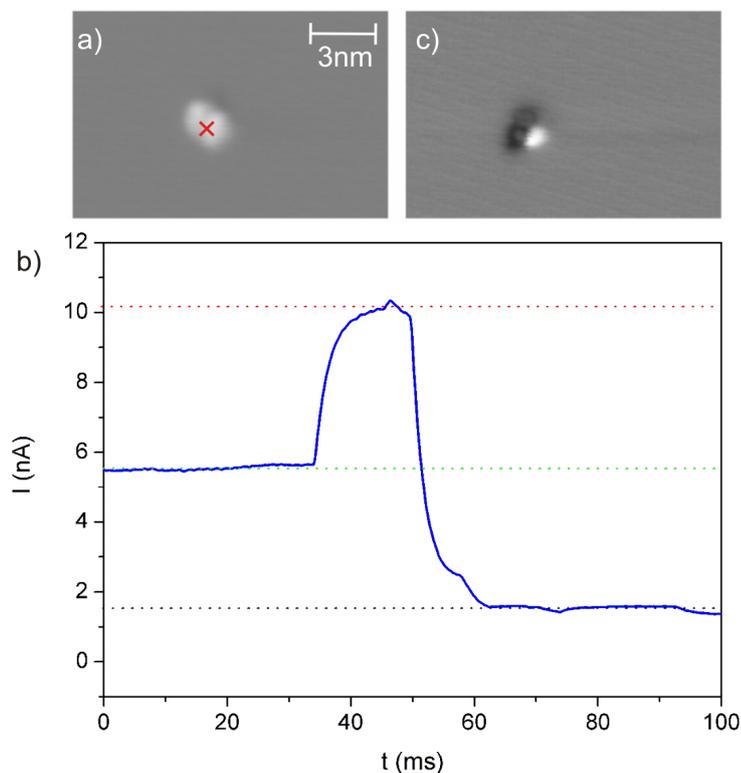


Abbildung 4.3. (a): STM-Aufnahme vor der Manipulation ($I = 8\text{pA}$; $U = 200\text{mV}$). (b): Typische Strom-Zeit-Kurve während einer Dissoziation. (c): STM-Bild nach der Manipulation ($I = 8\text{pA}$; $U = 200\text{mV}$).

4.1.2 Bestimmung des Zeitpunktes der Dissoziation:

Um den Kurvenverlauf quantitativ zu verstehen, wurde in einer Manipulationsserie der Vorgang vor dem Ende des zweiten Plateaus abgebrochen. Das STM-Bild vor der Manipulation (Abb.4.4(a)) zeigt einen molekularen Cluster mit drei einzelnen, als Vertiefung abgebildete Sauerstoffatome, zwei oberhalb des Clusters und eines in der Clustermitte. Die dazugehörige Strom-Zeit-Kurve ist in Abbildung 4.4(b) dargestellt. Am Beginn der Manipulation stellt sich für 22ms ein Strom von etwa 4nA ein, danach steigt er auf einen Maximalwert von 6,3nA. Die Manipulation wird bei 59ms abgebrochen. Das entsprechende STM-Bild nach der Manipulation (vgl. Abb. 4.4(c)) zeigt die gleiche Anzahl einzelner Sauerstoffatome, nur ein Molekül hat sich umgeordnet.

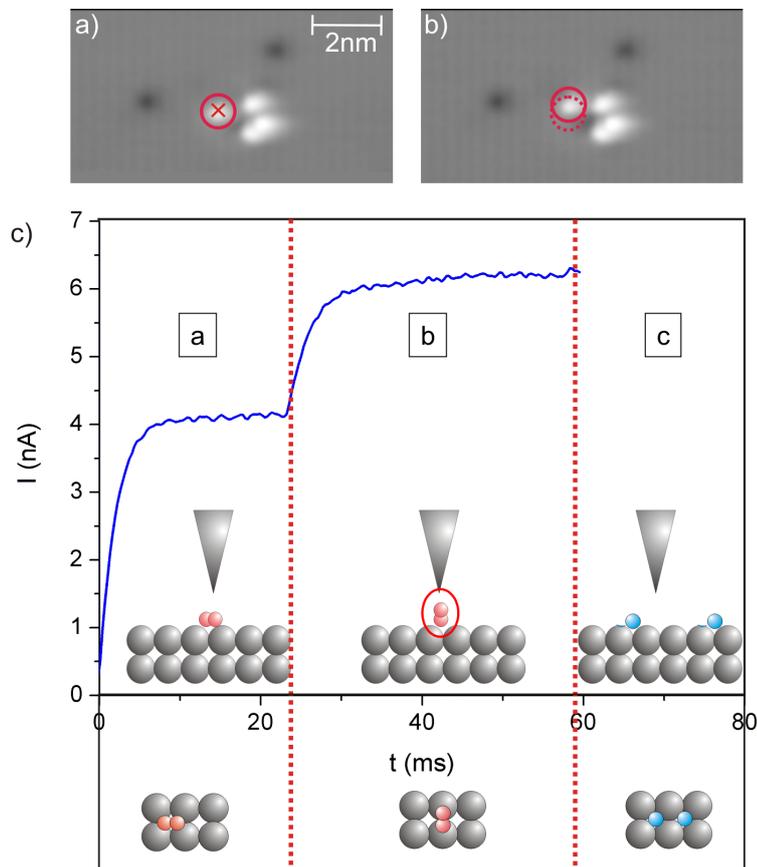


Abbildung 4.4. (a): STM-Bild vor der Manipulation ($I = 8\text{pA}$; $U = 200\text{mV}$). Das Kreuz markiert die Manipulationsstelle. (b): Strom-Zeit-Kurve der abgebrochenen Manipulation vor Ende des zweiten Plateaus mit exemplarischen Zeichnungen der Anregung einer metastabilen senkrechten Orientierung des O_2 -Moleküles (oben) und eines Wechsels des Adsorptionsplatzes (unten). (c): STM-Bild nach der Manipulation ($I = 8\text{pA}$; $U = 200\text{mV}$). Der gepunktete Kreis markiert die vorige, der durchgezogene Kreis die momentane Molekülposition.

Dieses Verhalten lässt sich während der gesamten Manipulationsreihe beobachten. Eine mögliche Erklärung für den Anstieg des Manipulationsstroms ist eine, durch die STM-Spitze angeregte, vertikale Umorientierung des Sauerstoffmoleküls. Es kommt somit zu einer Verkürzung des Abstandes zwischen Molekül und Spitze. Das Schema in Abbildung 4.4(b) stellt diese Vermutung anschaulich dar: Im Bereich (a) liegt das Molekül planar auf der Oberfläche. Nach einigen wenigen Millisekunden richtet sich das Molekül senkrecht auf (Bereich b). Stoppt man die Manipulation an diesem Punkt, fällt das Molekül wieder zurück und es findet keine Dissoziation statt. Fährt man aber mit der Manipulation fort, dissoziiert das Molekül (Bereich c).

Eine weitere mögliche Erklärung ist die Änderung des Adsorptionsplatzes. L. Vattuone et. al. stellten anhand von hochauflösender Elektronenenergieverlustspektroskopie (engl.: HREELS für *high resolution electron energy loss spectroscopy*) von molekularem Sauerstoff auf Silber-(100) zwei dicht nebeneinanderliegende Schwingungsenergien von 79meV und 85meV fest,⁶ die sie mit zwei Arten von chemisorbierten Sauerstoffmolekülen identifizierten. Als wahrscheinlichste Adsorptionsplätze vermuteten sie den vierfach koordinierten Muldenplatz und den Brückenplatz. Theoretische Rechnungen von S. P. Mehandru und A. B. Anderson³⁷ ergeben als Adsorptionsplätze ebenfalls den vierfach koordinierten Muldenplatz, wobei die Achse der Sauerstoffatome in Richtung der zweifach koordinierten Oberflächenplätze zeigt, sowie den Brückenplatz. Darüberhinaus führte F. Bartolucci EELS-Messungen von molekularem Sauerstoff auf Silber-(110)-Oberflächen durch und beobachtete ebenfalls je nach Präparationstemperatur eine Verschiebung der Energiespektren von 85meV nach 79,5meV. Beim Versuch, die Moleküle thermisch zu dissoziieren, konstatierte er, dass sich nur eine Art von chemisorbierten Molekülen dissoziieren lässt (genauerer hierzu folgt in Kapitel 5). Vergleicht man beide Experimente mit der vorliegenden Diplomarbeit, kann man argumentieren, dass in der Strom-Zeit-Kurve das zweite Plateau erscheint, da die Moleküle vor der Dissoziation den Adsorptionsplatz wechseln müssen. Durch die Veränderung der elektronischen Struktur kommt es dabei zu einem Anstieg des Tunnelstromes (vgl. Abb. 4.4(b)). Ein unterstützendes Argument hierfür ist die Tatsache, dass das zweite Plateau nicht bei allen Dissoziationen zu sehen ist. Bei einer sehr geringen Zahl an Dissoziationen steigt der Strom gleich auf einen Maximalwert und bricht nach einigen Millisekunden zusammen. Dies könnte bei der Dissoziation eines Moleküls geschehen, das bereits den Brückenplatz eingenommen hat. Abbildung 4.5 zeigt diesen Kurvenverlauf: Das STM-Bild vor der Manipulation (siehe Abb. 4.5(a)) zeigt einen molekularen Cluster ohne zusätzliche Einzelatome. Zu Beginn der Manipulation (Abb. 4.5(b)) steigt der Strom auf ein Maximum von 7nA und bleibt dort nahezu konstant für 22ms. Danach fällt er auf 4nA und schwankt weiterhin zwischen 4nA und 2,5nA. Der Maximalwert des

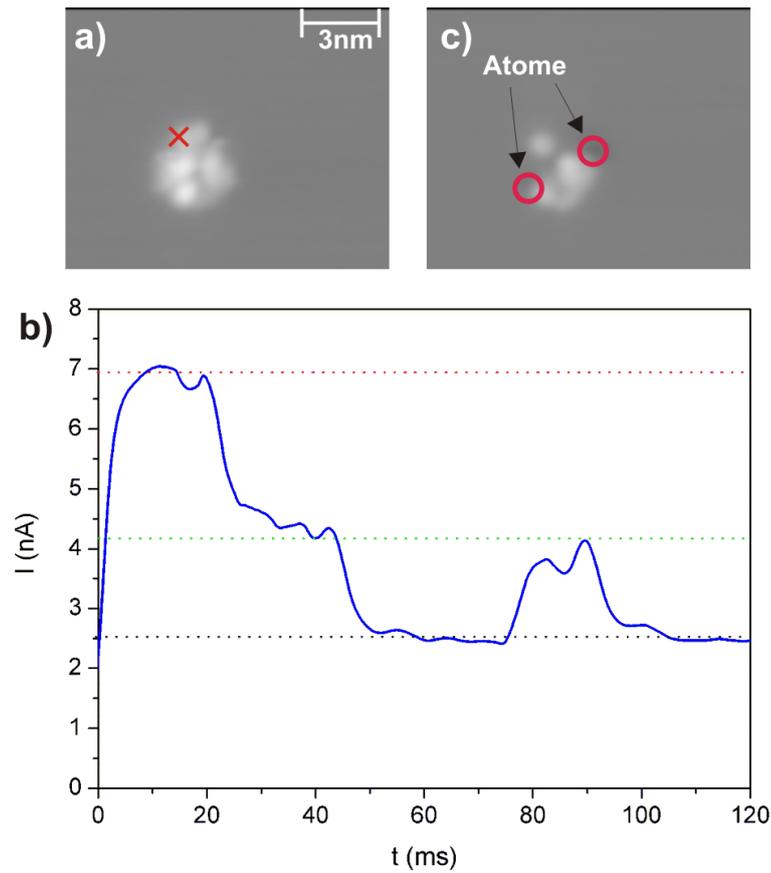


Abbildung 4.5. (a): STM-Bild mit einem molekularen Cluster vor der Manipulation ($I = 19 \text{ pA}$; $U = -1 \text{ V}$). Das Kreuz markiert die Position der STM-Spitze. (b): Strom-Zeit-Diagramm der Manipulation. (c): STM-Bild nach der Manipulation ($I = 19 \text{ pA}$; $U = -1 \text{ V}$).

Stroms von 7nA ist ungefähr im gleichen Bereich wie bei den vorher vorgestellten Dissoziationen (vgl. Abb. 4.3). Dieser wird direkt zu Beginn der Manipulation erreicht. Die kleineren Stromänderungen nach 48ms und später sind in einem Bereich von 2nA, der in dieser Diplomarbeit für Umordnungen oft beobachtet wurde. Das STM-Bild nach der Manipulation (Abb. 4.5(c)) zeigt zwei Einzelatome; denkbar ist an dieser Stelle eine Dissoziation während des ersten Plateaus bei 7nA, also vermutlich aus dem Brückenplatz heraus.

4.1.3 Bestimmung des Dissoziationsprozesses:

Der durch IET-Manipulation induzierten Dissoziation können zwei Anregungsprozesse zu Grunde liegen: *Schwingungsanregung* oder *Elektronenanlagerung*.

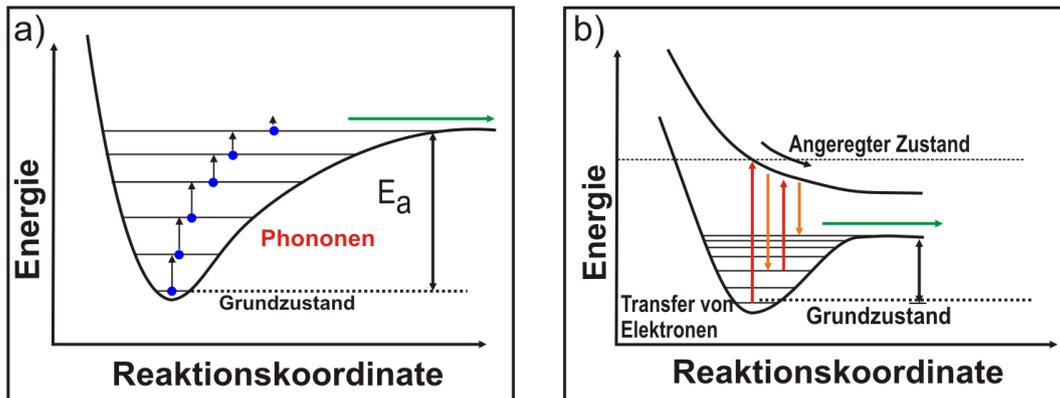


Abbildung 4.6. Schema (a) der Schwingungsanregung und (b) der Elektronenanlagerung.

Bei der Schwingungsanregung (siehe Abb. 4.6(a)) wechselwirken inelastisch tunnelnde Elektronen mit dem Adsorbat. Dieses wird zu Schwingungen angeregt. Gewinnt das Molekül durch eine oder mehrfache Anregung ausreichend Energie, um die Reaktionsbarriere zu überwinden, kann eine Reaktion stattfinden. Die Anregung findet typischerweise in einem Energiebereich unterhalb von 500meV statt, was dem typischen Energiebereich für Schwingungen entspricht. Dabei ist die Schwingungsenergie symmetrisch zum Energienullpunkt, sie kann sowohl im negativen als auch im positiven Spannungsbereich angeregt werden.

Die Anregung durch Elektronenanlagerung (vgl. Abb. 4.6(b)) lässt sich mit Hilfe von DIET- oder DIMET-Prozessen beschreiben (engl.: *DIE(M)T- dynamics induced by (multiple) electronic transitions*). Dabei besetzen inelastisch tunnelnde Elektronen ein angeregtes Elektronenniveau. Der Wechsel der elektronischen Zustände wird

durch Franck-Condon-Übergänge beschrieben. Das Franck-Condon-Prinzip beruht auf der Annahme, dass der Wechsel von Elektronen zwischen verschiedenen Energieniveaus sehr viel schneller als eine Kernschwingung passiert. Die Dauer einer Kernschwingungsperiode beträgt etwa 10^{-13} s, dagegen findet ein elektronischer Übergang in wesentlich kürzerer Zeit, typischerweise in 10^{-15} s, statt. Daher kann die Kernbewegung vernachlässigt werden. Fallen Elektronen aus dem elektronisch angeregten Zustand in einen schwingungsangeregten Zustand, der höher als der Grundzustand ist, hat das Adsorbat Energie gewonnen. Ist die Energiezunahme ausreichend, kann die Reaktionsbarriere überwunden werden. Sind mehrere Durchläufe dieses Prozesses dazu nötig, nennt man den Prozess entsprechend DIMET-Prozess. Die Anregung durch Elektronenanlagerung findet typischerweise in Bereichen von einigen eV statt. Diese Energie entspricht den Abständen der Energieniveaus. Da es sich um elektronische Übergänge handelt, sind die Energiebeträge im Gegensatz zur Vibrationsanregung nicht symmetrisch um den Nullpunkt verteilt.

Im vorliegenden Fall wurde eine Schwellenenergie von $(3,3 \pm 0,1) \text{ eV}$ bestimmt. Unterhalb dieser Energie wurden keine Dissoziationen beobachtet. Dieser relativ hohe Energiewert ist ein erster Hinweis auf einen Elektronenanlagerungsprozess. Darüberhinaus wurden Manipulationsserien mit gleichen Energiebeträgen im negativen Bereich aufgenommen. Bei den durchgeführten zehn Manipulationen konnten keine Dissoziationsprozesse beobachtet werden. Daher wird die Dissoziation höchstwahrscheinlich durch einen Elektronenanlagerungsprozess verursacht. Anders sieht der Energiebereich bei der Dissoziation von Sauerstoff auf einer Silber-(110)-Oberfläche aus. Hahn und Ho³⁸ fanden auf dieser Oberfläche eine Anregungsenergie für die elektroneninduzierte Dissoziation von 470 meV. Eine wesentlich kleinere Energie wurde ebenfalls bei der elektroneninduzierten Dissoziation auf Platin-(111) gemessen.²⁴ Dort genügten etwa 400 meV, um molekularen Sauerstoff zu dissoziieren. In diesen beiden Fällen wäre aufgrund des Energiebereichs auch eine Schwingungsanregung möglich, welche die Dissoziation herbeiführt. Allerdings wird im Artikel von Hahn und Ho explizit eine positive Spannung angegeben. Wenn die Reaktion mit dem gleichen Spannungsbetrag im negativem Bereich nicht einsetzen würde, könnte man die Schwingungsanregung in diesen Fällen ausschließen. Allerdings werden Dissoziationsexperimente mit negativen Spannungen in beiden Fällen nicht genannt.

Rechnet man die Reaktionsrate in Abhängigkeit des Stroms aus, ergibt sich, wie viele Elektronen der jeweiligen Energie für den Anregungsprozess benötigt werden (vgl. Kapitel 1.4). Das bereits beschriebene Experiment von B. C. Stipe et. al.²⁴ ergab, dass bei einer Energie von 0,4 eV ein einziges Elektron genügt, um die Reaktionsbarriere zu überwinden. Dabei wurden Ströme zwischen 0,1 nA und 100 nA gemessen.

In der vorliegenden Arbeit traten meist Ströme im Bereich von $(10 \pm 2)nA$, also in dem von B. C. Stipe et. al. gemessenen Bereich, auf. Da von mir aber unterhalb der hohen Energien von circa 3,3eV keine Dissoziationen beobachtet wurden, ist davon auszugehen, dass der Prozess, der die Dissoziation induziert, in beiden Experimenten ein anderer ist.

Die Dissoziationsenergie von Sauerstoff bei Normalbedingungen von $(5,4 \pm 0,002)eV^{1,2}$ ist beinahe doppelt so groß wie die ermittelte Dissoziationsenergie auf Silber-(100). Das untermauert, dass das Molekül auch bei der Adsorption auf der Silber-(100)-Oberfläche sehr stabil und die kovalente Bindung innerhalb der Moleküle durch die Adsorption nicht sehr geschwächt ist. Die im Abschnitt 3.2.2 genannte Reduzierung der Bindungsordnung³⁷ von $bo = 2$ in der Gasphase auf $bo = 1,6$ bei Adsorption im Brückenplatz und $bo = 1,3$ im Muldenplatz unterstützt diese Interpretation.

4.1.4 Abstände der dissoziierten Atome:

Bisher gibt es einige Arbeiten, die die dissoziative Adsorption auf Ag(100) behandeln. Schintke et. al.⁷ deponierten Sauerstoff oberhalb der Dissoziationstemperatur von 130K⁸ und beobachteten mit einem STM die relativen Abstände der Sauerstoffatome. Der größte Anteil des Sauerstoffs (ca. 83%) bildete Paare; diese ordneten sich in Abständen von 2nm und 4nm an (vgl. Abb. 4.7).

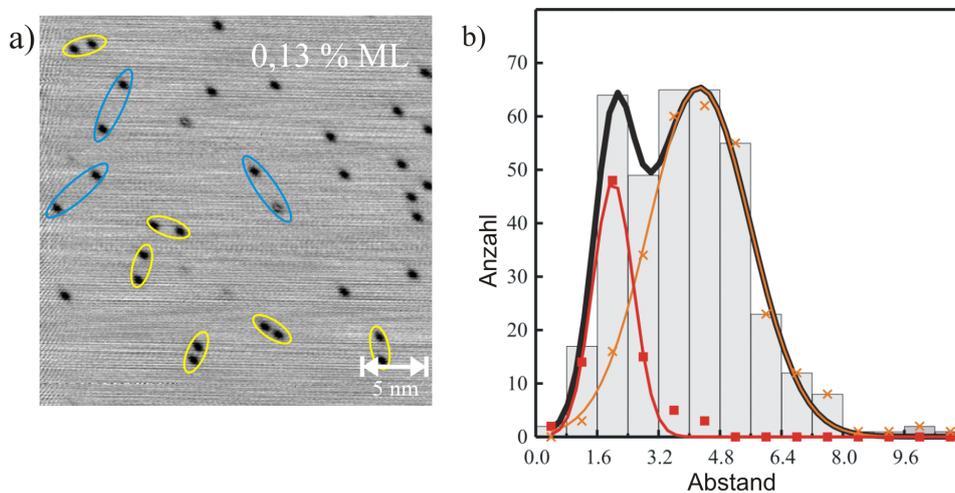
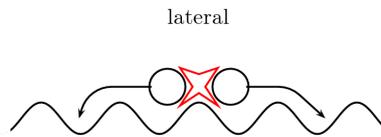


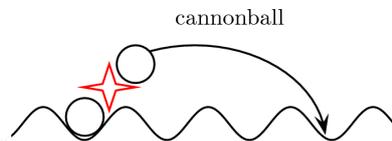
Abbildung 4.7. (a): STM-Bild ($I = 0,5nA$; $U = 0,66V$) dissoziierter Sauerstoffatome (schwarze Punkte), die diskrete Paarabstände bilden: 2nm-Paare sind gelb markiert, 4nm-Paare blau. (b): Abstandsverteilung der Atompaare mit Maxima bei 2nm und 4nm. (Entnommen aus⁷)

S. Schintke et. al. vermuten, dass die während der Dissoziation freiwerdende Energie in kinetische Energie der „heißen“ Dissoziationsfragmente umgewandelt wird, die sich dann in den atomaren Abständen nach der Dissoziation wiederfindet.³⁹ Für ihren zurückgelegten Weg nach dem Auftreffen auf die Oberfläche bis zu ihrem Adsorptionsplatz gibt es drei mögliche Reaktionspfade:

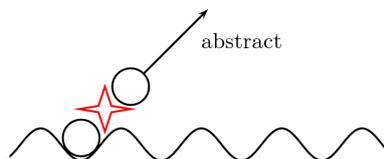
- Wenn das Molekül in einer parallelen Orientierung zur Oberfläche auftrifft, wird eine laterale Bewegung der beiden Atome in entgegengesetzte Richtungen vermutet (1).



- Ist die Position des Moleküls verkippt, gibt es die Möglichkeit, dass ein Atom an der Oberfläche haftet und seine kinetische Energie an das zweite Atom überträgt und es somit entweder eine Wurftrajektorie beschreibt (im Englischen „cannonball“ genannt, (2)) oder



- dass es das Potential der Oberfläche verlässt und in das Vakuum emittiert (desorbiert) wird (3).



Bei tiefen Temperaturen, bei denen nur eine sehr eingeschränkte thermische Diffusion möglich ist, und bei ausreichend niedriger Bedeckung der Oberfläche sollten die Fälle (1) und (2) eine bestimmte räumliche Abstandsverteilung ergeben, während sich aus der Möglichkeit (3) eine zufällige räumliche Anordnung ergeben sollte.

Im folgenden Abschnitt werden die Abstände der durch elektroneninduzierte Manipulationen dissoziierten Atome mit den Abständen der dissoziativ adsorbierten Atome⁷ verglichen.

Die Paarabstände: Zuerst werden nun die Abstände zwischen den dissoziierten Sauerstoffatompaares betrachtet. Abbildung 4.8(a) erläutert das Messverfahren. Es werden die Abstände zwischen dissoziierten Atompaares ausgemessen. Dabei konnten 71 Paare ausgewertet werden, die bei einer Energie von 3,5eV dissoziiert wurden. In einigen Fällen findet man eine ungerade Anzahl an Sauerstoffatomen vor. In diesen Fällen werden alle Abstände der Atome vermessen und den Paarabständen hinzugefügt. Dasselbe Verfahren wird angewandt, wenn es mehrere mögliche Paarzuordnungen gibt. Betrachtet man die Verteilung der Abstände (Abb. 4.8(b)) der auf diesem Wege ermittelten Werte, ergibt sich, anders als in der Arbeit von S. Schintke, eine zufällige Verteilung mit einem Maximum bei etwa 1nm.

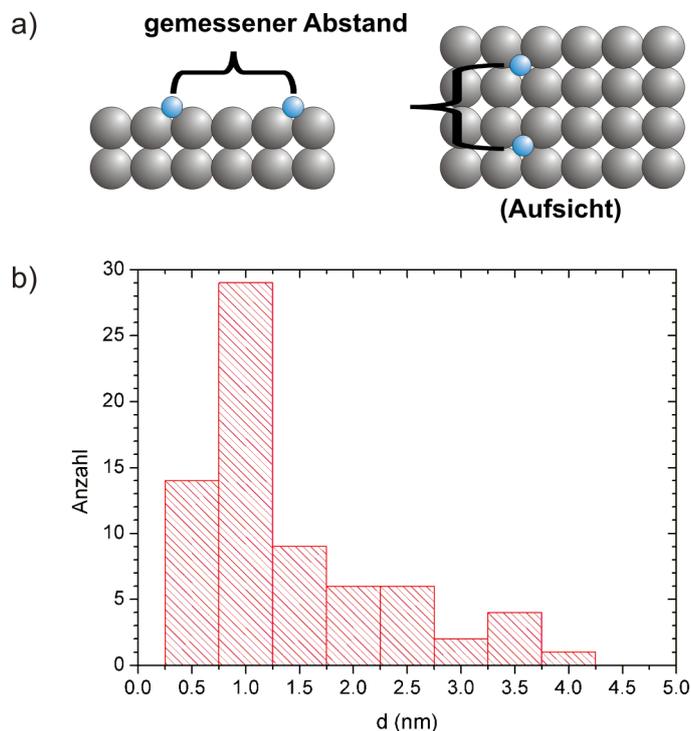


Abbildung 4.8. (a): Schematische Darstellung der Abstandsvermessung zwischen den dissoziierten Atompaares. (b): Histogramm mit zufällig verteilten Abständen.

Abstände zwischen Anregungspunkt und einzeltem Atom: Betrachtet man zusätzlich den Anregungspunkt, also die Position der STM-Spitze während der Manipulation und die Lage der dissoziierten Fragmente, so fällt auf, dass der Anregungspunkt sich nicht in der räumlichen Mitte der Paare befindet. Offensichtlich gibt es einen Impulsübertrag der Elektronen aus der STM-Spitze auf die dissoziierten Atome. Infolge dessen bewegen sich die Atome nicht in entgegengesetzte Richtungen, sondern in verschiedene Winkel vom Anregungspunkt aus. Dabei legen die einzelnen Partner nicht immer die gleiche Strecke zurück: Zum Teil sind die zurückgelegten Strecken ähnlich lang, in anderen Fällen gibt es große Unterschiede. So legt in einigen Fällen einer der Partner eine bis zu viermal weitere Strecke als sein Gegenüber zurück.

Nimmt man an, dass bei der dissoziativen Adsorption die Moleküle eine Orientierung parallel zur Oberfläche haben, in dieser Orientierung dissoziieren und sich anschließend in entgegengesetzte Richtungen bewegen, muss unser Abstandsmessverfahren geändert werden. Analog zur Position des Auftreffens wird nun in unserem Fall der Abstand vom Anregungspunkt zum nächsten dissoziierten Atom vermessen (vgl. Abb. 4.9(a)). Da einzelne Abstände gemessen wurden, konnten auch Dissoziationsvorgänge berücksichtigt werden, bei denen sich keine Atompaare bildeten. Somit ergeben sich 136 auswertbare Abstände bei einer Manipulationsspannung von 3,5V. Im Abstandshistogramm (Abb. 4.9(b)) sieht man nun zwei Häufungspunkte: die Abstände 1nm und 2nm. Geht man von der Annahme aus, dass im Falle des Experiments von S. Schintke⁷ die Moleküle parallel zur Oberfläche absorbierten und die einzelnen Atome sich symmetrisch um den Auftreffpunkt anordneten, lassen sich die dort gemessenen Abstände von 2nm und 4nm mit den hier gemessenen Abständen von 1nm bzw. 2nm identifizieren. In unserem Fall wurde die Hälfte der Beträge gemessen, da auch nur der Weg eines einzigen Atoms berücksichtigt wurde.

J. R. Hahn und W. Ho nutzten während ihres Experimentes ebenfalls die elektroneninduzierte Manipulation, um Sauerstoffmoleküle auf einer Silber-(110)-Oberfläche zu dissoziieren.³⁸ Dabei stellten sie Paarabstände von einem, zwei oder drei Gitterabständen in $[1\bar{1}0]$ -Richtung fest. Bei dieser Wahl der Einheitszelle entspricht eine Gitterkonstante $a = 289\text{pm}$. Es wurden daher Paarabstände von etwa $d_{Ho} \approx \{290\text{pm}; 580\text{pm}; 870\text{pm}\}$ gemessen. Alle Abstände liegen dabei in dem Bereich von wenigen Gitterkonstanten, es wurden in diesem Fall nicht zwei deutlich differenzierbare Abstände gemessen.

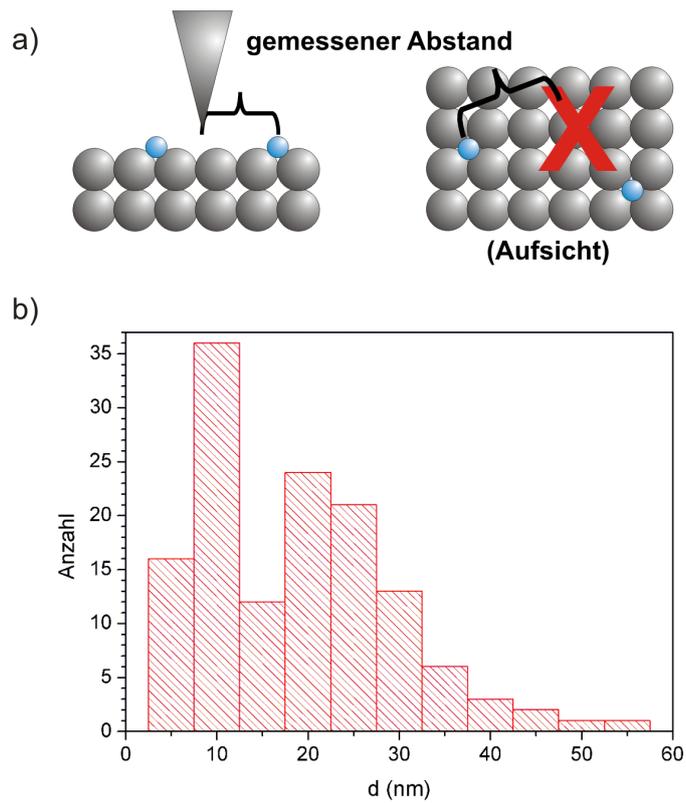


Abbildung 4.9. (a): Schematische Darstellung der Abstandsvermessung zwischen den dissoziierten Atomen und der STM-Spitze. (b): Abstandsverteilung mit deutlichen Maxima bei 1nm und 2nm.

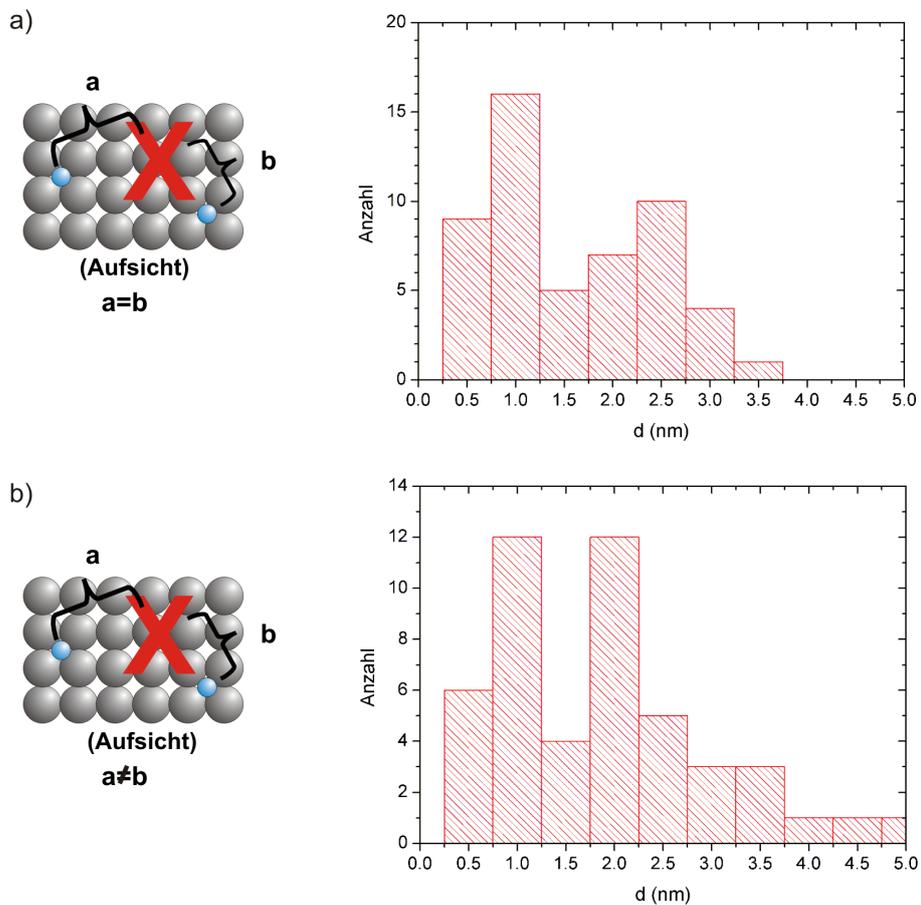


Abbildung 4.10. Abstandshistogramme für Paare mit (a) nahezu gleichem Abstand und (b) deutlich ungleichem Abstand zwischen Anregungspunkt und dissoziiertem Atom.

Im Experiment von B. C. Stipe et. al.²⁴ wird bei der Dissoziation von Sauerstoff auf Pt(111) ebenfalls von atomaren Abständen zwischen einem und drei Gitterkonstanten berichtet. Der Dissoziationsvorgang auf der Silber-(100)-Oberfläche durch elektroneninduzierte Manipulation unterscheidet sich somit von den durch die zuvor genannten Gruppen durchgeführten Experimente. Entsprechend der gemessenen gleichen Abstände muss hier ein der dissoziativen Adsorption vergleichbarer Prozess vorliegen.

Versucht man, die am Anfang dieses Kapitels vorgestellten Prozesse der transienten Bewegung in den Abstandsverteilungen wiederzufinden, stellt man fest, dass bei insgesamt 136 Dissoziationen 100 Paare beobachtet werden konnten. Dabei weisen bei 52 Paaren die Partner jeweils etwa den gleichen Abstand zum Anregungspunkt

auf (A); bei den übrigen Paaren zeigen die Partner deutlich unterschiedliche Abstände zum Anregungspunkt (B). Die Abstandsverteilungen für die Fälle (A) und (B) zeigen wieder zwei deutliche Extrema. Im Fall (A) liegen die Maxima in der Abstandsverteilung bei 1nm und 2,5nm (siehe Abb. 4.10(a)). Für den Fall (B) lassen sich Maxima bei 1nm und 2nm beobachten (siehe Abb. 4.10(b)). Da innerhalb der Paarverteilungen (A) und (B) nicht nur ein Maximum, sondern jeweils zwei Extrema in den Abstandsverteilungen gemessen wurden, finden in beiden Fällen zwei Prozesse statt.

Neben den dissoziierten Paaren lassen sich auch Dissoziationen mit einer ungeraden Anzahl von Atomen beobachten. Daher wird der Reaktionspfad (3), bei dem ein Atom desorbiert und eines auf der Oberfläche adsorbiert, ebenfalls beobachtet. Dabei bleibt in zwei Fällen das zurückbleibende Atom am Anregungspunkt liegen, in den übrigen Dissoziationsprozessen adsorbiert es entfernt vom Anregungspunkt.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass alle am Anfang des Kapitels vorgestellten Prozesse beobachtet werden. Der Fall (2), der *cannonball-Mechanismus*, tritt am seltensten auf. Nur in 1,5% der Dissoziationen bleibt ein Atom direkt am Anregungspunkt liegen. Desorption kann in 10% der Fälle beobachtet werden. Das Modell der transienten Bewegung mit der gleichen Abstandsverteilung innerhalb der Atompaare zwischen Einzelatom und Anregungspunkt wird mit 51% von allen Paarabständen unterstützt. Somit ergibt sich als Resultat dieser Messung, dass trotz unterschiedlichen Mechanismen, die zur Dissoziation führen, ähnliche Abstände gemessen werden. Damit hängt die charakteristische Abstandsverteilung der Atome nicht vom Mechanismus der Dissoziation ab, sondern ist oberflächenspezifisch.

KAPITEL 5

Thermisch induzierte Dissoziation

Im Abschnitt 4.1 wurde bereits die elektroneninduzierte Dissoziation von Sauerstoff auf Silber-(100)-Oberflächen beschrieben und die Ergebnisse mit dem Experiment von S. Schintke⁷ verglichen, das die Adsorption oberhalb der Dissoziationstemperatur von 130K beschreibt. Bei der elektroneninduzierten Dissoziation wurden Häufungspunkte in der Abstandsverteilung zwischen dissoziiertem Atom und Anregungspunkt festgestellt, bei der dissoziativen Adsorption traten Maxima in der Abstandsverteilung zwischen Atompaaeren auf.

In der Arbeit von S. Schintke werden zwei mögliche Erklärungen für dieses Verhalten genannt:

1. Vor der Dissoziation könnte die Kopplung von Schwingungen der Sauerstoffmoleküle zum Substrat eine ungleiche Energieverteilung innerhalb der Moleküle verursachen. Diese ungleiche Verteilung könnte zu zwei unterschiedlichen Abständen führen: Gleiche Energieverteilung für größere und eine ungleiche Energieverteilung für kleinere Abstände.
2. Existiert ein molekularer Zwischenzustand, könnten ebenfalls zwei Abstände auftreten. Die größeren Abstände für Dissoziationen direkt aus der Gasphase und kleinere Abstände für Dissoziationen aus dem Zwischenzustand.

Um die Abstandsverteilung der thermisch induzierten Dissoziation zu untersuchen, wird der Sauerstoff zunächst molekular auf der Probe deponiert. Die Dissoziation wird durch schrittweises Heizen aktiviert. Dabei wird der Dissoziationsprozess direkt aus der Gasphase ausgeschlossen. Zeigt die Abstandsverteilung dieses Experiments nur ein Maximum, wäre dies ein Hinweis auf einen molekularen Zwischenzustand.

5.1 Thermische Aktivierung der Dissoziation

Die Präparation der Probe erfolgt wie in Abschnitt 3.2.1 geschildert mit den Parametern für 0,19ML Bedeckung. Um die Dissoziationsrate zu bestimmen, wird im folgenden Abschnitt gezeigt, wie sich die Dissoziationsrate ändert, wenn die Probe in Schritten von 10K sukzessive geheizt wird. Für die Temperaturmessung wurde das Thermoelement am Probenhalter mit Hilfe der Temperaturdiode des Manipulators geeicht. In der Literatur wird eine Dissoziationstemperatur von 130K genannt.⁸ Oberhalb dieser Temperatur sollen dissoziierter und molekularer Sauerstoff für einige Kelvin nebeneinander existieren. Die STM-Bilder der Heizreihe (Abb. 5.1) zeigen dies deutlich. Da sich bei der Temperatur von 123K erste Dissoziationen zeigen, werden die folgenden Heizschritte auf 3 Minuten ausgedehnt. Die Bedeckung ändert sich im Temperaturbereich von 100K bis 140K nicht wesentlich (siehe Abb. 5.1(a)-(f)). Bei höheren Temperaturen nimmt sie dramatisch ab. Dabei desorbieren die Sauerstoffmoleküle am meisten von den Terrassen, an Stufenkanten sind auch bei 160K noch wenige größere Inseln zu sehen (siehe Abb. 5.1(h)). Der Anteil der dissoziierten Atome ändert sich bis 130K deutlich, oberhalb von 130K dann nicht mehr wesentlich. Bis zur Temperatur von 160K gelingt es nicht, die Moleküle vollständig zu dissoziieren. Das Übersichtsbild (Abb. 5.2) zeigt einen großen Ausschnitt der Probe nach dem Heizen auf 160K. Von den weiträumigen Terrassen sind nahezu alle Moleküle desorbiert. Da die Probe während der Präparation nur für 1,5 min bei 530° ausgeheilt wurde, sind einige Ionenätzschäden als Krater im Bild zu erkennen. An den Stufenkanten befinden sich im Gegensatz zur Terrasse noch viele Moleküle.

Die thermisch aktivierte Dissoziation von Sauerstoff auf Silber-(110) wurde von F. Bartolucci et. al.⁴ für verschiedene Temperaturen untersucht. Dabei postulierten sie zwei Arten von chemisorbierten Molekülen: $\alpha-O_2$ und $\beta-O_2$. Bringt man Sauerstoff im Bereich zwischen 15K und 75K auf, bildet sich neben physisorbierten Molekülen die erste Art der chemisorbierten Moleküle; wählt man eine Temperatur von 75K oder höher, wird vorzugsweise die zweite Molekülversion gebildet. Beide Varianten unterscheiden sich durch ihren Adsorptionsplatz und damit in ihren Schwingungsfrequenzen: die interne Streckenschwingung liegt für $\alpha-O_2$ bei 79.5 meV, für $\beta-O_2$ bei 85 meV und für physisorbierte Moleküle bei 194 meV (gemessen mit EELS). Dabei lässt sich $\alpha-O_2$ nicht durch Heizen in $\beta-O_2$ umwandeln. Bei der Aufnahme von Temperaturdesorptionsspektren wurden Desorptionstemperaturen von 59K für physisorbiertes O_2 , 100K für $\alpha-O_2$ und 200K für das $\beta-O_2$ gemessen. Durch einen Vergleich der Intensitäten wurde festgestellt, dass sich etwa 20% der physisorbierten Moleküle durch Heizen in $\alpha-O_2$ umwandeln. Dabei können aber nur $\beta-O_2$ thermisch dissoziiert werden. Auf einer Silber-(100)-Oberfläche stellten

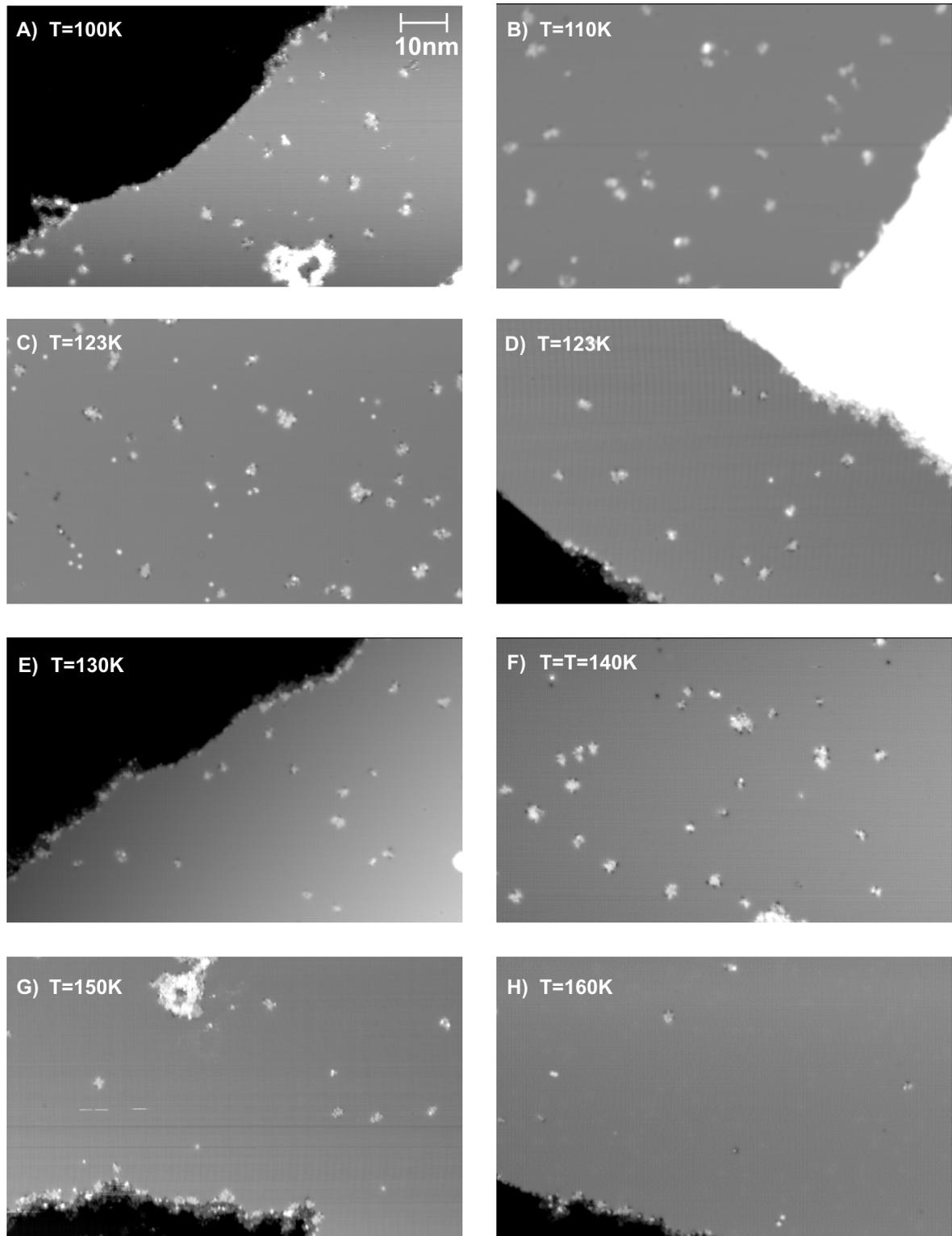


Abbildung 5.1. STM-Bilder der Heizreihe. Parameter: (A): $I = 80\text{pA}$; $U = 150\text{mV}$, (B): $I = 47\text{pA}$; $U = -250\text{mV}$, (C)-(F): $I = 50\text{pA}$; $U = -150\text{mV}$, (G): $I = 50\text{pA}$; $U = -160\text{mV}$, (H): $I = 50\text{pA}$; $U = -150\text{mV}$. Die Heizdauer beträgt von 100K bis 123K wenige Sekunden, danach 3 Minuten.

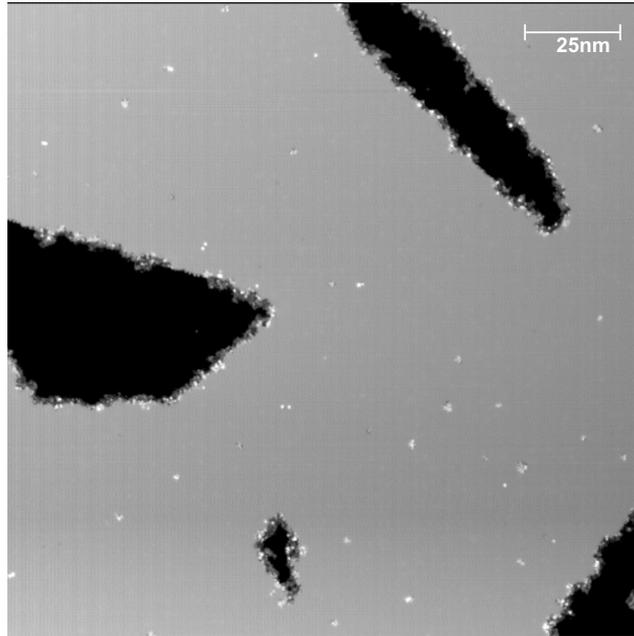


Abbildung 5.2. STM-Bild ($I = 50pA$; $U = -150mV$) nach Heizen auf 160K. Von den Terrassen sind nahezu alle Moleküle desorbiert, nur an Stufenkanten und einigen unausgeheilten Sputterschäden sind noch molekulare Inseln zu beobachten.

L. Vattuone et. al.⁶ mittels HREELS ebenfalls zwei unterschiedliche Arten von chemisorbierten Sauerstoffmolekülen. Sie vermuteten als wahrscheinlichste Adsorptionsplätze den vierfach koordinierten Muldenplatz und den Brückenplatz. In den Bildern der Heizserie sieht man, dass nur ein gewisser Anteil der Moleküle bei einer Temperatur von 130K bis 140K dissoziiert (vgl. Abb. 5.1(E)-(F)). Der andere Teil bleibt molekular und desorbiert bei 160K (vgl. Abb. 5.1(H)). Dieses Verhalten unterstützt die Annahme aus den Artikeln von F. Bartolucci et. al. und L. Vattuone et. al. von verschiedenen Adsorptionsplätzen, wobei die Dissoziation nur aus einem Adsorptionsplatz heraus erfolgen kann. Die dort verwendeten Präparationen erfolgten im Temperaturbereich zwischen 100K und 110K, also deutlich über der genannten Grenztemperatur von 75K für thermisch nichtdissoziierbares $\alpha - O_2$ und thermisch dissoziierbares $\beta - O_2$ auf der Silber-(110)-Oberfläche. Geht man von der Annahme aus, dass der bevorzugte Adsorptionsplatz auch auf der Silber-(100)-Oberfläche von der Adsorptionstemperatur abhängt, scheint die Grenztemperatur zwischen den beiden chemisorbierten $\alpha - O_2$ - und $\beta - O_2$ -Molekülen oberhalb von 110K zu liegen. Im Gegensatz zur beschriebenen Temperaturabhängigkeit des Adsorptionsplatzes gehen L. Vattuone et. al. von einer Bedeckungsabhängigkeit aus. Sie deponierten Sauerstoff bei 100K auf einer Silber-(100)-Probe und maßen mit HREELS ebenfalls die charakteristischen Maxima für $\alpha - O_2$ und $\beta - O_2$. Dabei variierte die Intensität

der Maxima mit der Bedeckung. Ab einer Bedeckung von 0,15ML soll der Brückenplatz als Adsorptionsplatz bevorzugt sein. Auch F. Franchy et. al.³ gehen anhand von HREELS-Daten davon aus, dass beide Adsorptionsplätze im Temperaturbereich von 4K bis 150K nebeneinander existieren. Beim Vergleich mit dem vorliegenden Experiment konnten diese Beobachtungen für den Grenzwert der Bedeckung nicht bestätigt werden. Die erreichte Bedeckung der hier vorgestellten Präparation war 0.19ML. Also sollten laut L. Vattuone die meisten Moleküle auf dem Brückenplatz adsorbiert sein, von dem aus die Dissoziation möglich sein soll. Doch die Bilder 5.1 zeigen nur einen sehr geringen dissoziierten Anteil der Moleküle. Somit scheint nicht der größere Teil der Moleküle ab einer Bedeckung von 0,15ML an einem Platz adsorbiert zu sein, der die thermische Dissoziation erlaubt. Da es aber einige thermisch induzierte Dissoziationen gab, konnte auch die Beobachtung von F. Franchy et. al. nicht bestätigt werden, dass beide chemisorbierten Molekülarten bis zu einer Temperatur von 150K stabil sind. Allerdings stimmt die in dem Artikel vorgestellte Dissoziationstemperatur mit dem hier durchgeführten Experiment überein. Bei der genannten Dissoziationstemperatur von 160K (5.3) sind nahezu alle Moleküle von der Terrasse desorbiert (vgl. Abb. 5.2).

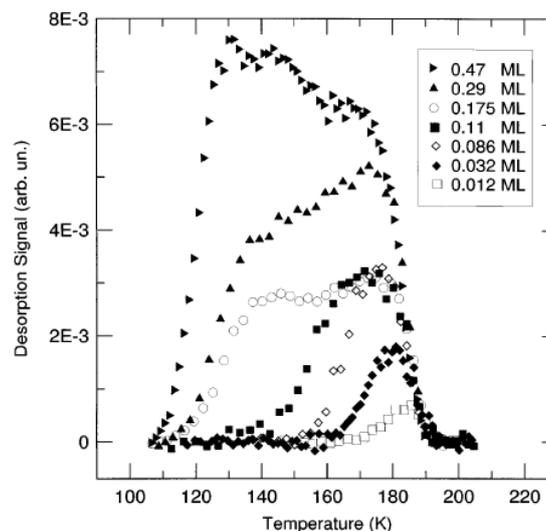


Abbildung 5.3. Desorptionsspektrum von molekularem Sauerstoff auf Silber-(100)-Oberflächen (Entnommen aus Franchy et. al., *J. Phys.: Condens. Matter* 12, R53 (2000)).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass es scheinbar zwei Arten von Sauerstoffmolekülen mit unterschiedlichen Bindungstypen auf Silber-(100) gibt. Ein Teil dissoziiert zwischen etwa 130K und 140K, der andere Teil desorbiert bei 160K.

Um zu untersuchen, ob die Wahl des bevorzugten Adsorptionsplatzes von der Temperatur oder der Bedeckung abhängt, kann als Ausblick für zukünftige Experimente die Möglichkeit genannt werden, die Adsorptionstemperatur nur wenig unter der Dissoziationstemperatur von 130K zu wählen oder die Bedeckung signifikant über 0,20ML zu erhöhen.

KAPITEL 6

Spektroskopie des Sauerstoffs

Mit dem STM ist es möglich, mit Hilfe von inelastisch tunnelnden Elektronen Schwingungsmoden von Adsorbaten sowie Substratatomen zu vermessen⁴⁰ (engl.: *inelastic electron tunneling spectroscopy - IETS*). Die Schwingungsenergie hängt dabei von der Masse und dem Adsorptionsplatz ab. Somit soll in diesem Abschnitt auf diesem Weg versucht werden, molekularen und atomaren Sauerstoff voneinander zu unterscheiden.

Man unterscheidet interne und externe Schwingungen: Als externe Schwingungen werden die frustrierte Translation und Rotation bezeichnet, interne Schwingungen sind beispielsweise Streck- und Scherenschwingungen. Das zweiatomige Sauerstoffmolekül kann eine interne Mode, die Streckschwingung, und drei externe Moden, die beiden frustrierten Translationen und die Adsorbat-Substrat-Streckschwingung, ausführen. Das Sauerstoffatom hingegen kann nur externe Schwingungsarten ausführen.

Die Theorie hierzu wurde bereits im Abschnitt 1.3 beschrieben. Der experimentelle Ablauf sieht wie folgt aus: Zuerst nimmt man einige Bilder der Oberfläche auf und sucht das Objekt, das man spektroskopieren möchte. Nun ist es wichtig, vor der Aufnahme der ersten Spektren längere Zeit mit der STM-Spitze am gleichen Ort zu verbleiben, um eine stabile Positionierung zu gewährleisten. Nach jedem weiträumigen Wechsel des Bildbereichs kommt es zu einem Nachkriechen der Piezoelemente, die die Spitze positionieren. Dieses Kriechen nimmt exponentiell mit der Zeit ab. Erfahrungsgemäß empfiehlt es sich, etwa 30 Minuten vor der ersten Spektroskopiemessung zu warten. Während der Wartezeit werden mehrere STM-Bilder aufgenommen, um die Stärke des Kriechens zu überprüfen. Ist die gewünschte räumliche Stabilität erreicht, wird zuerst die Oberfläche spektroskopiert, um eine Vergleichsmessung zu bekommen. Dabei wählt man mit Hilfe der Einstellung des Tunnelstroms den Abstand der Spitze über der Oberfläche, fährt die Spitze zum gewünschten Ort und schaltet den Regelkreis aus. Nun wird eine festgelegte Spannungsrampe abgefahren und der Tunnelstrom, bzw. dessen erste oder zweite Ableitung, dabei aufgezeichnet. Um Schwingungen zu identifizieren, betrachtet man die zweite Ableitung des Tunnelstroms nach der Zeit. Da diese Änderungen sehr klein sind, wird die Ablei-

tung mit einem Lock-In-Verstärker gemessen. Dieser addiert zur eingestellten Tunnelspannung eine bekannte Wechselspannung. Für kleine Modulationsspannung ist die Modulationsamplitude des Tunnelstromes proportional zur ersten und zweiten Ableitung des Stromes nach der Tunnelspannung. Dabei sollten möglichst kleine Modulationsspannungen gewählt werden, um in der zweiten Ableitung scharfe Maxima zu erhalten. Die Breite W der Extrema wird durch die Formel

$$W^2 = (1,7 \cdot U_{ac})^2 + (5,4k_B T)^2 \quad (6.1)$$

beschrieben.⁴¹ Der Faktor U_{ac} stellt die Modulationsspannung dar, T beschreibt die Temperatur. Wird die Modulationsspannung allerdings zu klein gewählt, erkennt der Verstärker die Phase des modulierten Stroms nicht und man erhält nur Rauschen statt der gewünschten Signale. Außerdem ist es wichtig, derart hohe Ströme einzustellen, dass man ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis erhält, andererseits sollten sie aber so niedrig sein, so dass keine Oberflächenprozesse über Schwingungsanregung induziert werden. Nach einer erfolgreichen Messung des Oberflächenspektrums, welches idealerweise konturlos ist (vgl. Abb. 6.1(b)rot), spektroskopiert man das Adsorbat. Anschließend werden ein Vergleichsspektrum der Oberfläche sowie ein Bild aufgenommen, um eine Spitzenänderung ausschließen und das Nachkriechen der Piezoelemente abschätzen zu können.

Im folgenden Abschnitt werden Spektren der Sauerstoffmoleküle und -atome vorgestellt und es wird versucht, die Schwingungsmoden durch Vergleich mit Daten, die mit HREELS⁶ gemessen wurden, zu identifizieren.

6.1 Molekülspektren

Als erstes wird ein Molekülspektrum vorgestellt. Das STM-Bild zeigt einen molekularen Cluster aus etwa drei Molekülen (siehe Abb. 6.1(a)). Das rote Kreuz markiert den Ort der Spektroskopiemessung. Durch die Nähe der Nachbarmoleküle erwartet man eine geringe Abweichung der gemessenen Schwingungsenergie gegenüber einem einzelnen Molekül. Das gezeigte Spektrum (Abb. 6.1(b)) wurde aus zwei Spektren gemittelt. Es zeigt zwei deutliche Extrema bei $(-53 \pm 6, 2)meV$ und $(+51 \pm 6)meV$ und zwei kleinere Extrema bei $(-4 \pm 6)meV$ und $(+4 \pm 6,1)meV$. Dabei fällt auf, dass die Schwingungsmode bei $53meV$ im negativen Spannungsbereich als lokales Maximum und im positiven Bereich als lokales Minimum abgebildet wird. Für andere Moleküle wie Acetylen⁴² und Kohlenmonoxid⁴³ weisen Spektren ein umgekehrtes Verhalten auf.

Das ungewöhnliche Verhalten der Sauerstoffmolekülspektren wurde zuvor bereits

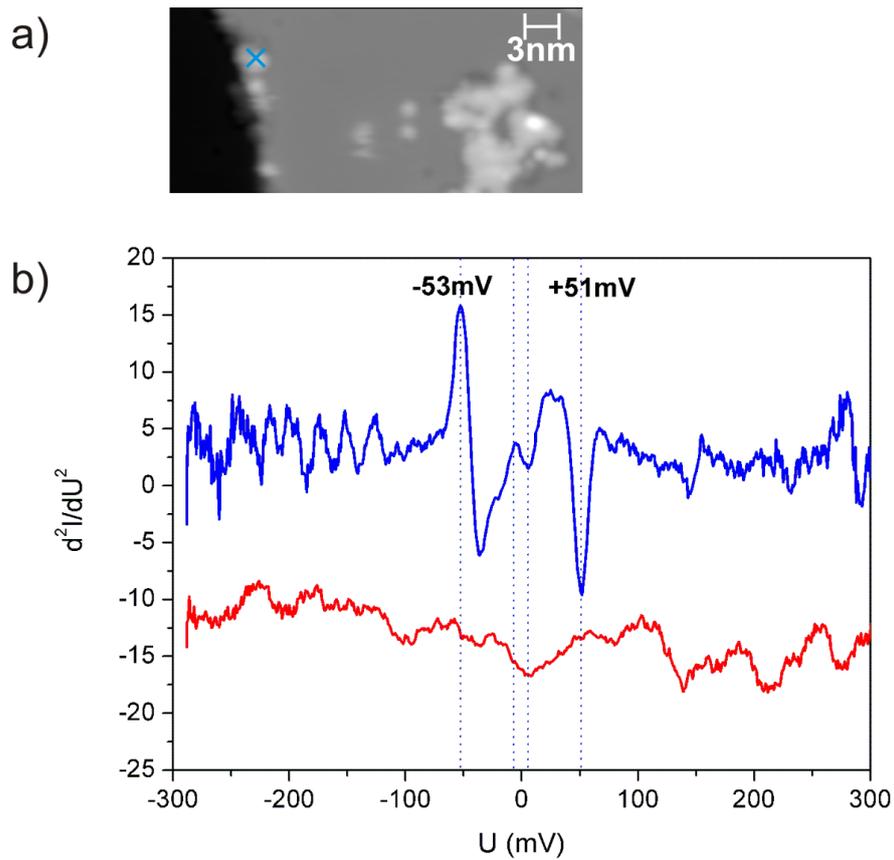


Abbildung 6.1. (a): STM-Bild ($I = 50\text{pA}$; $U = -200\text{mV}$), das blaue Kreuz markiert die Position der STM-Spitze während der Spektroskopie. (b): Die blaue Kurve zeigt das Molekülspektrum mit Schwingungsenergien von -53meV und $+51\text{meV}$, die rote Kurve das Oberflächenspektrum.

von B. N. J. Persson^{44,45} für eine Pt(111)-Oberfläche berechnet und von J. R. Hahn et. al.⁴⁶ auf einer Ag(110)-Oberfläche experimentell gezeigt. J. R. Hahn et. al. untersuchten Sauerstoffmoleküle auf Silber-(110) und maßen Schwingungsenergien von 82meV für die interne Streckschwingung und 38,3meV für die antisymmetrische Adsorbat-Substrat-Streckschwingung. Dabei argumentierten sie, dass, wenn eine Adsorbatresonanz mit der Fermieenergie des Substrates überlappt, das elastische Tunneln unterdrückt werden würde. Es bliebe nur noch der kleinere inelastisch tunnelnde Anteil (Verhältnis von elastisch / inelastisch tunnelnden Elektronen ist etwa 1000:1). Somit würde die Überlagerung der beiden Beiträge insgesamt zu einer Verminderung der Leitfähigkeit führen. Dies könnte auch im vorliegenden Fall zutreffen. Das Spektrum wurde auf einem Molekül in der Nähe einer Stufenkante, also einem Oberflächendefekt, aufgenommen. Die gemessene Energie befindet sich in guter Übereinstimmung mit der Energie der Molekülstreckschwingung in der Nähe von Defekten, wie sie von L. Vattuone et. al.⁶ bei 64meV mittels HREELS gemessen wurde.

Weiterhin kann eine weitere Schwingungsmode von $\pm 4meV$ beobachtet werden. Diese lässt sich mit der Rayleighmode der Oberfläche identifizieren. Loffreda et. al.⁸ untersuchten atomaren Sauerstoff auf Silber-(100)-Oberflächen mit HREELS und berichten von einer Rayleighmode der reinen Oberfläche bei 11,5meV. Diese variiert je nach Bedeckung, bei höherer Bedeckung wird ihre Energie reduziert. Außerdem wird der Energiebetrag aufgrund der Nähe der Stufenkante noch einmal verkleinert. In unserem Fall liegt diese Oberflächenschwingung bei etwa $4meV \pm 2meV$.

6.2 Atomare Spektren

Ergänzend zu den molekularen Schwingungen werden atomare Spektren aufgenommen. Abbildung 6.2(a) zeigt die STM-Aufnahme eines dissoziierten Clusters, erkennbar anhand der abgebildeten Vertiefungen (vgl. Kapitel 3.2.2). Das rote Kreuz markiert die Spitzenposition während der Spektroskopie. Bereits in der Strom-Spannungs-Kurve (Abb. 6.2(b)) sind Änderungen in der Tunnelstromleitfähigkeit sichtbar. In jenen Bereichen bei etwa $\pm 60mV$ wird die Steigung des Tunnelstroms gegenüber der Spannung null oder negativ. Dieses Verhalten wird negative differentielle Leitfähigkeit (engl.: *negative differential resistance* - NDR) genannt. Im Allgemeinen geht man bei der Spektroskopie von Adsorbaten davon aus, dass die Leitfähigkeit proportional zur Zustandsdichte des Adsorbats ist. Da die Zustandsdichte nicht negativ sein kann, erwartet man keine NDR. Dabei wird aber immer angenommen,

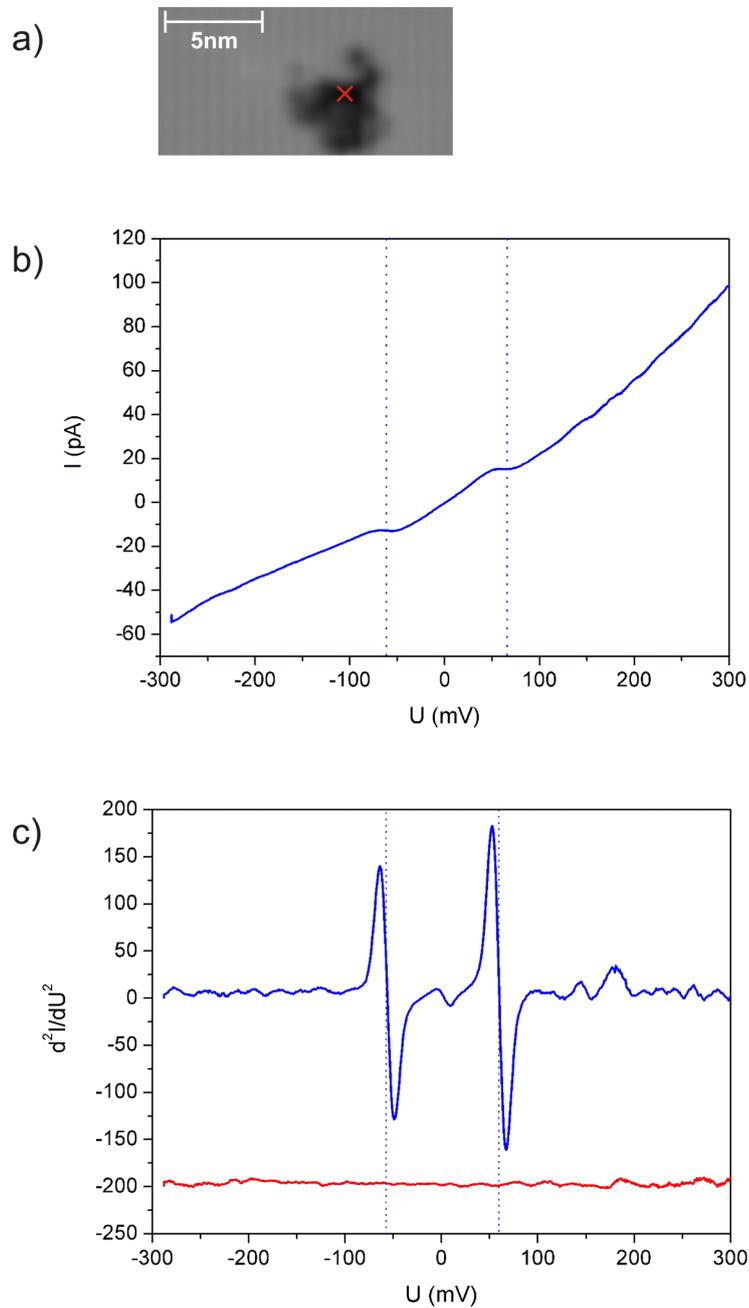


Abbildung 6.2. (a): Das STM-Bild ($I = 8 \text{ pA}$; $U = 1 \text{ V}$) zeigt einen atomaren Cluster auf einer breiten Terrasse. Das rote Kreuz markiert die Position der STM-Spitze während der Spektroskopie. (b): Das Strom-Spannungsdiagramm im Bereich von -300 mV bis 300 mV . (c): Die blaue Kurve stellt das Schwingungsspektrum des Clusters dar. Das Oberflächenspektrum wird durch die rote Kurve gezeigt.

dass die Zustandsdichte der Spitze konstant ist. In einigen vorangegangenen STM-Studien wurde jedoch ebenfalls eine negative Leitfähigkeit beobachtet, beispielsweise bei Adsorbaten auf Bor-dotierten Si-(111)-Oberflächen^{47,48} und Terphenyltiolmoleküle auf Au-(111)-Oberflächen.⁴⁹ Y. Xue et. al.⁴⁹ postulierten, dass in einer realistischen STM-Spitze die Zustandsdichte nicht strukturlos ist. A. L. Yeyati et. al.⁵⁰ führten Rechnungen durch, die besagen, dass sich bei einer sehr scharfen Goldspitze kleine Resonanzzustände an dem Atom am Spitzenende ausbilden können. Theoretische Rechnungen von N. D. Lang⁵¹ sagen aus, dass NDR auftritt, wenn sich bei einem leitenden System die Zustandsdichten auf gleichem Energieniveau befinden. Gewöhnlicherweise befinden sich die Maxima der lokalen Zustandsdichten unterhalb der Fermienergie. Daher wird NDR bei gleichem elektrostatischem Potenzial des äußersten Spitzenatoms und der Spitzenhalterung nur bei positiver Probenspannung beobachtet.⁴⁹ Bei sehr scharfen Spitzen und sehr kleinem Abstand zum Adsorbat kann es jedoch zu einer Verschiebung des elektrostatischen Potenzials zwischen äußerstem Spitzenatom und Halterung kommen, so dass NDR symmetrisch bei positiver und negativer Probenspannung auftritt (vgl. Abb. 6.3). Dabei bleibt jedoch die Frage offen, warum sich das elektrostatische Potenzial innerhalb der Spitze mit der Nähe zum Adsorbat signifikant ändert. Dies konnte in der Arbeit von Y. Xue et. al. nicht geklärt werden. Da NDR in der vorliegenden Diplomarbeit oberhalb eines atomaren Sauerstoffclusters beobachtet werden konnte, scheint die Spitze während der Spektroskopie sehr scharf gewesen zu sein. Der eingestellte Tunnelstrom von 50pA sorgt nicht für einen sehr geringen Abstand. Dieser wird jedoch abhängig von der scheinbaren Höhe der Adsorbate eingestellt. Da in dem gewählten Spannungsbereich atomarer Sauerstoff als Vertiefung abgebildet wird (siehe Abschnitt 3.2.2), war die nötige Nähe der Spitze zum Adsorbat scheinbar ausreichend gegeben, um NDR beobachten zu können.

Die Schwingungen des Clusters liegen bei $(-57 \pm 4) \text{ meV}$ und $(+60 \pm 4) \text{ meV}$. Diese Energien sind im Rahmen der Messgenauigkeit symmetrisch zum Nullpunkt. D. Loffreda⁸ untersuchten mit HREELS ebenfalls atomaren Sauerstoff auf Silber-(100)-Oberflächen und beobachteten zwei Schwingung, bei 59meV und bei 69meV, welche sie als frustrierte Translationen identifizierten. Betrachtet man die zweite Ableitung des Tunnelstromes nach der Zeit (Abb. 6.2(c)), sieht man, wie auch im Molekülspektrum, die Rayleighmode der Oberfläche bei $(-6 \pm 4, 3) \text{ meV}$ und $(9 \pm 4, 1) \text{ meV}$.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass Schwingungen der Sauerstoffmoleküle und -atome mit dem STM gemessen werden können. Beim Molekül wurde die Streckschwingung der beiden Sauerstoffatome gegeneinander gemessen, diese liegt in der Nähe von Oberflächendefekten bei etwa 53meV. Im Falle des atomaren Sau-

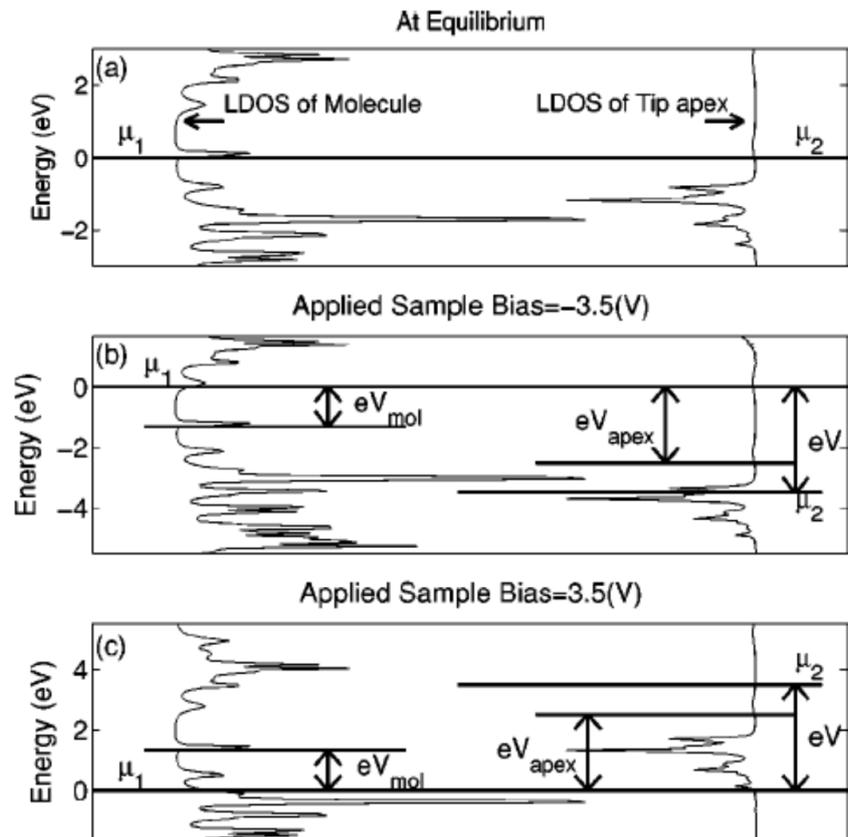


Abbildung 6.3. Schematische Skizze der Zustandsdichten des Adsorbates und der Spitzenhalterung. Es bezeichnen μ_1 das elektrochemische Potential des Adsorbates und μ_2 jenes der Spitze inklusive des Spitzentoms. Der Potentialunterschied zwischen Spitzenhalterung und Spitzentom wird durch eV und eV_{apex} beschrieben. (a) Molekül und Spitzenhalterung im Gleichgewicht, (b) bei negativer Probenspannung, (c) bei positiver Probenspannung. (Entnommen aus.⁴⁹)

erstoffs wurde eine Schwingung bei etwa 60meV gemessen. Hierbei scheint es sich um eine frustrierte Translation zu halten, da zwei Moden der frustrierten Translation in einem ähnlichen Energiebereich liegen. Die aufgenommenen Spektren lassen sich jedoch nicht zur Unterscheidung von molekularem und atomarem Sauerstoff nutzen, da unterschiedliche Schwingungsmoden spektroskopiert wurden.

Als Ausblick für zukünftige spektroskopische Messungen kann die Möglichkeit genannt werden, den Energiebereich zwischen 25meV und 45meV mit hoher Auflösung zu untersuchen. Die Adsorbat-Substrat-Schwingung für ein Sauerstoffatom liegt bei 39meV,⁸ für das Molekül bei 30meV.⁶ Dieser Energieunterschied von fast 10meV sollte mit dem STM gut auflösbar sein und somit die Unterscheidung zwischen atomarem und molekularem Sauerstoff anhand der Schwingungsspektren ermöglichen.

KAPITEL 7

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Dissoziation von Sauerstoff auf der Silber-(100)-Oberfläche durch Elektroneninjektion sowie thermische Aktivierung untersucht und verglichen.

In Kapitel 4 wurde mit Hilfe der elektroneninduzierten Manipulation die Rotation molekularer Cluster und die Diffusion von Atomen und Molekülen demonstriert. Diese Umordnungsprozesse wurden benutzt, um Cluster planar auf der Oberfläche anzuordnen. Neben den Umordnungsprozessen lässt sich der molekulare Sauerstoff durch Elektroneninjektion auch dissoziieren. Dabei fällt ein charakteristischer Strom-Zeit-Verlauf auf. In den meisten Fällen gibt es nach einigen Millisekunden einen sprunghaften Anstieg des Tunnelstroms auf ein vorübergehendes Plateau, bis der Strom wieder stark abfällt. Nach dem Abbruch einiger Manipulationen in genau diesem Bereich zeigen die aufgenommenen STM-Bilder keine dissoziierten Atome. Daher ist die Annahme plausibel, dass die Dissoziationen am Ende dieses Abfalles stattfinden. Es werden zwei mögliche Erklärungen für diesen zwischenzeitlichen Stromanstieg diskutiert. Eine Möglichkeit ist das Aufrichten des planar auf der Oberfläche liegenden Moleküls in eine senkrechte Orientierung als metastabiler Zustand während der Manipulation. Dabei verkürzt sich der Abstand zwischen STM-Spitze und Molekül und der Tunnelstrom steigt. Eine andere mögliche Erklärung ist der Wechsel des Adsorptionsplatzes. Ein Wechsel des Adsorptionsplatzes während der Manipulation würde ebenfalls in einen veränderten Tunnelstrom resultieren.

Als mögliche dissoziationsinduzierende Prozesse wurden die Schwingungsanregung und die Elektronenanlagerung vorgestellt. Wegen der Schwellenenergie von 3,3eV und aufgrund einer Vergleichsmessung bei negativen Manipulationsspannungen gilt die Elektronenanlagerung als wahrscheinlichster Prozess.

Die Abstandsverteilung zwischen den dissoziierten Paaren ist exponentiell verteilt und zeigt ein Maximum bei 1nm. Misst man jedoch den Abstand zwischen Anregungspunkt und dissoziiertem Atom, zeigt die Abstandsverteilung Maxima bei 1nm und 2nm. Ein Vergleich mit den experimentellen Daten von S. Schintke et. al. der dissoziativen Adsorption auf der Silber-(100)-Oberfläche⁷ zeigt, dass sich die von ihr gemessenen Abstände mit den hier gemessenen identifizieren lassen. Aufgrund der

Wahl der Messpunkte vom Anregungspunkt bis zum Liegeplatz des einzelnen dissoziierten Atoms erhält man nur die halben Distanzen. In dem Artikel von S. Schinke et. al. werden drei mögliche Reaktionspfade des Moleküls vom Auftreffen auf der Oberfläche bis zum Adsorptionsplatz aufgezeigt. Bei der elektroneninduzierten Dissoziation werden diese drei Pfade ebenfalls beobachtet. Daher hängt der Grund für die Abstandsverteilung nicht vom Dissoziationsprozess ab, sondern von der Oberfläche.

Kapitel 5 beschreibt die thermisch induzierte Dissoziation. Bei der Probenpräparation wurde Sauerstoff im Temperaturbereich von 100K bis 110K molekular aufgebracht. Danach wurde die Probe in 10K Schritten geheizt und zwischenzeitlich im STM untersucht. Die Bilder zeigen, dass ein kleiner Teil der Moleküle bei 130K dissoziiert. Der übrige Teil dissoziiert nicht, bis er bei 160K desorbiert. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Moleküle in unterschiedlichen Adsorptionsplätzen adsorbiert sind. F. Bartolucci et. al.⁴ stellten diesbezüglich fest, dass die thermisch induzierte Dissoziation auf der Silber-(110)-Oberfläche nur aus einem Adsorptionsplatz möglich ist. Dies scheint auch der Fall für die Silber-(100)-Oberfläche zu sein. Dabei bleibt es offen, ob die Präferenz eines Adsorptionsplatzes von der Bedeckung⁶ oder von der Adsorptionstemperatur⁴ abhängt.

Kapitel 6 beschreibt als eine Möglichkeit zur Unterscheidung von atomaren und molekularem Sauerstoff die Schwingungsdetektion von Sauerstoffmolekülen und -atomen. Es konnte die Streckschwingung innerhalb eines Moleküls an einer Stufenkante mit etwa 53meV gemessen werden. Das Strom-Spannungs-Diagramm der Spektroskopie auf einem atomaren Cluster zeigt Bereiche mit negativem differentielltem Widerstand (kurz:NDR). Für diesen Effekt wurde eine Erklärung vorgestellt, die die Zustandsdichten in der STM-Spitze, die ansonsten als konstant angenommen wird, berücksichtigt und den NDR erklärt. In der Nähe von 60meV wurden atomare Schwingungen gemessen. In diesem Bereich liegen zwei frustrierte Translationschwingungen. Es konnte aber keine abschließende Zuordnung gefunden werden.

Als Ausblick und Anregung für zukünftige Experimente soll die Möglichkeit genannt werden, molekularen Sauerstoff bei verschiedenen Spannungen zu dissoziieren, um zu untersuchen, ob die Abstandsverteilung von der Spannung abhängt. Um diesen Vorgang mit der thermisch induzierten Dissoziation zu vergleichen, sollte der molekulare Sauerstoff mit Parametern auf der Probe deponiert werden, die hauptsächlich die Adsorption in dem Brückenplatz sicherstellen, da dieser die thermische Dissoziation zulässt. Ferner kann untersucht werden, ob die Bevorzugung von ei-

nem der beiden wahrscheinlichen Adsorptionsplätze von der Adsorptionstemperatur oder der Bedeckung abhängt. Es gibt daher sicherlich noch einige interessante Fragestellungen bei der Dissoziation von Sauerstoff auf Silber-(100)-Oberflächen.

Literaturverzeichnis

- [1] P. Brix und G. Herzberg, *Journal of Chemical Physics* **21**, 2240 (1953).
- [2] F. Tielens, J. Andres, T.-D. Chau, T. Visart de Bocarme, N. Kruse und P. Geerlings, *Chem. Phys. Lett.* **421**, 433 (2006).
- [3] R. Franchy, F. Bartolucci, F. Buatier de Mongeot, F. Cemic, M. Rocca, U. Valbusa, L. Vattuone, S. Lacombe, K. Jacobi, K. B. K. Tang, R. Palmer, J. Villette, D. Teillet-Billy und J. P. Gauyacq, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, R53 (2000).
- [4] F. Bartolucci, R. Franchy, J. C. Barnard und R. Palmer, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5224 (1998).
- [5] F. Bartolucci, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 1997.
- [6] L. Vattuone, P. Gambardella, M. Rocca und U. Valbusa, *Surf. Sci.* **377-379**, 671 (1997).
- [7] S. Schintke, S. Messerli, K. Morgenstern, J. Nieminen und W.-D. Schneider, *J. Chem. Phys.* **114**, 4206 (2001).
- [8] D. Loffreda, *Surf. Sci.* **530**, 26 (2003).
- [9] S.-W. Hla und K.-H. Rieder, *Superlattices and microstructures* **31**, 63 (2002).
- [10] R. Young, J. Ward und F. Scire, *Rev. Sci. Instrum.* **43**, 999 (1972).
- [11] H. Binnig, G.; Rohrer, *Rev. Mod. Phys.* **59**, 615 (1987).
- [12] G. Meyer, *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 2960 (1996).
- [13] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 57 (1961).
- [14] J. Tersoff und D. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1998 (1983).
- [15] J. Tersoff und D. Hamann, *Phys. Rev. B* **31**, 805 (1985).
- [16] P. Sautet und C. Joachim, *Phys. Rev. B* **38**, 12238 (1988).
- [17] P. Sautet und C. Joachim, *Chem. Phys. Lett.* **185**, 23 (1991).
- [18] W. Hofer, *Prog. Surf. Sci.* **71**, 147 (2003).
- [19] T. Todorov, G. Briggs und A. Sutton, *J. Chem.: Condens. Matter* **5**, 2389 (1993).
- [20] J. Pendry, A. Prêtre und B. Krutzen, *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 4313 (1991).
- [21] J. Nieminen, E. Niemi und K.-H. Rieder, *Surf. Sci. Lett.* **552**, 47 (2004).
- [22] E. Niemi und J. Nieminen, *Chem. Phys. Lett.* **397**, 200 (2004).
- [23] J. Pascual, N. Lorente, Z. Song, H. Conrad und H.-P. Rust, *Nature* **423**, 525 (2003).

- [24] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho, S. Gao, M. Persson und B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4410 (1997).
- [25] B. Stipe, M. Rezaei und W. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1263 (1998).
- [26] X. Qui, G. Nazin und W. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 196806 (2004).
- [27] K.-H. Rieder, G. Meyer, S.-W. Hla, F. Moresco, K. Braun, K. Morgenstern, J. Repp, S. Foelsch und L. Bartels, *Phil. Trans. R. Soc., Lond. A* **362**, 1207 (2004).
- [28] H. Gawronski, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, Fachbereich Physik, 2003.
- [29] M. Mehlhorn, Dissertation, Freie Universität Berlin, 2005.
- [30] J. Ibe, J. P.P. Bey, S. Brandow, R. Brizzolara, N. Burnham, D. DiLella, K. Lee, C. Marrian und R. Colton, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 3570 (1990).
- [31] S. Rojluechai, S. Chavadej, J. W. Schwank und V. Meeyoo, *Catalysis Communications* **8**, 57 (2007).
- [32] A. Kokalj, P. Gava, S. de Gironcoli und S. Baroni, *Journal of Catalysis* **254**, 304 (2008).
- [33] L. Vattuone, M. Rocca, P. Restelli, M. Pupo, C. Boragno und U. Valbusa, *Phys. Rev. B* **49**, 5113 (1994).
- [34] F. Buatier de Mongeot, U. Valbusa und M. Rocca, *Surf. Sci.* **363**, 68 (1996).
- [35] S. Schintke, Dissertation, Universite de Lausanne, 2001.
- [36] J. Nieminen und S. Paavilainen, *Phys. Rev. B* **60**, 2921 (1999).
- [37] S. P. Mehandru und A. B. Anderson, *Surf. Sci.* **216**, 105 (1989).
- [38] J. Hahn und W. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 166102 (2001).
- [39] J. Harris und B. Kasemo, *Surf. Sci.* **105**, 281 (1981).
- [40] H. Gawronski, M. Mehlhorn und K. Morgenstern, *Science* **319**, 930 (2008).
- [41] W. Ho, *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 216 .
- [42] B. C. Stipe, M. A. Rezaei und W. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1724 (1999).
- [43] L. Lauhorn und W. Ho, *Phys. Rev. B* **60**, R8528 (1999).
- [44] B. N. J. Persson, *Phys. Scr.* **38**, 282 (1988).
- [45] B. Persson und A. Baratoff, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 339 (1987).
- [46] J. Hahn und W. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1914 (2000).
- [47] I.-W. Lyo und P. Avouris, *Science* **245**, 1369 (1989).
- [48] P. Bedrossian, D. M. Chen, K. Mortensen und J. A. Golovchenko, *Nature* **342**, 258 (1989).
- [49] Y. Xue, S. Datta, S. Hong, R. Reifenberger, J. I. Henderson und C. P. Kubiak, *Phys. Rev. B* **59**, R7852 (1999).
- [50] A. L. Yeyati, A. Martin-Rodero und F. Flores, *Phys. Rev. B* **56**, 10369 (1997).
- [51] A. D. Lang, *Phys. Rev. B* **55**, 9364 (1997).

Danksagung

Ich möchte mich bei Frau Prof. Dr. Morgenstern für die Möglichkeit bedanken, in ihrer Gruppe die Diplomarbeit schreiben zu können, sowie für die umfangreiche Betreuung während dieser Zeit. Bei Dr. Michael Mehlhorn möchte ich mich für die ausführliche Einführung in die Laborarbeit und für die sehr intensive Betreuung während der ersten Hälfte meiner Diplomarbeit bedanken. Für die Betreuung in der zweiten Hälfte meiner Diplomandenzeit, Hilfen während meiner Messungen und zahlreichen Anregungen während der Schreibphase danke ich herzlich Dr. Heiko Gawronski. Viele Fragen wurden von Dipl.-Phys. Jörg Henzl und Dipl.-Phys. Fatih Kalkan beantwortet. Vielen Dank dafür. Den weiteren Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Dipl.-Phys. Christopher Zaum, Ali Safiei und Dr. Xin Ge danke ich für hilfreiche Diskussionen und für ein nettes und freundliches Arbeitsklima.

Neben den wissenschaftlichen Aspekten waren auch einige andere Dinge essentiell. Einen großen Beitrag zur Finanzierung meines Studiums leisteten die Pächter und Mitarbeiter des Aralcenters Geppert. Ich danke ihnen herzlich, daß ich jedesmal wieder eingestellt worden bin, wenn mein Geld knapp wurde, und für das Ermöglichen von unkonventionellen studienermöglichenden Arbeitszeiten. Bei Herrn Dipl.-Musiklehrer Geza Gal bedanke ich mich für die Vermittlung einiger gutbezahlter Gigs. Sandra und Malcolm Einhellinger danke ich für viele kurzfristige Übernachtungsmöglichkeiten, wenn es doch einmal später wurde.

Meinen Eltern gilt mein Dank für ein liebevolles Elternhaus und die Finanzierung meiner musikalischen Aktivitäten. Vielen Dank an meine Geschwister Dr. Nadine Sprodowski, Tobias Sprodowski (dem Pc-Flüsterer) und Meikel Brozeit für viele kleine Dinge.

Selbständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Diplomarbeit selbstständig angefertigt und keine anderen als die aufgeführten Hilfsmittel verwendet zu haben.